



**HAL**  
open science

# ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DE SOLUTIONS DE SUCRE CONFINEES

Gérald Lelong

► **To cite this version:**

Gérald Lelong. ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DE SOLUTIONS DE SUCRE CONFINEES. Matériaux. Université d'Orléans, 2007. Français. NNT : . tel-00160391

**HAL Id: tel-00160391**

**<https://theses.hal.science/tel-00160391>**

Submitted on 5 Jul 2007

**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.



UNIVERSITE D'ORLEANS



# THESE

Présentée à

**L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

*Discipline : Physique et physico-chimie de la matière et des matériaux*

Par

***Gérald LELONG***

## **ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DE SOLUTIONS DE SUCRE CONFINEES**

Soutenue le 02 Février 2007, devant le jury composé de :

- |  |                           |
|--|---------------------------|
| - <b>M. Clément Sanchez</b> , Directeur de Recherche – LCMC Jussieu    | <i>Président</i>          |
| - <b>M. Attilio Cesàro</b> , Professeur – Université de Trieste        | <i>Rapporteur</i>         |
| - <b>M. José Teixeira</b> , Directeur de Recherche – LLB – CEA Saclay  | <i>Rapporteur</i>         |
| - <b>M. John W. Brady</b> , Professeur – Université de Cornell         | <i>Examineur</i>          |
| - <b>M. David L. Price</b> , Directeur de Recherche – CRMHT Orléans    | <i>Examineur</i>          |
| - <b>M. Thomas Zemb</b> , Professeur – INSTN – CEA Saclay              | <i>Examineur</i>          |
| - <b>Mme Marie-Louise Saboungi</b> , Professeur – Université d'Orléans | <i>Directeur de thèse</i> |

*Cette thèse a été réalisée avec le concours du Conseil Régional du Centre*



# Remerciements

---

Avant toute chose, j'aimerais remercier très chaleureusement les membres de mon jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail : **Monsieur Clément Sanchez**, directeur de recherche au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée, pour avoir accepté de présider ce jury ; **Messieurs Attilio Césaró et José Teixeira**, respectivement professeur à l'Université de Trieste et directeur de recherche au Laboratoire Léon Brillouin, en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse ; **Monsieur John W. Brady**, professeur à l'Université de Cornell, **Monsieur David L. Price**, directeur de recherche au Centre de Recherche sur les Matériaux à Haute Température et **Monsieur Thomas Zemb**, professeur à l'Institut National des Sciences et Techniques Nucléaires pour leurs questions pertinentes.

J'aimerais adresser ici mes plus sincères et chaleureux remerciements à ma directrice de thèse, **Marie-Louise Saboungi**, qui a su, par sa très grande disponibilité et les nombreuses discussions autour d'un thé ou ailleurs, m'inculquer l'envie et la manière de mener des travaux de recherche. Je souhaiterais également associer à ces remerciements David L. Price, qui a toujours été présent et disponible durant ces 3 années. Merci à vous deux...

Cette thèse n'aurait certainement pas vu le jour sans le soutien et les nombreux conseils avisés de Mona Tréguer-Delapierre et de Thierry Cardinal, que je remercie encore.

*Je remercie également toutes les personnes que j'ai eu la chance de croiser ici ou là et avec qui j'ai eu le plaisir d'apprendre et de collaborer. Je pense notamment à André Douy, Dominique Massiot, et Valérie Montouillout du CRMHT ; Astrid Brandt et Heloisa N. Bordallo du HMI ; Miguel A. Gonzales, Isabelle Grillo, Claudia Mondelli, Marie Plazanet, et Daniella Russo de l'ILL ; Spencer W. Howells et Felix Fernandez-Alonso d'ISIS ; José Teixeira et Jean-Marc Zanotti du LLB ; Theodore Steriotis et Georgia Charalambopoulou de Demokritos ; Arnaud Desmedt du LPCM ; Adrien Lerbret du LSPES ; Craig Brown, John Copley, Vicky Garcia-Sakai, Eugene Mamontov, Inma Peral, Steve Kline, et Lionel Porcar du NCNR. Merci à vous tous.*

*Et puis il y a toutes celles et ceux que j'ai côtoyés au quotidien durant ces trois années, et qui ont contribué à ce travail. Pour leur soutien, leurs conseils et leur bonne humeur, j'aimerais adresser ma plus grande sympathie et mes remerciements à Sanjib Bhattacharyya, Thomas Cacciaguerra, Fabienne Méducin, Christiane Pipeau, Jean-Paul Salvetat et Fabienne Warmont.*

*Mais, je n'en oublie pas pour autant mes amis et collègues post-doc et doctorants du CRMD sans qui ces trois années n'auraient pas été ce qu'elles sont. C'est donc avec nostalgie que je salue et remercie chaleureusement Hinda, Julien, Kevin, Nathalie, Romain et Vincent pour leur bonne humeur communicative et leur culture hétéroclite. Merci donc pour ces soirées endiablées et inoubliables. Merci également à nos dignes prédécesseurs Alex, Conchi, Jérôme, Philippe, Yannick, mais également à la relève prometteuse que sont Haytham, Irena, José, Mathieu, Mathieu, Serigne, Tri et Yasin, sans oublier Nani, Nicole, Roland, Samuel et Xavier, et mes amis de toujours Fabrice, Florent, Marine, Marion, Pascal, et Stéphane.*

*Et puis enfin, j'aimerais remercier du plus profond de mon cœur mes parents et mon frère sans qui rien de tout cela n'aurait été possible. Merci.*





# *Table des matières*





**INTRODUCTION** - 13 -

**CHAPITRE 1**

<b>1.1. LA BIOPROTECTION: LE PHENOMENE D'ANHYDROBIOSE</b>	<b>- 17 -</b>
<b>1.2. LES SUCRES OU HYDRATES DE CARBONE</b>	<b>- 18 -</b>
1.2.1. Les monosaccharides	- 18 -
1.2.1.1. Stéréochimie : le système D/L	- 19 -
1.2.1.2. Cyclisation et nomenclature $\alpha/\beta$	- 19 -
1.2.1.3. Le glucose et le fructose	- 20 -
1.2.2. Les oligo- et poly-saccharides	- 20 -
<b>1.3. INTERACTIONS SOLUTE – EAU</b>	<b>- 21 -</b>
1.3.1. L'eau et son réseau tétraédrique	- 22 -
1.3.2. Effet des solutés sur la structure de l'eau	- 23 -
<b>1.4. LE ROLE DES SUCRES DANS LES PHENOMENES BIOPROTECTEURS</b>	<b>- 24 -</b>
1.4.1. Cas d'une déshydratation modérée	- 24 -
1.4.1.1. L'effet destructurant	- 24 -
1.4.1.2. L'exclusion préférentielle	- 27 -
1.4.2. Cas d'une déshydratation sévère	- 28 -
1.4.2.1. Substitution de l'eau d'hydratation	- 29 -
1.4.2.2. Vitriification	- 30 -
<b>1.5. DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES SUCRES EN SOLUTION AQUEUSE</b>	<b>- 30 -</b>
1.5.1. Dynamique d'un disaccharide: l' $\alpha,\alpha$ -tréhalose	- 31 -
1.5.2. Dynamique de deux monosaccharides: le D-glucose et le D-fructose	- 32 -
<b>1.6. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 1</b>	<b>- 32 -</b>

**CHAPITRE 2**

<b>2.1. LES NEUTRONS ET LA DIFFUSION NEUTRONIQUE</b>	<b>- 35 -</b>
2.1.1. Le neutron et les interactions rayonnement-matière	- 35 -
2.1.2. Principe de la diffusion neutronique	- 37 -

2.1.3. Diffusion cohérente et incohérente _____	- 38 -
2.1.4. L'étude de la dynamique moléculaire par diffusion quasi-élastique _____	- 40 -
<b>2.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE DE SUCRES EN SOLUTION AQUEUSE _____</b>	<b>- 41 -</b>
2.2.1. Dynamique moléculaire du D-glucose _____	- 42 -
2.2.1.1. Préparation des solutions de D-glucose / échange isotopique _____	- 42 -
2.2.1.2. Conditions expérimentales _____	- 43 -
2.2.1.3. Traitement des données expérimentales _____	- 44 -
2.2.1.3.1. Normalisation au moniteur _____	- 45 -
2.2.1.3.2. Soustraction de la cellule vide _____	- 45 -
2.2.1.3.3. Normalisation au vanadium _____	- 46 -
2.2.1.3.4. Regroupement _____	- 46 -
2.2.1.4. Modélisation des spectres _____	- 47 -
2.2.1.5. Résultats _____	- 51 -
2.2.1.5.1. DCS _____	- 51 -
2.2.1.5.2. HFBS _____	- 55 -
2.2.1.6. Discussion _____	- 57 -
2.2.1.6.1. Dynamique translationnelle _____	- 57 -
2.2.1.6.2. Dynamique rotationnelle _____	- 60 -
2.2.1.7. Conclusion _____	- 61 -
2.2.2. Dynamique moléculaire du D-fructose _____	- 61 -
2.2.2.1. Préparation des solutions de D-fructose / échange isotopique _____	- 61 -
2.2.2.2. Conditions expérimentales _____	- 62 -
2.2.2.3. Résultats _____	- 62 -
2.2.2.4. Discussion _____	- 63 -
2.2.2.5. Conclusion _____	- 69 -
2.2.3. Comparatif D-glucose / D-fructose _____	- 69 -
<b>2.3. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 2 _____</b>	<b>- 70 -</b>

## **CHAPITRE 3**

<b>3.1. CHOIX DE LA MATRICE DE CONFINEMENT</b>	<b>- 75 -</b>
<b>3.2. TAILLE DU CONFINEMENT</b>	<b>- 76 -</b>
<b>3.3. SYNTHÈSE DE GELS DE SILICE AQUEUX (HYDROGELS)</b>	<b>- 77 -</b>
3.3.1. Principes généraux	- 77 -
3.3.2. Synthèse des hydrogels en présence de monosaccharides	- 79 -
3.3.3. Caractérisation Raman	- 81 -
<b>3.4. ETUDE STRUCTURALE PRELIMINAIRE DES GELS DE SILICE AQUEUX CONTENANT DU D-GLUCOSE PAR DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES</b>	<b>- 84 -</b>
3.4.1. Le formalisme de la diffusion aux petits angles	- 84 -
3.4.2. Interprétation qualitative des différents domaines de Q	- 86 -
3.4.3. Paramètres expérimentaux	- 89 -
3.4.4. Résultats et discussion	- 89 -
<b>3.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 3</b>	<b>- 93 -</b>

## **CHAPITRE 4**

<b>4.1. ETUDE STRUCTURALE PAR LA METHODE DE VARIATION DE CONTRASTE</b>	<b>- 97 -</b>
4.1.1. Principe de la méthode	- 97 -
4.1.2. Paramètres expérimentaux	- 99 -
4.1.3. Mesures préliminaires pour la détermination des différents contrastes	- 99 -
4.1.3.1. Détermination du point de contraste moyen nul du gel de silice	- 99 -
4.1.3.2. Calcul des différentes fractions volumiques	- 101 -
4.1.4. Résultats et discussion	- 102 -
4.1.5. Conclusions	- 103 -
<b>4.2. EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES GELS EN FONCTION DU TAUX D'HYDRATATION – EFFET PROTECTEUR DES SUCRES</b>	<b>- 103 -</b>
4.2.1. Description du montage	- 103 -
4.2.2. Préparation des échantillons	- 104 -
4.2.3. Conditions expérimentales	- 104 -

4.2.4. Résultats	- 105 -
4.2.4.1. Avant déshydratation	- 105 -
4.2.4.2. Après déshydratation	- 107 -
4.2.5. Remarques générales	- 111 -
<b>4.3. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 4</b>	<b>- 111 -</b>

## **CHAPITRE 5**

<b>5.1. DYNAMIQUE DU D-GLUCOSE DANS LES GELS DE SILICE</b>	<b>- 115 -</b>
5.1.1. Conditions expérimentales	- 115 -
5.1.2. Traitement des données	- 115 -
5.1.3. Résultats	- 117 -
5.1.3.1. DCS	- 117 -
5.1.3.2. HFBS	- 119 -
5.1.4. Discussion	- 121 -
5.1.4.1. Dynamique translationnelle	- 121 -
5.1.4.2. Dynamique rotationnelle	- 122 -
5.1.5. Conclusion partielle sur la dynamique du D-glucose sous confinement	- 122 -
<b>5.2. DYNAMIQUE DU TREHALOSE DANS LES GELS DE SILICE</b>	<b>- 122 -</b>
5.2.1. Conditions expérimentales	- 123 -
5.2.2. Traitement des données	- 123 -
5.2.3. Mesures	- 124 -
5.2.4. Résultats et discussions	- 126 -
5.2.5. Conclusion partielle pour la dynamique du tréhalose confiné	- 128 -
<b>5.3. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 5</b>	<b>- 128 -</b>

## **CHAPITRE 6**

<b>6.1. ETAT DE L'ART</b>	<b>- 133 -</b>
6.1.1. Historique	- 133 -
6.1.2. La famille M41S	- 134 -

6.1.3. Principes de la synthèse	- 134 -
6.1.4. Mécanismes de formation	- 135 -
6.1.4.1. <i>Liquid crystal templating</i>	- 135 -
6.1.4.2. <i>Auto-assemblage</i>	- 136 -
6.1.4.3. <i>Auto-assemblage coopératif</i>	- 136 -
<b>6.2. SPHERES MESOPOREUSES</b>	<b>- 137 -</b>
6.2.1. Synthèse	- 138 -
6.2.2. Caractérisations	- 139 -
6.2.2.1. <i>Microscopie électronique en transmission</i>	- 139 -
6.2.2.2. <i>Microscopie électronique à balayage</i>	- 142 -
6.2.2.3. <i>Diffraction des rayons X</i>	- 142 -
6.2.2.4. <i>Diffusion des neutrons aux petits angles</i>	- 143 -
6.2.2.5. <i>Adsorption / désorption de N<sub>2</sub> (BET)</i>	- 147 -
6.2.2.6. <i>Accessibilité des solutions aqueuses</i>	- 150 -
<b>6.3. DISCUSSION SUR LE MECANISME DE FORMATION</b>	<b>- 151 -</b>
<b>6.4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 6</b>	<b>- 152 -</b>
 <b>CHAPITRE 7</b>	
<b>7.1. REMPLISSAGE DES PORES</b>	<b>- 157 -</b>
<b>7.2. MESURES ELASTIQUES</b>	<b>- 158 -</b>
7.2.1. Confinement de solutions d' $\alpha$ - $\alpha$ tréhalose	- 158 -
7.2.2. Confinement de solutions de D-glucose	- 163 -
7.2.3. Conclusion	- 167 -
<b>7.3. RESULTATS PRELIMINAIRES DE DYNAMIQUE</b>	<b>- 167 -</b>
<b>7.4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 7</b>	<b>- 169 -</b>
 <b>CONCLUSION</b>	 <b>- 171 -</b>
 <i>ANNEXE : LES SPECTROMETRES</i>	 <i>- 175 -</i>
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	<i>- 181 -</i>



# *Introduction*

---

## *Le sucre, un nom bien familier...*

Connu dès la plus haute Antiquité, le « roseau sucré », originaire de Papouasie, fournit une substance blanchâtre d'un goût suave et doux à l'origine du sucre.\* Considéré alors comme *un miel produit sans le secours des abeilles*, le sucre était utilisé en tant qu'épice mais également comme médicament puisqu'on lui reconnaissait une origine divine et de nombreuses vertus thérapeutiques...

Même si ces *vertus* ont longtemps été surestimées, il n'en reste pas moins que les sucres, en raison de leur très forte abondance dans les organismes vivants, forment une classe de molécules biologiques tout à fait particulière. Le fructose, la chitine, la cellulose, l'amidon, le lactose, le glucose, le saccharose, le ribose, ..., toutes ces molécules familières font partie de la très grande famille des sucres, et sont les constituants de coenzymes, d'antibiotiques, de cartilages, de parois cellulaires, du sang et même du matériel génétique ! Ils interviennent également dans de nombreux processus biologiques comme le stockage énergétique, la reconnaissance moléculaire, ou encore dans les phénomènes de biopréservation des tissus ...

Cette propriété de protection des structures biologiques (cellules, protéines, tissus, ...) soumises à des conditions de froid ou de chaud extrêmes est d'un intérêt grandissant dans une problématique de conservation des organes, des greffons ou des vaccins en médecine d'une part, ou encore pour l'amélioration des procédés de stockage par cryogénie ou par lyophilisation dans l'industrie agroalimentaire d'autre part.

---

\* *C'est en Inde, que le terme sanskrit « sarkara » qui signifie sable a donné naissance au mot sucre utilisé aujourd'hui dans toutes les langues indo-européennes.*



Mais la stabilité des édifices biologiques est très dépendante des conditions environnementales comme le pH, la température, le taux d'hydratation... ; et la congélation ou la déshydratation, par exemple, causent des dommages irréversibles voire fatals aux cellules. La présence de certains solutés compatibles, comme le tréhalose ou le sucrose, dans les liquides cellulaires permet de stabiliser les membranes en conservant l'espace intermembranaire en l'état, mais également en évitant la formation de glace intracellulaire. Les mécanismes moléculaires à l'origine de ces phénomènes de bioprotection sont encore assez débattus et différentes théories ont vu le jour selon le niveau de déshydratation cellulaire considéré : l'effet déstructurant des sucres, l'effet d'exclusion préférentielle, la substitution de l'eau d'hydratation, et la vitrification. Mais toutes ces hypothèses, prises individuellement, ne permettent pas d'expliquer de manière satisfaisante les processus mis en jeu sur une grande gamme de température et/ou de concentration. Néanmoins, derrière toutes ces théories, basées sur les propriétés exceptionnelles de l'eau et du sucre, se cachent des problèmes d'interaction entre les molécules d'eau et de sucre, et donc de dynamique moléculaire... (*Chapitre 1*)

Les systèmes biologiques en question sont assez complexes et il est absolument nécessaire d'étudier des modèles simplifiés. Des mélanges binaires eau/sucre sont donc une première étape et l'étude de la dynamique des molécules de solvant et des molécules de soluté en fonction de la concentration et/ou de la température sera une aide précieuse à la compréhension des processus de bases. (*Chapitre 2*) Pour ce faire, des systèmes eau/monosaccharide seront étudiés et comparés afin d'apprécier les effets de la concentration, mais également de la stéréochimie, sur la dynamique du solvant et du soluté. Mais toutes ces études présentent un point faible non négligeable: aucune ne prend en considération les échelles des structures cellulaires. D'une manière générale, les échelles en question, bien que variables d'une cellule à l'autre, se rapprochent plus volontiers de la dizaine de nanomètre que du monde macroscopique... Et à la vue de tous les changements de propriétés engendrés par la réduction de taille, ces systèmes binaires gagneront à être étudiés dans des environnements restreints stériquement. Parmi la très grande variété de matrices hôtes, les gels de silice aqueux ont été sélectionnés pour confiner des solutions de sucre à des concentrations données. (*Chapitre 3*) Une étude approfondie de la structure de ces gels en fonction du taux d'hydratation sera réalisée par diffusion des neutrons aux petits angles, et le pouvoir bioprotecteur des sucres sera testé. (*Chapitre 4*) L'étude de la dynamique d'un mono- et d'un disaccharide placés sous confinement dans ces hydrogels sera également entreprise et l'effet de la taille des molécules sur la dynamique translationnelle discutée. (*Chapitre 5*) Afin de regarder les effets de l'architecture des pores sur la dynamique, des silices mésostructurées de type MCM-41 ont été spécialement développées afin de répondre au mieux aux impératifs de concentration liés au confinement des solutions de sucre. Une caractérisation structurale complète a été menée sur cette matrice mésoporeuse. (*Chapitre 6*) Enfin, les variations thermodynamiques liées au confinement et la dynamique des molécules de sucre confinées dans ces silices ordonnées seront étudiées. (*Chapitre 7*)

# *Chapitre 1*

## *ÉTAT DE L'ART*

---

<i>1.1. La bioprotection: Le phénomène d'anhydrobiose</i> .....	<i>17</i>
<i>1.2. Les sucres ou hydrates de carbone</i> .....	<i>18</i>
<i>1.3. Interactions soluté-eau</i> .....	<i>21</i>
<i>1.4. Le rôle des sucres dans les phénomènes bioprotecteurs</i> .....	<i>24</i>
<i>1.5. Dynamique moléculaire des sucres en solution aqueuse</i> .....	<i>30</i>
<i>1.6. Conclusion générale du chapitre 1</i> .....	<i>32</i>



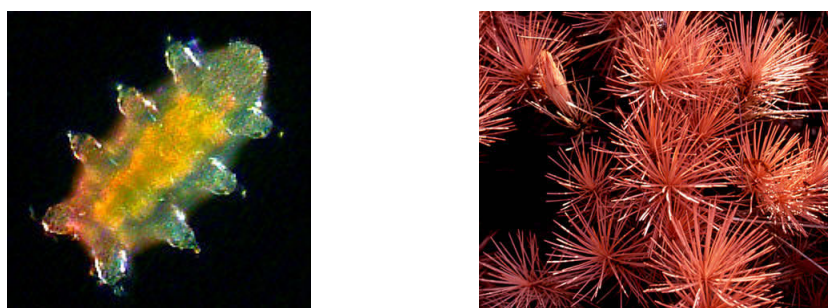
# CHAPITRE 1

---

## ETAT DE L'ART

### 1.1. LA BIOPROTECTION: LE PHENOMENE D'ANHYDROBIOSE

Une variété particulière de plantes appelée *Selaginella lepidophylla* ou plus communément dénommée « *Rose de Jéricho* » est extraordinairement résistante à la sécheresse. Ces plantes florifères apparaissent comme mortes après de longues périodes sans hydratation, et recouvrent comme par miracle toute leur splendeur à la moindre trace d'humidité. C'est pour cette raison qu'elles ont été baptisées *plantes de résurrection*.<sup>1</sup> La *Rose de Jéricho* est loin d'être le seul organisme vivant à présenter un tel comportement vis-à-vis de la déshydratation. De nombreux autres spécimens présentant cette même caractéristique ont été découverts, des plus simples comme les organismes unicellulaires, à des organismes beaucoup plus complexes comme des plantes ou des invertébrés (Figure 1). Tous montrent cette incroyable aptitude à tolérer de très sévères niveaux de déshydratation\* sur de longues périodes pouvant aller de quelques mois à quelques dizaines d'années<sup>2</sup>, le record revenant à un petit tardigrade qui a recouvré la vie après plus de 120 ans passés dans un musée italien ! De manière générale, les organismes capables de résister à de tels niveaux de déshydratation sont nommés des *organismes anhydrobiotiques* (du grec *anhydro* qui signifie sans eau et *biotique* qui qualifie un milieu dans lequel la vie peut se développer).



*Figure 1: Deux exemples d'organismes anhydrobiotiques: le tardigrade (à gauche) et la Borya septentrionalis une plante de résurrection (à droite).*

La déshydratation est l'un des stress environnementaux les plus difficiles à gérer pour les organismes aussi bien terrestres qu'aquatiques, car elle cause de nombreux dommages irréversibles dans les structures biologiques. Les organismes anhydrobiotiques sont donc, par leur résistance, d'un intérêt majeur pour les biologistes, un intérêt qui a débuté il y a maintenant plus de 300 ans.<sup>3</sup> L'étude des masses sèches de ces organismes a mis en exergue une grande quantité de solutés comme la proline, la sérine, la glycine-bétaine, le mannitol, le sorbitol, les polyols, le tréhalose, le sucrose et des

---

\* La perte en eau dans ces organismes atteint régulièrement des valeurs proches des 95 à 99%.

oligosaccharides comme le glucose ou le fructose. En réponse à la déshydratation cellulaire, qu'elle soit provoquée par une sécheresse, un froid extrême ou un choc osmotique, les microorganismes ou les plantes accumulent ces solutés dits compatibles dans leurs cellules. La plupart sont dans l'incapacité de protéger activement les protéines et les membranes dans des cas de déshydratations majeures. Seuls les sucres peuvent répondre et structuralement et par leurs groupements fonctionnels à la préservation des édifices biologiques dans de telles situations.<sup>4</sup> Le tréhalose et le sucrose par exemple sont connus pour protéger la structure des macromolécules et évitent la fusion des membranes durant les phénomènes d'hydratation / déshydratation.<sup>5,6,7</sup> Ces dernières années, de nombreuses études ont été réalisées sur ces systèmes et toutes les théories invoquées convergent sur le fait que les sucres jouent un rôle prépondérant sur la conservation des structures biologiques.

## 1.2. LES SUCRES OU HYDRATES DE CARBONE

Les sucres se composent, comme la plupart des corps organiques, d'atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, et ont pour formule brute  $C_x(H_2O)_y$ , formule à l'origine de leur dénomination d'hydrates de carbone ou « *carbones hydratés* ». La famille des hydrates de carbone peut être divisée en trois sous-groupes : les monosaccharides, les oligosaccharides et les polysaccharides.

### 1.2.1. Les monosaccharides

Les *monosaccharides*, également appelés sucres simples ou oses, sont les structures élémentaires constitutives des oligo- ou polysaccharides. Possédant de 3 à 7 carbones, ils sont caractérisés par la présence d'un groupe carbonyle et de fonctions alcool sur les autres carbones. Les monosaccharides sont classés selon leur nombre d'atomes de carbone et suivant leur groupement fonctionnel aldéhyde ou cétone. Selon cette nomenclature, un sucre à six carbones comportant un groupement aldéhyde sera appelé aldohexose, alors qu'un cétohexose sera un hexose portant un groupement cétonique.<sup>8</sup> (Tableau 1)

# C	Dénomination	Formule Brute	Exemple(s) <sup>8</sup>
3	Triose	$C_3H_6O_3$ ou $C_3(H_2O)_3$	Glycéraldéhyde
4	Téetrose	$C_4H_8O_4$ ou $C_4(H_2O)_4$	Erythrose, thréose, thréulose
5	Pentose	$C_5H_{10}O_5$ ou $C_5(H_2O)_5$	Ribose, arabinose, xylose, lyxose
6	Hexose	$C_6H_{12}O_6$ ou $C_6(H_2O)_6$	<b>Aldohéxoses</b> : Allose, altrose, galactose, glucose, gulose, idose, mannose, talose.
			<b>Cétohexoses</b> : fructose, psicose, sorbose, tagatose.
7	Heptose	$C_7H_{14}O_7$ ou $C_7(H_2O)_7$	Sedoheptulose

**Tableau 1: Différents monosaccharides classés selon leur nombre de carbone et selon leur groupement fonctionnel dans le cas des hexoses.**

### 1.2.1.1. Stéréochimie : le système D/L

Un sucre simple typique est composé d'un certain nombre de carbones asymétriques ou centres chiraux. Une méthode efficace pour désigner les différentes configurations engendrées par ces carbones asymétriques consiste à utiliser les deux énantiomères du glycéraldéhyde comme composés de référence. Les monosaccharides sont alors vus comme dérivant du D-glycéraldéhyde ou du L-glycéraldéhyde (Figure 2). Les désignations D- (pour dextrogyre) et L- (pour lévogyre) des oses donnent donc une information sur la stéréochimie de la molécule mais en aucun cas sur leur activité optique (sauf dans le cas du glycéraldéhyde bien évidemment).

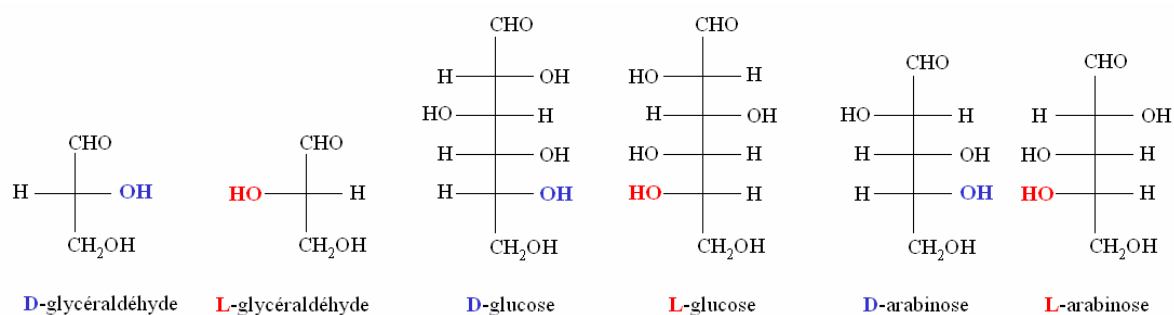


Figure 2 : Les deux énantiomères du glycéraldéhyde sont utilisés comme composés de référence dans les désignations D- et L- des hydrates de carbone.

### 1.2.1.2. Cyclisation et nomenclature $\alpha/\beta$

Les monosaccharides de 5 à 6 carbones se cyclisent en solution aqueuse et font ainsi apparaître un carbone asymétrique supplémentaire, le carbone anomérique C<sub>1</sub>. La cyclisation des hexoses ou pentoses conduit à la formation de deux structures anomériques cycliques  $\alpha$  et  $\beta$ . La réaction de mutarotation permet l'interconversion des formes  $\alpha$  et  $\beta$ . Notons que, à l'équilibre tautomère, une solution de D-glucose contient 35% d' $\alpha$ -D-glucopyranose, 65% de  $\beta$ -D-glucopyranose, et enfin 0,5% de D-Glucose dans sa forme linéaire (Figure 3). Si la prédominance de la forme  $\beta$  n'a rien de général, en revanche, la forme linéaire est toujours présente sous forme de traces.

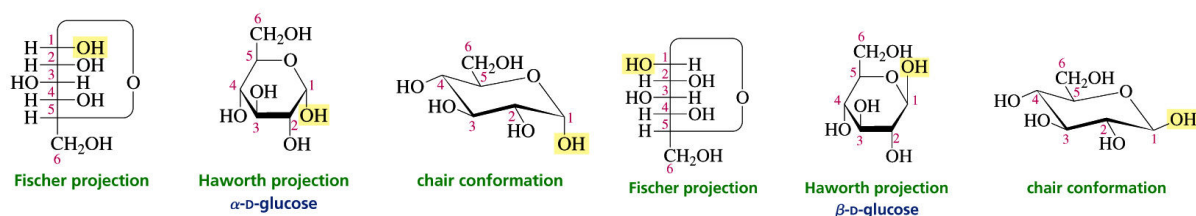


Figure 3 : La molécule de D-Glucose sous forme cyclique dessinée dans différentes représentations (projections de Fisher, d'Harworth et conformation chaise-bateau)

### 1.2.1.3. Le glucose et le fructose

Parmi les huit diastéréoisomères des aldohéxoses, seulement trois se trouvent de manière courante dans la nature : le D-glucose, le D-mannose et le D-galactose. Le *glucose* est de loin le plus important des monosaccharides naturels, il a une fonction de transport via le sang entre les organes de stockage (le foie) et les organes dits « consommateurs » tels que les muscles, le cerveau ou les tissus nerveux. Parmi tous les oses, il est l'unique hexose à posséder dans sa forme  $\beta$  tous les groupements hydroxyles en position équatoriale. Le *fructose*, qui est un isomère du glucose, fait partie des hétérocétoses, on le trouve abondamment dans les fruits et le miel.

### 1.2.2. Les oligo- et polysaccharides

La plupart des hydrates de carbone ne se présentent pas à l'état naturel sous la forme monomérique, mais plutôt sous forme de polymères à plus ou moins longue chaîne. Dans la famille des oligosaccharides, c'est-à-dire des polymères possédant de 2 à 20 carbones, les disaccharides y tiennent une place importante. Ils sont composés de deux oses reliés l'un à l'autre par une liaison glycosidique. Les propriétés des sucres sont très dépendantes de la stéréochimie des molécules et la simple combinaison de deux monosaccharides peut entraîner des comportements et des propriétés tout à fait différents selon qu'ils soient de même nature ou de nature différente. Comme nous avons pu le voir en discutant l'anhydrobiose, le *tréhalose* et le *sucrose* sont deux disaccharides non-réducteurs présents en grande quantité dans les organismes anhydrobiotiques. Le tréhalose ou plus exactement l' $\alpha$ -*tréhalose* est un di-glucose composé de deux molécules de glucose dans leur conformation  $\alpha$  reliées par un oxygène glycosidique. Il intervient dans la nature en tant que réserve énergétique, mais l'industrie agroalimentaire l'utilise également pour protéger les aliments des différentes dégradations inhérentes au froid. Ses principales particularités<sup>2,8</sup> sont d'être: (1) très soluble, (2) peu réactif, (3) de piéger les radicaux libres et (4) de présenter une température de transition vitreuse plus élevée que tous les autres mono- et disaccharides ( $T_g \sim 393K^{9,10}$ ). Le *sucrose* ou saccharose combine pour sa part un cycle glucose et un cycle fructose et intervient principalement dans le transport des sucres dans les plantes.<sup>2</sup>

Dans la famille des polysaccharides, c'est-à-dire des polymères contenant plus de 20 carbones, nous pouvons citer entre autres exemples la *cellulose*  $[Glc\beta(1-4)Glc]_n$  qui est un composant essentiel de la paroi cellulaire des plantes ainsi que de certains champignons, la *chitine*  $[GlcNAc\beta(1-4)GlcNAc]_n$  qui est un polysaccharide constitutif de l'exosquelette des arthropodes (crustacés, insectes, mille-pattes, araignées), ou encore l'*amidon*  $[Glc\alpha(1-4)Glc]_n$  très répandu chez les plantes et très utilisé dans la fabrication du papier.

Les sucres, glucides ou hydrates de carbone forment donc une classe très importante de molécules biologiques. Ils sont les constituants, entre autres exemples, de coenzymes, d'antibiotiques, de cartilages, de parois cellulaires, du sang et même du matériel génétique avec le D-ribose et le 2-désoxyribose qui sont des composants essentiels de l'ARN et de l'ADN. Ils interviennent également dans de nombreux processus comme le stockage énergétique, la reconnaissance moléculaire, ou dans les phénomènes d'anhydrobiose.<sup>11</sup> Mais comment une telle famille de molécules peut-elle être mise en jeu dans des domaines et des processus aussi variés ? La réponse à cette question se trouve dans l'eau, ou plus exactement, dans les interactions sucre / eau.

### 1.3. INTERACTIONS SOLUTE – EAU

L'eau est omniprésente sur Terre, et sans elle, la vie serait semble-t-il impossible. Il n'est pas difficile de constater que l'eau est partout : (1) elle constitue un milieu de vie pour bons nombres de végétaux et d'animaux à travers les océans, les mers, les rivières,... qui recouvrent 70% du globe terrestre ; (2) elle est également la principale substance constitutive des cellules vivantes. A titre d'exemple, notre sang est composé à 83% d'eau et la teneur en eau de notre corps avoisine les 65% en masse.

L'eau est si familière qu'elle est souvent vue comme un liquide « typique ». En réalité, l'eau n'a rien de typique: déjà en étant la seule substance naturelle à exister sous ses trois états: liquide, solide (la glace) et gaz (la vapeur d'eau). L'eau présente un nombre important de propriétés singulières, dites *propriétés anormales*, qui sont fortement corrélées à l'existence même de la vie. Certaines de ses propriétés comme sa grande capacité thermique, son importante conductivité thermique et sa présence en grande quantité dans les cellules contribueraient à la régulation thermique et éviteraient les fluctuations locales de température dans les organismes. Parmi les autres *propriétés anormales* notables<sup>12,\*</sup>, notons que l'eau présente des points de fusion (0°C) et d'ébullition (+100°C) anormalement élevés en comparaison à d'autres solvants comme le benzène ou l'éthanol par exemple (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>: T<sub>F</sub> = 5,5°C, T<sub>Eb</sub> = 80,1°C ; C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O: T<sub>F</sub> = - 114,3°C, T<sub>Eb</sub> = 78,4°C<sup>13</sup>), et qu'elle présente, ce qui est tout à fait unique, une forte expansion volumique lors de sa cristallisation (environ 9% à pression atmosphérique<sup>14</sup>).

Les propriétés physico-chimiques des liquides sont directement liées à leurs propriétés structurales, et plus particulièrement à la capacité plus ou moins importante des molécules à former des liaisons hydrogène entre-elles. La faible dimensionnalité des molécules d'eau et leur grande aptitude à se lier entre elles par l'intermédiaire de très nombreuses liaisons hydrogène sont à l'origine même de ses propriétés singulières.

---

\* Selon les critères utilisés et la définition apportée au terme d'anomalie, le nombre de propriétés anormales de l'eau peut atteindre le chiffre impressionnant de 41.



### 1.3.1. L'eau et son réseau tétraédrique

La molécule d'eau  $H_2O$  est une molécule qui possède un important moment dipolaire lié à la présence de liaisons O-H fortement polarisées. Lorsqu'il est lié à un hétéroatome fortement électronégatif comme l'oxygène, l'atome d'hydrogène présente une déficience électronique suffisante pour lui permettre d'accepter partiellement un doublet. En d'autres termes, la polarisation des liaisons O-H fait apparaître une charge négative partielle ( $\delta^-$ ) sur l'atome d'oxygène et une charge positive partielle ( $\delta^+$ ) sur chacun des atomes d'hydrogène. Les moments électriques d'ordre supérieur (quadripolaire, octupolaire, ...) sont non négligeables ce qui explique l'inhomogénéité du champ électrique autour de la molécule. A ces importantes propriétés de polarité s'ajoute le fait que les atomes d'hydrogène avec leur faible rayon atomique peuvent s'approcher étroitement des atomes d'oxygène, ce qui génère des forces d'attraction relativement fortes. C'est ce que l'on appellera un pont hydrogène ou une *liaison hydrogène* (Figure 4).

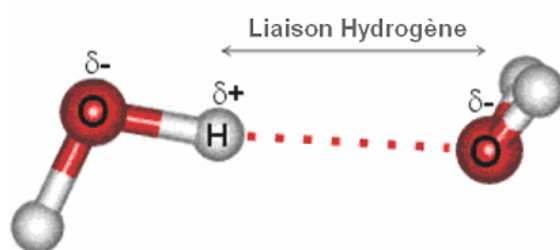
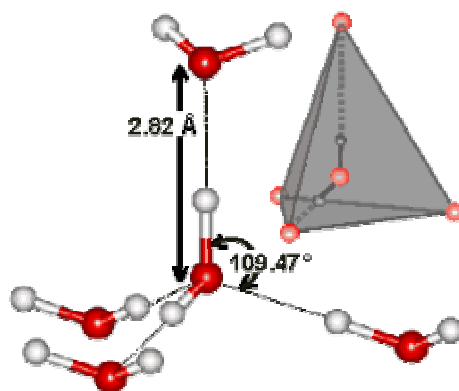


Figure 4 : Représentation d'une liaison hydrogène entre deux molécules d'eau.

En phase condensée, chaque molécule d'eau va former deux liaisons hydrogène avec ses propres atomes d'hydrogène, plus deux liaisons hydrogène supplémentaires mettant en jeu cette fois-ci les atomes d'hydrogène des molécules d'eau voisines (Figure 5). Dans le premier cas, l'atome d'oxygène est dit *donneur*, dans le deuxième il est dit *accepteur*. Les liaisons hydrogène sont très sensibles aux transferts de charges d'un donneur vers un accepteur dans une séquence qui produit un effet appelé « coopérativité ».<sup>15,16</sup> Là où d'autres liquides comme les alcools forment des chaînes de liaisons hydrogène à cause de leur unique groupement hydroxyle, l'eau forme des agrégats tétraédriques, témoignant d'une plus grande coopérativité. Dans la phase solide, l'arrangement tétraédrique des molécules, qui s'étend à longue distance, va constituer la forme cristalline. A température ambiante, l'eau liquide présente une structure fortement organisée, dont l'arrangement « moyen » est très voisin de la structure tétraédrique de la glace hexagonale. L'énergie des liaisons hydrogène est suffisamment faible ( $E \sim 25\text{kJ/mol}$  de l'ordre de l'agitation thermique) pour que le réseau tridimensionnel soit dynamique c'est-à-dire pour que les liaisons hydrogène se fassent et se défassent en permanence.



**Figure 5 : Arrangement tétraédrique des molécules d'eau dans la glace hexagonale.**

Comme nous venons de le voir, l'eau présente des particularités structurales tout à fait uniques. Mais l'étude de la structure de l'eau « pure » ne peut-être qu'une étude préliminaire, qui servira de base à la compréhension de systèmes aqueux plus complexes.

### **1.3.2. Effet des solutés sur la structure de l'eau**

Les organismes vivants, qui sont composés pour une grande part de solutions aqueuses, recèlent une myriade de solutés biologiques de plus ou moins grandes tailles et de formes plus ou moins diverses : des macromolécules comme les protéines ou l'ADN, des virus, des cellules, des sucres, des sels, des ions, ..... . Quand un soluté se trouve dans un environnement aqueux, ses groupements fonctionnels sont confrontés aux impératifs structuraux inhérents au solvant, mais sa seule présence peut engendrer des modifications locales de la structure du solvant dans son voisinage.<sup>17,18,19,20</sup> Franck *et al.*<sup>21</sup> ont mis en évidence la déformation plus ou moins importante du réseau tétraédrique de l'eau sous l'effet de petits ions et ont proposé une classification en fonction de la modification apportée à la structure du solvant. Ainsi les cations de petites tailles ou plus chargés que  $K^+$  sont appelés des « *faiseurs de structure* », alors que  $K^+$ ,  $Rb^+$  et  $Cs^+$  sont appelés des « *briseurs de structure* ». Parmi les ions *briseurs de structure*, citons  $\Gamma^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ , et parmi les ions *faiseurs de structure*  $Li^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Al_3^+$ ,  $Mg_2^+$ ,  $OH^-$ .<sup>9</sup> D'une manière plus générale, cette appellation s'applique aux autres solutés, qui seront classés *briseurs ou faiseurs de structure* par rapport à leur influence sur le réseau de liaisons hydrogène.

L'addition de petites molécules organiques non-ioniques va également perturber les agrégats de molécules d'eau en brisant certaines liaisons hydrogène. Comme la différence de taille entre le soluté et le solvant est importante, l'introduction même du soluté dans le réseau aqueux va engendrer, par effet stérique, des ruptures des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. De nouvelles liaisons hydrogène vont être créées non seulement entre les molécules d'eau elles-mêmes, mais également entre les molécules d'eau et le soluté. Le solvant, fortement destabilisé, va tendre à se restructurer en

agrégats plus stables au voisinage du soluté pour minimiser l'énergie libre de la solution. Le bilan final de liaisons hydrogène du système, qui peut être positif ou négatif, servira d'indicateur pour connaître le caractère stabilisateur ou déstabilisateur de tel ou tel soluté.

Une analogie avec l'effet que peut avoir la température ou la pression sur la connectivité en liaisons hydrogène du réseau aqueux est quelquefois faite.<sup>22,23</sup> Ainsi, les *faiseurs de structure* sont alors des solutés qui ont un effet sur l'eau comparable à une diminution en température, alors que les *briseurs de structure* ont eux un effet comparable à une augmentation en température.<sup>24</sup>

#### **1.4. LE ROLE DES SUCRES DANS LES PHENOMENES BIOPROTECTEURS**

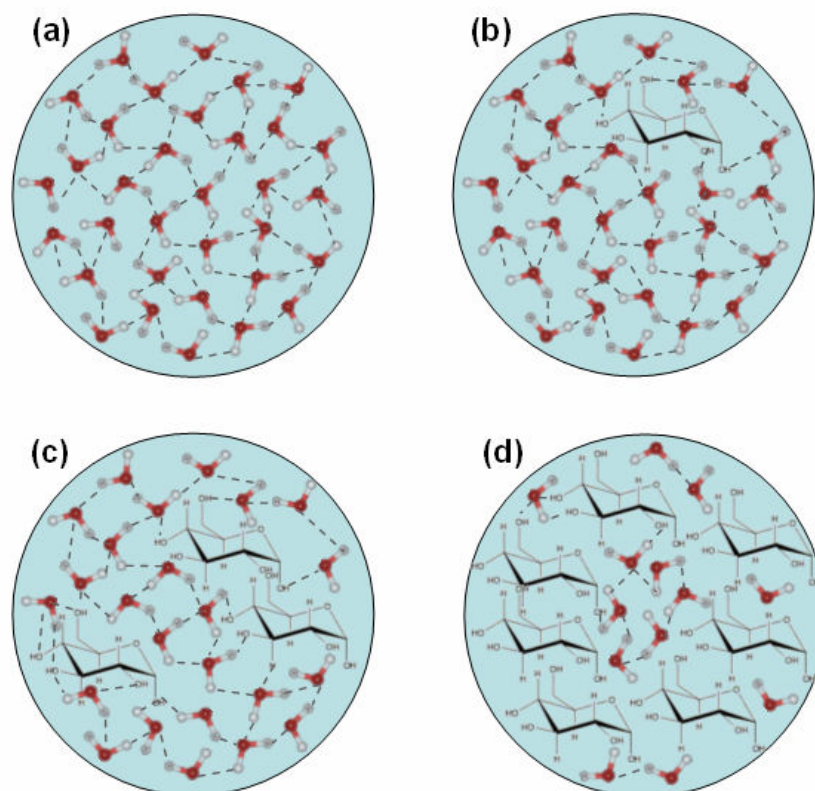
Les membranes constitutives des cellules sont des édifices biologiques extrêmement sensibles aux variations de composition de leurs liquides cellulaires et notamment à la présence de solutés compatibles. Si ces liquides étaient composés exclusivement d'eau, les couches phospholipidiques risqueraient de fusionner lors de très fortes déshydratations ou pourraient être soumises à de très fortes pressions internes liées à la cristallisation de l'eau. Les dommages engendrés par de tels stress sont irréversibles voire fatals pour la cellule. La présence de certains solutés dans ces solutions permet de stabiliser les membranes en gardant intact l'espace intermembranaire, mais également en évitant la formation de glace intracellulaire. Le rôle de certains sucres comme le tréhalose ou le glucose dans la conservation des structures biologiques chez les organismes anhydrobiotiques est maintenant reconnu de manière unanime. En revanche, les mécanismes moléculaires à l'origine de ces phénomènes de bioprotection sont encore débattus et différentes théories ont été évoquées selon le niveau de déshydratation cellulaire considéré : l'effet destructurant<sup>24,27,28,29,30,31</sup> et l'exclusion préférentielle<sup>4,50</sup> pour des pertes en eau modérées ; la substitution de l'eau d'hydratation<sup>51</sup> et la vitrification<sup>11</sup> dans le cas de très importantes pertes en eau.

##### **1.4.1. Cas d'une déshydratation modérée :**

###### ***1.4.1.1. L'effet destructurant***

Les hydrates de carbone ont une architecture chimique très spécifique qui mêle étroitement des groupements polaires et apolaires, des liaisons hydrogène inter- et intramoléculaire, et de très nombreux groupements hydroxyles, qui leur confèrent un fort caractère hydrophile. Les sucres présentent donc naturellement une grande affinité avec l'eau comme en témoigne leur très grande solubilité. Les perturbations générées par la présence des sucres, même en très faible quantité, résultent: (i) de contraintes stériques imposées par les sucres<sup>25</sup>, et (ii) de leur aptitude à former des liaisons hydrogène plus nombreuses et plus stables avec l'eau, que les molécules d'eau entre-elles.<sup>26</sup> Des études de mélanges binaire eau-sucre ont mis en évidence l'effet *destructurant* que peuvent avoir les hydrates de carbone sur l'arrangement tétraédrique de l'eau.<sup>24,27,28,29,30,31</sup> Autrement dit, la présence

des sucres dans l'eau génère de nombreuses cassures dans le réseau de liaisons hydrogène de l'eau, et l'arrangement tétraédrique du solvant va ainsi perdre de sa coopérativité. Il est bien évident que cette tendance va s'accroître avec l'augmentation en concentration du soluté. (Figure 6) Simultanément, le nombre de liaisons hydrogène va augmenter avec la teneur en sucre par l'intermédiaire de leurs groupements hydroxyles.



**Figure 6 : Schéma descriptif de l'effet d'un soluté compatible (ici, le D-glucose) sur la structure de l'eau. (a) Cas de l'eau « pure ». Les molécules d'eau forment de très nombreuses liaisons hydrogène entre-elles et s'organisent en réseau tétraédrique. Les schémas (b), (c) et (d) présentent l'évolution de la structure de l'eau en fonction de la concentration en D-glucose. Le D-glucose forme de très nombreuses liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, brisant ainsi la structure tétraédrique de l'eau. Plus le ratio sucre/eau est important, plus la taille des agrégats de molécules d'eau est réduite et plus le volume d'eau susceptible de pouvoir cristalliser diminue.**

Si l'on regarde en détail, l'évolution des interactions en fonction de la concentration, on remarque que les interactions par formation de liaisons hydrogène entre molécules de solvant sont majoritaires en milieu fortement dilué. Avec l'accroissement du nombre de molécules de soluté dans le mélange, s'ensuit un état intermédiaire qui mêle à la fois des interactions eau-eau et sucre-eau. Enfin, lorsque la proportion en sucre est nettement majoritaire, on peut observer un net appauvrissement du nombre de liaisons hydrogène entre molécules d'eau au profit de nouvelles et très nombreuses liaisons hydrogène inter-sucres et eau-sucre. Pour des concentrations  $C_s$  supérieures à

60% en masse (seuil de percolation), un phénomène d'encapsulation des agrégats d'eau dans une matrice d'hydrates de carbone est observé lié à la présence écrasante des molécules de sucre dans le mélange (Figure 6). Donc, pour des solutions concentrées, le volume des agrégats d'eau n'est plus suffisant pour permettre la formation de centres de nucléation.<sup>32,\*</sup> Une étude récente, qui démontre que le tréhalose est beaucoup plus efficace que le sucrose pour réduire la vitesse de cristallisation<sup>33</sup>, vient corroborer cette hypothèse. La déstructuration du réseau tétraédrique de l'eau par les molécules de soluté conduit donc à la réduction de la quantité d'eau susceptible de pouvoir cristalliser (Figure 6). Mais tous les sucres ne présentent pas la même efficacité et certains comme le glucose, le tréhalose, le sucrose ou le mannose se voient être d'excellents *briseurs de structure*.<sup>34,35,36,37,38,39,40</sup>

Comme nous venons de le voir, les molécules de sucre ont donc plutôt tendance à *déstructurer* le réseau tétraédrique de l'eau. Mais ceci est une vue simplifiée des choses, et si d'un côté les sucres « déstructurent » l'eau, dans le même temps, ils peuvent la stabiliser ou la déstabiliser suivant le bilan final de liaisons hydrogène, et suivant le sucre utilisé. Des simulations de dynamique moléculaire<sup>49,41</sup> réalisées sur des solutions de D-glucose, D-mannose, D-fructose et sucrose ont pu montrer l'évolution des interactions agissant au sein même du mélange selon la concentration en sucre ( $C_s$ ).

(1) *Cas dilué ( $C_s \gg 20$  molécules d'eau par molécule de sucre)*

Les sucres, très largement minoritaires, s'insèrent dans la matrice d'eau. Des liaisons hydrogène se brisent inévitablement par effet stérique. Selon le positionnement des groupements hydroxyles du sucre considéré, celui-ci s'insérera de manière plus ou moins aisée dans le réseau aqueux. Si la topologie du sucre est adaptée à l'environnement aqueux, sans trop le déstabiliser, alors les interactions soluté-solvant seront plus fortes, plus étendues et incluront un nombre croissant de sphères d'hydratation. Des résultats de simulations moléculaires ont ainsi montré la compatibilité du D-glucose avec l'arrangement tétraédrique de l'eau.<sup>42,43,44,45</sup> Le D-glucopyranose présente toutes les caractéristiques pour que sa sphère d'hydratation perturbe le moins possible son environnement. De ce fait, les sucres s'insèrent préférentiellement dans les agrégats d'eau, ce qui conduit à une solution « stable » présentant de fortes interactions. Des résultats comparables ont été trouvés pour d'autres hydrates de carbone comme les pentoses  $\beta$ -D-xylopyranose et  $\alpha$ -D-arabinopyranose,<sup>30,46</sup> ou comme le disaccharide  $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose.<sup>47,48</sup> Dans le cas contraire, c-à-d si la topologie des groupements hydroxyles ne s'ajuste pas avec son environnement, alors les agrégats de molécules d'eau doivent se réorganiser de manière plus importante afin de retrouver le bon écartement entre l'atome d'oxygène de l'eau et les -OH des sucres.

---

\* La probabilité de nucléation est directement reliée au volume de l'échantillon, au sous-refroidissement et à la viscosité du liquide. Autrement dit le volume de l'échantillon doit être supérieur à un volume critique pour espérer observer la formation d'un centre de nucléation.<sup>32</sup>

En résumé, l'insertion des molécules d'hydrate de carbone dépend de la topologie des sucres, par le nombre de groupements hydroxyle disponibles (plus important chez les disaccharides que chez les monosaccharides) et par l'orientation de ces groupements hydroxyle, qui permettront la formation de nouvelles liaisons. Ces deux derniers points expliquent en partie pourquoi des isomères n'ont pas le même effet sur la protection membranaire.

(2) *Cas intermédiaire ( $C_s \sim 20$  molécules d'eau par molécule de sucre)*

Une étude par spectrométrie infrarouge<sup>27</sup> réalisée sur des solutions de D-glucose, D-fructose et sucrose a permis de mettre en évidence un changement dans les interactions aux alentours des 30% en masse. A l'apparition des premières interactions sucre-sucre ( $\sim 30\%$ ), les molécules de soluté ne peuvent plus s'insérer dans le réseau aqueux sans le déstabiliser. En d'autres termes, les agrégats de sucres étant plus gros et plus rigides que ces mêmes molécules seules, leur insertion dans l'environnement hydrique ne peut plus se faire sans perturbation. Par conséquent, des ruptures majeures dans la structuration en liaisons hydrogène du réseau commencent à apparaître, ce qui conduit à la multiplication des petits agrégats d'eau, agrégats qui font diminuer la coopérativité et la stabilité de l'ensemble.<sup>27</sup>

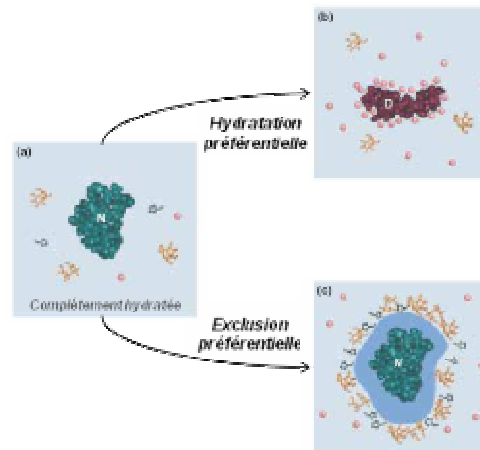
(3) *Cas relativement concentré ( $C_s < 20$  molécules d'eau par molécule de sucre)*

Pour des concentrations relativement élevées, au-delà de 30% en masse, les interactions sucre-sucre deviennent importantes, et deux sous-réseaux imbriqués l'un dans l'autre coexistent: un premier formé par les molécules de solvant et un deuxième formé par les molécules de sucre. Avec l'augmentation en concentration, la structure aqueuse devient chaotique, c'est-à-dire que l'on ne trouve plus de grands domaines d'eau sans défauts et de nombreux agrégats isolés sont désormais répertoriés. La cristallisation de la solution devient donc impossible.<sup>49</sup>

#### **1.4.1.2. L'exclusion préférentielle**

Des solutés, comme les polyols ou les oligosaccharides, sont présents en quantité importante dans les liquides membranaires. Bien que ces composés diffèrent de manière importante du point de vue chimique, toutes ces molécules présentent la particularité d'être exclues de la surface des protéines: ce phénomène est appelé *l'exclusion préférentielle*.<sup>4,50</sup> Cette interaction étant thermodynamiquement défavorable, la surface de la protéine en contact avec les solutés va donc tendre à être minimale afin de réduire l'énergie totale du système. En d'autres termes, le phénomène de déshydratation va d'abord « toucher » les sphères d'hydratation des solutés avant de « toucher » celles de la protéine. Par voie de conséquence, la protéine, dans sa forme repliée ou native, restera hydratée malgré la perte en eau. En revanche, si les solutés présentaient un effet *d'hydratation préférentielle*, les molécules de soluté iraient préférentiellement se lier aux protéines. Ce phénomène étant favorisé thermodynamiquement, les protéines tendraient à se déployer pour augmenter leur

surface en interaction avec le soluté. Ce déploiement a pour conséquence de dénaturer les protéines. Il faut garder en tête que ces deux phénomènes peuvent se dérouler simultanément et que leurs effets s'additionnent, créant ainsi un équilibre dynamique exclusion préférentielle / hydratation préférentielle en compétition permanente (Figure 7).



**Figure 7 : Mécanismes de stabilisation des protéines à différents niveaux de déshydratation. (a) La cellule est complètement hydratée, la forme native de la protéine (N) est thermodynamiquement favorable. (b) l'absence de solutés compatibles (comme les sucres par exemple) fait que l'hydratation préférentielle domine le phénomène d'exclusion préférentielle, entraînant la formation de liaisons entre les composés dénaturants et la protéine. La protéine se déploie et finit par se dénaturer (D). (c) L'exclusion prédomine sur l'hydratation, les solutés sont exclus de la surface de la protéine, entraînant sa stabilisation dans son état natif.<sup>4</sup>**

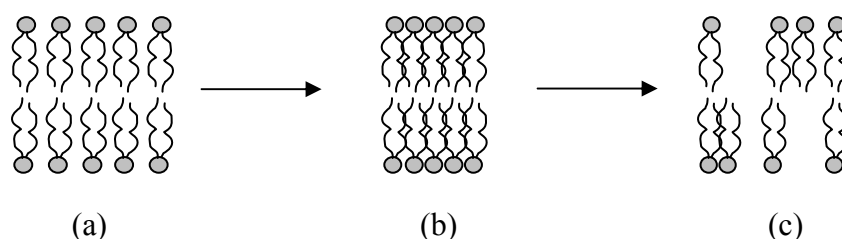
Le phénomène d'exclusion préférentielle reste le principal mécanisme de protection des macromolécules dans le cas d'une perte en eau d'hydratation modérée. Cependant, ce mécanisme ne peut expliquer à lui seul les mécanismes à l'origine de la protection membranaire obtenue pour de plus importantes déshydratations, et d'autres théories doivent rentrer en considération.

#### **1.4.2. Cas d'une déshydratation sévère :**

Les dommages émanant d'un séchage à l'air ou d'une lyophilisation peuvent être attribuées à deux causes primaires: une modification de l'état physique des membranes lipidiques et à une dénaturation des protéines. Quand la déshydratation devient majeure, c'est-à-dire quand la quantité d'eau atteint des niveaux inférieurs à 0,3 g d'eau par gramme de matière sèche, parmi tous les solutés, seuls les sucres peuvent répondre par leurs groupements fonctionnels et par leurs structures aux impératifs liés à la préservation des édifices biologiques. Afin d'expliquer comment les membranes cellulaires peuvent résister à de telles contraintes et quelle peut être l'action des hydrates de carbone, différentes hypothèses ont été élaborées autour des propriétés singulières des sucres présents dans les liquides membranaires: (i) la substitution de l'eau d'hydratation<sup>51</sup>, et (ii) le phénomène de vitrification.<sup>11</sup>

### 1.4.2.1. Substitution de l'eau d'hydratation

Quand la quantité d'eau devient critique dans les cellules, c'est-à-dire quand l'eau qui constitue les sphères d'hydratation commence à être atteinte par le dessèchement, le phénomène d'exclusion préférentielle ne peut plus avoir lieu. Tous les équilibres physiologiques sont brisés et de nombreux dommages irréversibles apparaissent sur les bicouches phospholipidiques<sup>52</sup> comme par exemple la fusion des vésicules ou encore l'apparition de « fuites » dans la membrane lors de sa réhydratation (Figure 8).<sup>9,32</sup> Les sucres, et plus particulièrement les disaccharides non-réducteurs comme le tréhalose, prendraient la place laissée libre par les molécules d'eau lors de leur dissipation. Crowe *et al.* ont fait l'hypothèse d'une *substitution de l'eau d'hydratation*<sup>51</sup> par certains mono- ou oligosaccharides après avoir observé que les sucres interagissaient avec les têtes polaires des lipides constituant la membrane.<sup>53,54,55,56,57</sup> Lorsque les dernières molécules d'eau quittent les têtes polaires, la température de transition cristal liquide / gel ( $T_m$ ) des membranes augmente d'une manière significative, de l'ordre de 70°C. Cette augmentation est liée en partie à la réduction importante de l'espace entre les groupements polaires ainsi qu'à une densification des chaînes acyles des lipides.



**Figure 8 : Représentation schématique d'une membrane biologique en phase lamellaire (a). A cause du séchage, la phase cristal liquide lamellaire se transforme en phase gel (b) puis après réhydratation, la phase lamellaire présente des défauts qui génèrent des fuites.**

Cette augmentation de  $T_m$  peut être empêchée par l'ajout de sucres<sup>5</sup>, qui par l'intermédiaire de leurs groupements hydroxyles vont interagir, via la formation de liaisons hydrogène, avec les têtes polaires des molécules biologiques. Ces liaisons permettent de conserver l'intégrité de la membrane en maintenant intact l'espace intermembranaire et l'écartement entre les groupements polaires.<sup>32</sup> Certains sucres comme le tréhalose ou le sucrose se sont révélés être de très bons lyoprotecteurs, le premier ayant un meilleur pouvoir bioprotecteur. Le tréhalose est en effet le seul disaccharide à ne pas présenter de liaisons hydrogène intramoléculaires lui permettant ainsi de se lier à un nombre plus important de molécules d'eau que ces congénères.<sup>40,58</sup> De plus, des simulations numériques ont démontré que le tréhalose était suffisamment flexible pour pouvoir étendre ou contracter ses cycles glucose pour s'ajuster à l'espace intermembranaire existant entre les têtes polaires des lipides.<sup>59</sup>



### 1.4.2.2. *Vitrification*

L'autre interprétation, proposée par Green et Angell<sup>11</sup>, se base sur le fait que les sucres présentent une température de transition vitreuse anormalement élevée et qu'ils sont de très bons formateurs de verre. Il est ainsi postulé que, dans des cas quasi-anhydres, la grande viscosité du liquide membranaire et son impossibilité à cristalliser joueraient un rôle important dans le maintien de l'intégrité fonctionnelle et structurale des organismes plongés dans un état d'anhydrobiose.

Lorsqu'un liquide est refroidi, sa viscosité augmente. S'il est refroidi suffisamment rapidement, comme dans le cas d'une trempe, la viscosité va devenir si importante que l'arrangement moléculaire dans le liquide en sera d'autant plus ralenti. Les dynamiques de nucléation et de croissance du cristal sont devenues tellement lentes, que la cristallisation n'a pas le temps de s'établir. Le liquide se fige alors dans un état métastable sous la forme d'une phase vitreuse selon un processus appelé *vitrification*. Une solution est dite vitrifiée lorsque sa viscosité est supérieure à  $10^{14}$  Pa.s.\* Avec l'augmentation en concentration du soluté, la diminution du stress imposé aux membranes ne peut se produire que si les solutés ne cristallisent pas, autrement dit si le liquide membranaire est vitrifié. Les sucres connus pour être de très bons formateurs de verre, vitrifient dans l'espace intermembranaire et évitent ainsi la fusion des couches phospholipidiques.<sup>60,61</sup>

Toutes les hypothèses citées précédemment ne sont valides que dans des gammes d'hydratation ou de température données, et les théories invoquées pour de faibles déshydratations<sup>4,24,27,28,29,30,31,50</sup> ne permettent pas d'expliquer à elles seules les phénomènes agissant pour des pertes en eau beaucoup plus importantes et inversement. Vu sous cet angle, aucune de ces théories prises individuellement ne permet d'expliquer de manière globale et satisfaisante les processus à l'origine du phénomène d'anhydrobiose. Néanmoins, il est facilement imaginable que plusieurs de ces hypothèses se déroulent simultanément, générant ainsi des couplages multiples dans les systèmes macromolécules-sucres-ions-eau, des couplages/interactions qui sont étudiées à ce jour séparément à travers des mélanges binaires ou ternaires. Mais toutes ces études sont une première pierre à l'édifice, et la compréhension de systèmes aussi complexes nécessite, au préalable, des études détaillées de modèles simplifiés, sans tenir compte, à ce stade, de tous les constituants et de toutes les interactions.

## 1.5. DYNAMIQUE MOLECULAIRE DES SUCRES EN SOLUTION AQUEUSE

Toutes ces théories sont principalement basées sur les propriétés tout à fait uniques de l'eau et des sucres. Et derrière ces changements de viscosité, de déstructuration du réseau tétraédrique de l'eau et de vitrification se cache des questions fondamentales sur la dynamique des molécules et donc sur les

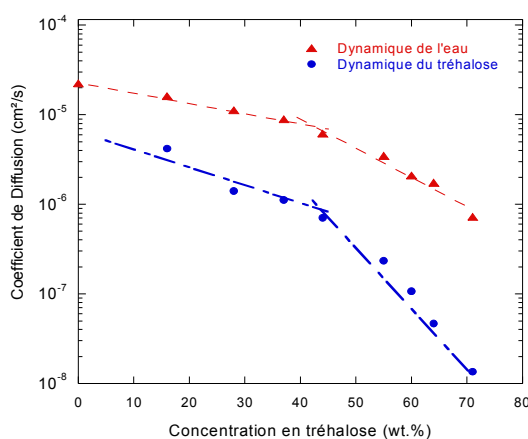
---

\* A titre de comparaison, la viscosité de l'eau à 20°C est de 1mPa.s.

interactions solvant-soluté. Un certains nombres de travaux théoriques et expérimentaux réalisés sur des systèmes binaires (soluté-solvant), voire plus récemment ternaires (soluté-solvant-protéine), sont disponibles dans la littérature.<sup>40</sup> Nous nous limiterons ici aux mélanges binaires eau-sucre.

### 1.5.1. Dynamique d'un disaccharide: l' $\alpha,\alpha$ -tréhalose.

Affouard *et al.*<sup>62</sup>, Branca *et al.*<sup>63,64</sup>, Ekdawi *et al.*<sup>65</sup>, Faraone *et al.*<sup>66</sup>, Köper *et al.*<sup>67</sup> et Magazù *et al.*<sup>68,69,70</sup> ont étudié expérimentalement la dynamique de l' $\alpha,\alpha$ -tréhalose et de l'eau en fonction de la concentration en sucre et de la température. Grâce à l'apport de la résonance magnétique nucléaire (RMN) et à la diffusion neutronique, il leur a été possible de découpler les dynamiques des molécules de solvant de celles du soluté avec des échelles temporelles complémentaires. Ainsi, la dynamique des molécules d'eau s'est avérée être fortement affectée par la présence du disaccharide. A titre d'exemple, le coefficient de diffusion translationnelle des molécules d'eau diminue d'un facteur 30, pour des concentrations en sucre allant de 0wt.%\* à 71wt.%.<sup>65</sup> (Figure 9)



**Figure 9: Mesures RMN à 300K du coefficient de diffusion translationnelle de l'eau (triangles) et du tréhalose (cercles) dans une solution de tréhalose en fonction de la concentration.**<sup>65</sup>

La dynamique des molécules d'eau en milieu dilué diminue de manière faible mais régulière, puis le ralentissement s'accélère au-delà des 40wt.% comme en témoigne le changement de pente. Une rupture marquée dans la dynamique moléculaire est notable vers 30-40wt.%. Cette forte diminution de la dynamique est à rapprocher de l'augmentation importante de viscosité observée lorsque la concentration en sucre croît.<sup>71,72</sup> Sachant que la viscosité est directement liée aux interactions intermoléculaires, si la viscosité augmente, alors les interactions eau-eau, eau-sucre et sucre-sucre sont plus nombreuses et plus prononcées. Le tréhalose, à la différence des autres disaccharides, présente

\*L'abréviation wt.% fait référence aux pourcentages massique en sucre. Il se calcule selon la formule suivante:

$$wt.\% = \frac{m_{sucre}}{m_{sucre} + m_{eau}} .$$

une mobilité réduite à cause de sa plus grande hydratation. Ainsi à 80wt.%, l'eau diffuse deux fois plus vite dans une solution de sucrose que dans une solution de tréhalose.<sup>65,73,74</sup>

Pour ce qui est du soluté, un net ralentissement de sa dynamique est observé. Là où la dynamique de l'eau est divisée par 30, la dynamique des molécules de tréhalose est elle divisée par 300 pour des concentrations allant de 16wt.% à 71wt.%.<sup>65</sup> (Figure 9) Une nouvelle fois, une cassure dans la dynamique est observée pour les mêmes raisons que celles invoquées précédemment (viscosité, interactions, ...).

### **1.5.2. Dynamique de deux monosaccharides: le D-glucose et le D-fructose.**

Si la dynamique moléculaire du tréhalose en solution aqueuse a été étudiée expérimentalement et théoriquement de manière exhaustive, il n'en est pas de même pour la dynamique du D-glucose<sup>49,75,76,77</sup> et du D-fructose<sup>49,78,79</sup>, dont les premiers résultats ne sont que très récents... Ces travaux expérimentaux ont mis en évidence une nette diminution des dynamiques translationnelle et rotationnelle. L'eau voit ainsi son coefficient de diffusion translationnelle diminuer d'un facteur 10, et celui des molécules de D-glucose d'un facteur 5 pour des concentrations allant de 15wt.% à 48wt.%.

Les dynamiques rotationnelle et translationnelle de ces monosaccharides et disaccharides seront développées de manière plus détaillée dans les prochains chapitres et un accent tout particulier sera porté sur la dynamique moléculaire du D-glucose, qui est au cœur même de ce travail de recherche.

## **1.6. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 1**

L'anhydrobiose est un phénomène d'une incroyable complexité et les processus mis en jeu ne sont à ce jour pas encore compris de manière précise comme nous venons de le voir. Néanmoins, toutes ces hypothèses convergent sur deux points : (1) l'implication et le rôle essentiel de certains mono- et disaccharides comme le tréhalose, et (2) par les interactions eau-sucre via la formation de nombreuses liaisons hydrogène. Les liaisons hydrogène sont à l'origine de la coopérativité du réseau aqueux, du phénomène de cristallisation, de la vitrification, des variations de viscosité ; en résumé, elles sont à l'origine de toutes les propriétés remarquables évoquées dans ces systèmes biologiques complexes. Il apparaît donc comme essentiel d'étudier la dynamique moléculaire de ces mélanges binaires eau-sucre, et donc à travers leur dynamique, leurs interactions.

# *Chapitre 2*

## *LA DIFFUSION NEUTRONIQUE APPLIQUEE A LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE*

---

<i>2.1. Les neutrons et la diffusion neutronique .....</i>	<i>35</i>
<i>2.2. Dynamique moléculaire du sucre en solution aqueuse par QENS .....</i>	<i>41</i>
<i>2.2.1 Dynamique moléculaire du D-glucose</i>	
<i>2.2.2 Dynamique moléculaire du D-fructose</i>	
<i>2.3. Conclusion générale du chapitre 2 .....</i>	<i>70</i>



## CHAPITRE 2

### LA DIFFUSION NEUTRONIQUE APPLIQUEE A LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE

#### 2.1. LES NEUTRONS ET LA DIFFUSION NEUTRONIQUE

##### 2.1.1. Le neutron et les interactions rayonnement-matière

Le neutron, découvert en 1932 par *James Chadwick*, est une particule subatomique qui présente une charge électrique nulle, une masse  $m = 1,675 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$  ( $\sim 1836$  fois celle de l'électron), un spin  $\frac{1}{2}$  et un moment magnétique  $\mu = -1,9132 \mu_n$ .<sup>\* 80,81,82,83</sup> L'énergie d'un neutron  $E$  est reliée à sa vitesse  $v$  par la relation  $E = \frac{1}{2} m \cdot v^2$ . A cette particule est associée une onde plane de vecteur d'onde  $\vec{k}$ , de longueur d'onde  $\lambda$  et d'énergie  $E$  :

$$\begin{aligned} \text{Longueur d'onde : } \lambda &= \frac{h}{m \cdot v} & \text{Energie : } E &= \frac{h^2}{2m\lambda^2} = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m} \\ \text{Vecteur d'onde : } k &= \frac{2\pi}{\lambda} & \text{Moment : } \vec{p} &= \frac{h \cdot \vec{k}}{2\pi} = \hbar \cdot \vec{k} \end{aligned}$$

où  $h$  est la constante de Planck, et  $\hbar = h / 2\pi = 1,055 \times 10^{-34} \text{ J.s}$  est la constante de Dirac.

A cause de leur charge électrique nulle, les neutrons n'ont pas d'interactions électrostatiques avec le nuage électronique de l'atome à la différence d'autres particules comme les rayons X ou les électrons. En revanche, ils sont sensibles aux nucléons du noyau et c'est avec eux qu'ils interagissent par des forces « nucléaires » de courte portée ( $\sim 10^{-12} \text{ cm}$ ). Et comme les neutrons sont 100 000 fois plus petits que la distance noyau-noyau, leur probabilité d'interaction est de fait relativement faible, ce qui leur permet de pénétrer la matière en profondeur. (Figure 10) Les longueurs d'onde associées aux neutrons froids et thermiques sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques présentes dans les solides ou les liquides denses ( $1 < l < 800 \text{ \AA}$ ), et leurs énergies sont comparables à celles des mouvements moléculaires ( $10^{-13} < t < 10^{-7} \text{ s}$ ). (Tableau 2) Les neutrons sont donc un outil de choix pour sonder la structure et la dynamique atomique de la matière condensée.

Grandeur	Unité	Définition	Neutron			
			Ultrafroid	Froid	Thermique	Epithermique
Energie $E$	meV		0,00025	1	25	1000
Temperature $T$	K	$E / k_B$	0,0029	12	290	12 000
Longueur d'onde $\lambda$	$\text{\AA}$	$h / (2mE)^{1/2}$	570	9	1,8	0,29
Vecteur d'onde $k$	$\text{\AA}^{-1}$	$(2mE)^{1/2} / \hbar$	0,011	0,7	3,5	22
Vélocité $v$	m/s	$(2E / m)^{1/2}$	6,9	440	2200	14 000

Tableau 2 : Caractéristiques des neutrons à différentes énergies sélectionnées.<sup>80</sup>

\*  $\mu_n$  est une constante physique appelée magnéton nucléaire  $1 \mu_n = 5,050 783 43 \times 10^{-27} \text{ A.m}^2$ .

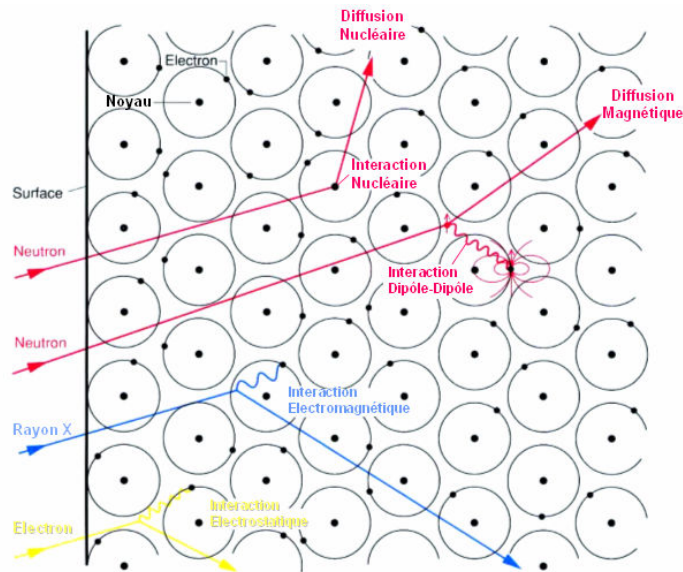


Figure 10 : Interactions matière-rayonnement pour des neutrons, des rayons X et des électrons.

La force d'interaction nucléaire entre un neutron lent et un noyau est caractérisée par une grandeur appelée *longueur de diffusion*  $b$ . Cette grandeur définit la zone autour de l'atome dans laquelle le neutron va pouvoir interagir avec le noyau : il y a interaction lorsque le neutron pénètre dans la sphère de rayon  $b$  centrée sur l'atome. A la différence des rayons X, le signe\* et la valeur de  $b$  varient de manière irrégulière en fonction du numéro atomique  $Z$  et de la masse atomique  $A$ , ce qui rend les neutrons particulièrement sensibles à la présence d'atomes légers comme l'hydrogène par exemple.

Mais la situation est en réalité bien plus complexe car les interactions ne sont pas uniquement d'origine nucléaire, mais également magnétique. Comme le neutron présente un spin  $\frac{1}{2}$ , il est sensible au spin nucléaire du noyau  $I$ . Dès lors que le noyau du centre diffusant possède un spin  $I$ , la longueur de diffusion  $b$  peut prendre les valeurs  $b^+$  ou  $b^-$  correspondant aux états  $I + \frac{1}{2}$  ou  $I - \frac{1}{2}$  du système respectivement. Dans la pratique, les neutrons sont diffusés au hasard soit avec une longueur  $b^+$  soit avec une longueur  $b^-$  et il est donc nécessaire de définir une longueur de diffusion moyenne. Pour un élément donné, constitué de différents isotopes  $a$ , d'abondance  $c_a$  et de spin nucléaire  $I_a$ , la longueur de diffusion moyenne  $\bar{b}$  vaut alors :

$$\bar{b} = \sum_a \frac{c_a}{2I_a + 1} \left( (I_a + 1)b_a^+ + I_a b_a^- \right)$$

Il est intéressant de constater que les longueurs de diffusion de deux isotopes sont généralement très différentes. (Cf. Tableau 3) Ainsi une simple substitution isotopique permet de moduler les

\* Pour certains éléments ou isotopes,  $b$  peut prendre des valeurs négatives :  
 $b(\text{Ti}) = -3,370 \times 10^{-12} \text{ cm}$ ,  $b(^{46}\text{Ti}) = 4,72 \times 10^{-12} \text{ cm}$ .

intensités de diffusion en augmentant l'intensité relative des zones d'intérêts et en diminuant celle des zones moins intéressantes. Il est alors possible de caractériser de manière très sélective les constituants d'un système sans en modifier de manière importante leurs propriétés physico-chimiques.

### 2.1.2. Principe de la diffusion neutronique

Une expérience de diffusion neutronique, comme celle schématisée sur la figure 11, consiste à envoyer sur l'échantillon un faisceau de neutrons de vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et d'énergie  $E_i$ . La majorité des neutrons est transmise sans interaction, tandis qu'une infime partie est diffusée et mesurée par un détecteur. A suffisamment grande distance du détecteur, l'onde diffusée peut être considérée comme plane avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_f$  tel que  $(\vec{k}_i; \vec{k}_f) = \vartheta$ , et une énergie  $E_f$ . Lors du phénomène de diffusion, le neutron et le système diffusant échangent simultanément un moment et une énergie. Les lois de conservation de l'énergie et du moment nous permettent d'exprimer littéralement ces transferts :

- Pour le transfert d'énergie\*  $\Delta E = E_i - E_f = \hbar \Delta \omega = \hbar (\omega_i - \omega_f) = \frac{\hbar^2}{2m} (k_i^2 - k_f^2)$
- Pour le transfert de moment\*\*  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$

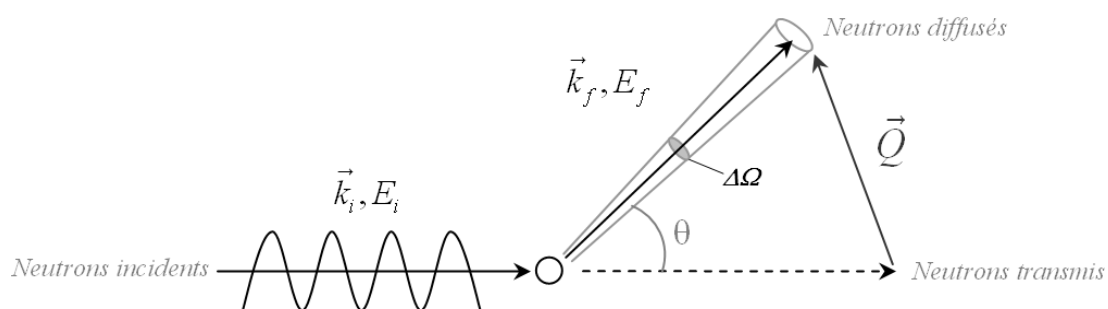


Figure 11 : Représentation schématique d'une expérience de diffusion.

Dès lors que l'on envoie un courant de particules sur une surface, il est possible de définir une section efficace  $\sigma$ , dont l'unité est le barn\*\*\*. Durant une expérience de diffusion, l'état du neutron incident est susceptible d'être modifié en énergie, en direction et en spin. Trois types de sections efficaces peuvent alors être distinguées :

- La section efficace totale de diffusion  $\sigma_S$  qui prend en compte tous les neutrons diffusés.
- La section efficace différentielle de diffusion  $d\sigma/d\Omega$  qui comptabilise tous les neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  et quelle que soit leur variation d'énergie.

\* Par convention,  $\Delta E$  est choisi positif lorsque le neutron cède de l'énergie au système.

\*\* Le vecteur  $\vec{Q}$  caractérisant le transfert de moment est également dénommé **vecteur de diffusion**.

\*\*\* L'unité de section efficace est le barn (b) :  $1b = 10^{-28} m^2$ .



- La *section efficace double différentielle de diffusion*  $d^2\sigma/d\Omega dE$  qui comptabilise tous les neutrons diffusés dans l'angle solide  $d\Omega$  et avec une variation d'énergie  $dE$ .

Ces différentes sections efficaces sont liées par l'identité suivante:

$$\sigma_s = \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \iint \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} d\Omega dE$$

De façon générale, le spectre d'énergie de l'intensité diffusée par unité d'angle solide  $\Omega$  et pour un transfert en énergie  $E \pm dE$  s'écrit :

$$I_f(Q, E) = I_0 \frac{d^2\sigma(\vec{Q}, E)}{d\Omega dE}$$

où  $I_0$  est l'intensité incidente et  $I_f(Q, E)$  est une quantité qui reflète à la fois la structure et la dynamique d'un système.

### 2.1.3. Diffusion cohérente et incohérente

La section efficace double différentielle de diffusion d'un système peut être décomposée en deux termes qui représentent la diffusion cohérente et la diffusion incohérente :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right) = \frac{k_f}{k_i} \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S_{coh}(\vec{Q}, E) + \frac{k_f}{k_i} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(\vec{Q}, E)$$

où  $\sigma_{coh}$ ,  $\sigma_{inc}$ ,  $S_{coh}(\vec{Q}, E)$  et  $S_{inc}(\vec{Q}, E)$  \* sont les sections efficaces et les fonctions de diffusion ou facteur de structure dynamique cohérent et incohérent respectivement.

La diffusion cohérente (1<sup>er</sup> terme) dépend de la corrélation entre la position de l'atome  $i$  au temps 0 et celle de l'atome  $i'$  au temps  $t$ . Ce terme contient tous les termes d'interférence. La diffusion incohérente (2<sup>nd</sup> terme) dépend de la corrélation entre la position de l'atome  $i$  au temps 0 et celle du même atome au temps  $t$ . Autrement dit, la partie cohérente représente l'interaction entre paires d'atomes différents, et la partie incohérente représente l'interaction de chaque atome avec lui-même.

---

\* Les expressions de  $S_{coh}(Q, E)$  et  $S_{inc}(Q, E)$  sont données ici à titre indicatif :

$$S_{coh}(Q, E) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int \exp(-i\omega t) \sum_{j,j'} \left\langle \exp(-Q\vec{R}_{j'}(0)) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)) \right\rangle dt$$

$$S_{inc}(Q, E) = \frac{1}{2\pi\hbar N} \int \exp(-i\omega t) \sum_j \left\langle \exp(-Q\vec{R}_j(0)) \exp(i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j(t)) \right\rangle dt$$

Les fonctions de diffusion sont les transformées de Fourier en énergie des fonctions intermédiaires de diffusion cohérente  $I_{coh}(Q, t)$  et incohérente  $I_{inc}(Q, t)$ .

Dans le cas d'un système polyatomique, la double différentielle de diffusion prend alors l'expression suivante :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_f}{k_i} \sum_{dd'} c_d^{1/2} c_{d'}^{1/2} \overline{b_d^* b_{d'}} S_{coh}^{dd'}(Q, E) + \frac{k_f}{k_i} \sum_d c_d S_{inc}^d(Q, E)$$

où  $c_d = N_d/N$  est la concentration de l'élément d.

Les sections efficaces cohérente et incohérente, dont leurs expressions littérales sont données ci-dessous, sont fonction de la longueur de diffusion  $b$  qui est propre à chaque atome :

$$\sigma_{coh} = 4\pi (\overline{b})^2 \quad \sigma_{inc} = 4\pi \left[ \overline{b^2} - (\overline{b})^2 \right]^*$$

La section efficace totale de diffusion est la somme des sections efficaces cohérente et incohérente  $\sigma_{total} = \sigma_{coh} + \sigma_{inc}$ . Le tableau 3 présente les sections efficaces cohérente et incohérente de quelques éléments communs de la classification périodique. Au vue de la section efficace incohérente de l'hydrogène, qui est très largement supérieure à celle des autres noyaux mais également à sa propre section efficace cohérente, la diffusion des neutrons sera donc par nature essentiellement incohérente à petits Q pour des systèmes hydrogénés.

Elément	$b$ ( $10^{-12}$ cm)	$\sigma_{coh}$ (barns)	$\sigma_{inc}$ (barns)
$^1\text{H}$	-0,374	1,76	79,91
$^2\text{D}$	0,667	5,60	2,04
$^{12}\text{C}$	0,665	5,55	0,00
$^{14}\text{N}$	0,94	11,01	0,49
$^{16}\text{O}$	0,58	4,23	0,01
$^{19}\text{F}$	0,57	4,02	0,00
$^{23}\text{Na}$	0,363	1,66	1,62
$^{27}\text{Al}$	0,3449	1,49	0,01
$^{28}\text{Si}$	0,415	2,16	0,02
$^{31}\text{P}$	0,513	3,31	0,01
$^{32}\text{S}$	0,28	1,02	0,01

**Tableau 3 : Longueurs de diffusion  $b$  et les sections efficaces cohérente et incohérente pour quelques éléments du tableau périodique.<sup>84</sup>**

\*  $\overline{b}$  est la longueur de diffusion moyenne pour un élément donné. (Cf. le paragraphe précédent).

$\overline{b^2} - (\overline{b})^2$  est la déviation quadratique moyenne, où  $\overline{b^2} = \sum_a \frac{c_a}{2I_a + 1} \left( (I_a + 1) (b_a^+)^2 + I_a (b_a^-)^2 \right)$ . Physiquement, la diffusion incohérente provient de la distribution aléatoire des écarts à la moyenne des longueurs de diffusion.

Le tableau 3 montre clairement que deux isotopes peuvent présenter des valeurs de  $\sigma_{coh}$  et  $\sigma_{inc}$  très différentes. Ainsi, par exemple, on remarquera le grand écart existant entre les sections efficaces incohérentes de l'hydrogène ( $^1\text{H}$ ) et du deutérium ( $^2\text{H}$ ). Cette propriété, très marquée dans le cas de l'hydrogène, se retrouve chez d'autres atomes, comme l'ytterbium ou le gadolinium, ou chez certains isotopes comme le titane. Le mélange des isotopes nous permettra donc de jouer sur les densités de longueurs de diffusion, ce qui nous permettra de caractériser les mouvements individuels des atomes d'hydrogène dans le cadre d'études de dynamique moléculaire.

#### **2.1.4. L'étude de la dynamique moléculaire par diffusion quasi-élastique**

La diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) est une technique très performante pour étudier les mouvements diffusifs qui présentent des temps caractéristiques allant de la nano- à la picoseconde, correspondant à des transferts en énergie  $\Delta E$  allant de  $1\mu\text{eV}$  à  $1\text{meV}$ . Il s'agit de mouvements individuels tels que les mouvements de translation et de rotation des molécules dans les liquides, la rotation de groupements chimiques ou de molécules dans des phases solides désordonnées....

L'apparition des sources de neutrons froids a permis de concevoir des spectromètres spécialement adaptés à l'étude des mouvements diffusifs : les spectromètres à temps de vol (TOF), à rétrodiffusion (BS) et à écho de spin (NSE). Les spectromètres TOF et BS mesurent essentiellement la diffusion incohérente dans les systèmes hydrogénés, et donc les déplacements individuels des atomes, c'est-à-dire leur diffusion et/ou leur rotation. Le spectromètre NSE, en revanche, permet de mesurer la diffusion cohérente, qui donne accès à la dynamique collective des molécules.\* Le schéma ci-dessous présente les échelles de longueur et de temps accessibles par le TOF, le BS et le NSE. La bonne complémentarité de ces trois instruments permet ainsi une étude complète d'un système sur différentes échelles de temps allant de la picoseconde à la nanoseconde. (Figure 12) Dans le cadre de cette étude, nous nous limiterons aux spectromètres à temps de vol (TOF) et à rétrodiffusion (BS) qui correspondent aux échelles de temps caractéristiques de nos systèmes eau/sucre.

---

\* Le spectromètre NSE mesure en réalité la différence entre la diffusion cohérente de spin et la diffusion incohérente de spin pondérée d'un facteur  $-1/3$ . Il est alors possible, pour des systèmes ne présentant pas un taux d'incohérent trop élevé de mesurer la diffusion cohérente de spin.

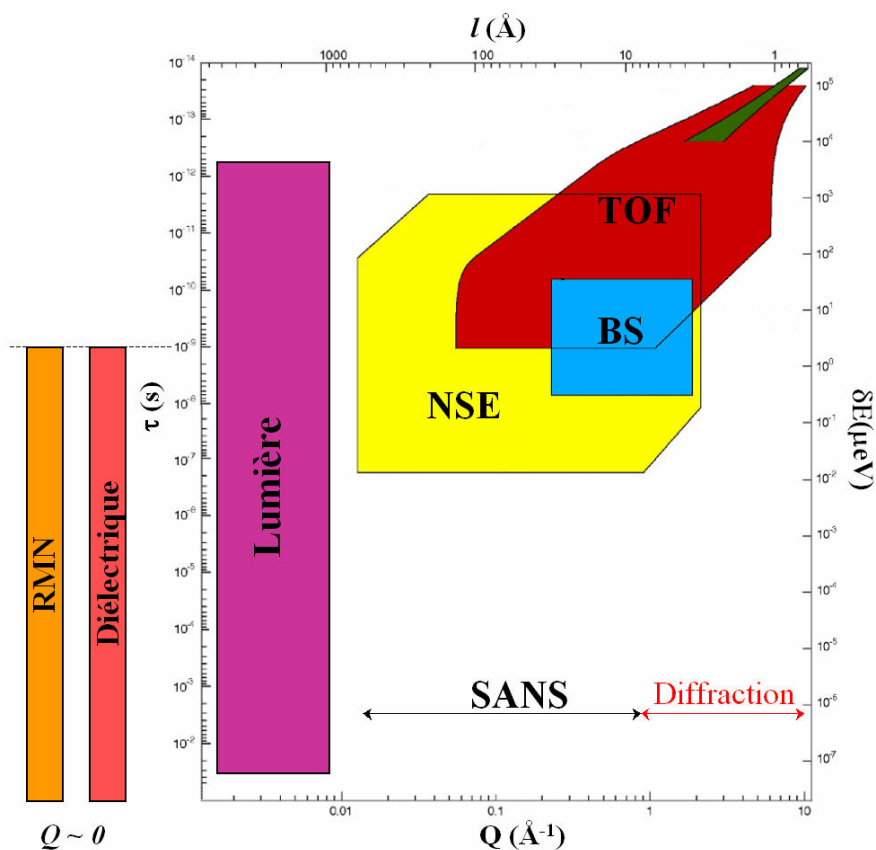


Figure 12 : Représentation schématique des échelles de longueur et des échelles de temps accessibles avec les techniques de diffusion de la lumière ou de neutrons (TOF, BS et NSE) et les techniques spectroscopiques (RMN et diélectrique).

## 2.2. DYNAMIQUE MOLECULAIRE DE SUCRES EN SOLUTION AQUEUSE

La dynamique moléculaire de monosaccharides en solution aqueuse avait commencée au sein de notre équipe par les travaux sur le D-glucose de César Talón<sup>76</sup> et Luis Smith<sup>75</sup>. Ils avaient pour but d'étudier la dynamique de l'eau et du sucre en une seule et même expérience. Cependant, ces travaux ont été réalisés en deux temps, par des expérimentateurs différents et sur deux types de spectromètres présentant des résolutions assez différentes: un spectromètre à temps-de-vol et un spectromètre à rétrodiffusion. Notre intention est donc d'asseoir ces résultats en réalisant dans les mêmes conditions ces échantillons une deuxième fois et en les mesurant cette fois-ci sur les deux types de spectromètres. Si les résultats concordent, ces valeurs seront alors utilisées comme des références pour l'étude de la dynamique des solutions confinées qui est au cœur de cette étude.

## 2.2.1. Dynamique moléculaire du D-glucose

### 2.2.1.1. Préparation des solutions de D-glucose / échange isotopique

Les solutions aqueuses de sucre sont des systèmes fortement hydrogénés, et leur étude conduirait à étudier la dynamique simultanée du solvant et du soluté. En milieu dilué, comme c'est le cas ici, la proportion en eau est écrasante, et la contribution du solvant est donc de fait très largement majoritaire. Afin de découpler la dynamique moléculaire du solvant de celle des molécules de sucre elles-mêmes, une substitution isotopique ciblée est nécessaire. Cependant, les hydrates de carbone sont des composés qui présentent des atomes d'hydrogène dits *échangeables* liés aux atomes d'oxygène, et des atomes d'hydrogène dits *non-échangeables* liés eux à des atomes de carbone. Cette terminologie *échangeable/non-échangeable* témoigne de l'aspect dynamique des échanges atomiques qui prennent place en solution. Les hydrogènes échangeables sont ceux qui peuvent « s'échanger » avec les atomes d'hydrogène des molécules de solvant voisines, à la différence des atomes d'hydrogène dits non-échangeables qui eux restent attachés à leur atome de carbone. Les sucres participeront donc inévitablement à la diffusion. Cependant, si le « masquage » intégral des molécules de sucre est infaisable pratiquement, il est cependant possible de s'en prémunir le plus possible en réalisant des prétraitements ciblés à l'aide de la substitution isotopique H/D adaptée à la dynamique que l'on veut observer, celle du solvant ou du soluté:

#### (1) Si l'on étudie la **dynamique moléculaire du solvant**.

L'objectif principal est d'étudier la diffusion du solvant, il est donc impératif de masquer celle du sucre. Lorsque l'on dissout des molécules complètement deutérées de D-glucose ( $C_6D_{12}O_6$ ) dans de l'eau légère ( $H_2O$ ), 5 des 12 atomes d'hydrogène du sucre s'échangent inévitablement avec les hydrogènes du solvant. Il n'est donc pas judicieux de deutérer intégralement le D-glucose, seul une deutération des hydrogènes non-échangeables des sucres ( $C_6D_7H_5O_6$ ) suffisent à abaisser au maximum la diffusion incohérente émanant des hydrates de carbone.

#### (2) Si l'on étudie la **dynamique moléculaire du soluté**.

L'idée désormais est de masquer le signal du solvant pour ne s'intéresser plus qu'à celui du sucre. L'utilisation de l'eau lourde ( $D_2O$ ) permettra de minimiser la diffusion incohérente provenant du solvant. De plus, afin de s'affranchir des échanges probables entre le soluté et le solvant, le D-glucose a été tout d'abord mélangé avec de l'eau lourde pour remplacer les 5 atomes d'hydrogène échangeables par des atomes de deutérium.\* Ce sucre partiellement deutéré ( $C_6D_5H_7O_6$ ) est ensuite dissout, dans des proportions adéquates, dans du  $D_2O$  pour la préparation des échantillons.

---

\* Le D-glucose (Sigma-Aldrich) a été dissout dans un large excès de  $D_2O$  et agité pendant plusieurs heures en boîte à gants. Cette solution de sucre partiellement deutérée a ensuite été placée en étuve à vide afin d'évaporer l'excédent de solvant. La poudre blanche obtenue a été utilisée dans la réalisation des solutions.

Trois concentrations molaires en sucre ont été sélectionnées pour cette étude: 1:20, 1:55 et 0:100  $C_6H_{12}O_6 : H_2O$  ; ces concentrations correspondent à des concentrations massiques en sucre de 33,3, 15,4 et 0 wt.% respectivement, dans le cas de solutions complètement hydrogénées.

### 2.2.1.2. Conditions expérimentales

Les expériences de QENS ont été réalisées au NIST National Center for Neutron Research (NCNR) sur deux spectromètres: le spectromètre à temps-de-vol appelé disk chopper time-of-flight spectrometer<sup>85</sup> (DCS) et sur le high-flux backscattering spectrometer<sup>86</sup> (HFBS), qui est un spectromètre à rétrodiffusion. Dans les deux cas, les solutions ont été placées dans des porte-échantillons cylindriques en aluminium présentant un espace annulaire de 0,1 ou 0,44mm, scellés, et placés dans un cryostat dans lequel la température est régulée à  $\pm 1$ K.

Les expériences sur le DCS ont été réalisées à 280 K avec une longueur d'onde incidente de 6 Å ( $0,25 < Q < 1,93 \text{ \AA}^{-1}$ ). La résolution en énergie et la normalisation en intensité ont été déterminées à partir de la mesure d'un cylindre creux de vanadium réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons. La résolution instrumentale a été estimée à 55µeV à partir de la largeur à mi-hauteur du pic élastique du vanadium.

Les expériences sur le HFBS ont été réalisées à 280 K avec une longueur d'onde incidente de 6,27 Å ( $0,36 < Q < 1,52 \text{ \AA}^{-1}$ ) pour une résolution instrumentale de 1,2µeV. La fenêtre de transfert énergétique est de  $\pm 36$ µeV.

Nous avons mesuré sur ces deux spectromètres:

- Un spectre de diffusion du vanadium,
- Un spectre pour chaque porte échantillon en aluminium vide (0,1 et 0,44mm),
- Les échantillons à 280K (Tableau 4).

La durée d'acquisition moyenne de chaque spectre était de 12 heures pour le DCS et de 24 heures pour le HFBS. La dénomination d-glc correspond à un D-glucose sur lequel les hydrogènes *non-échangeables* ont été substitués par des atomes de deutérium ( $C_6D_7H_5O_6$ ). De la même manière, h-glc correspond à un D-glucose sur lequel les hydrogènes *échangeables* ont été échangés par des deutériums ( $C_6D_5H_7O_6$ ).

Echantillons	wt.% en D-glucose	Epaisseur (mm)	Température (K)
H <sub>2</sub> O	0%	0,1	280
D <sub>2</sub> O	0%	0,44	280
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	0,1	280
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	0,44	280
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	0,44	280
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	0,44	280

**Tableau 4 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les échantillons mesurés sur le DCS et le HFBS. (d-glc: C<sub>6</sub>D<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> ; h-glc: C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>)**

### 2.2.1.3. Traitement des données expérimentales

Durant une expérience de diffusion, et plus particulièrement dans le cas des spectromètres TOF et BS, nous mesurons le nombre de neutrons  $\Delta n(t)$  diffusés pendant le temps  $T$  par l'échantillon, détectés dans le canal correspondant au temps de vol  $t$  et de largeur  $\Delta t$ , par un détecteur placé à un angle  $\theta$  et couvrant un angle solide  $\Delta\Omega$ :

$$\Delta n(t) = \Phi_0 T \Delta\Omega \eta A \frac{d^2 \sigma(\theta, t)}{d\Omega dt} \Delta t$$

où :

- $\Phi_0$  est le flux de neutrons incidents,
- $\eta$  est l'efficacité du détecteur,
- $A$  est un facteur qui prend en compte l'absorption de l'échantillon,
- $\frac{d^2 \sigma(\theta, t)}{d\Omega dt}$  est la section efficace de diffusion en échelle de temps-de-vol.

La section efficace de diffusion en échelle de temps-de-vol  $d^2 \sigma(\theta, t)/d\Omega dt$  donne accès à la section efficace de diffusion en énergie  $d^2 \sigma(\theta, \omega)/d\Omega dE$ \*, qui est proportionnelle au facteur de structure  $S(Q, E)$  qui nous intéresse.

---

\* La section efficace de diffusion en échelle de temps-de-vol  $d^2 \sigma(\theta, t)/d\Omega dt$  et la section efficace de diffusion en énergie  $d^2 \sigma(\theta, \omega)/d\Omega dE$  sont liés par la relation suivante :  $\frac{d^2 \sigma(\theta, \omega)}{d\Omega dE} = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2 \sigma(\theta, t)}{d\Omega dt} \left( \frac{dt}{dE} \right)$ .

$dt/dE$  peut être déduite de la relation qui lie le temps de vol  $t$  à la distance  $D$  séparant l'échantillon du détecteur par l'expression  $t^2 = \frac{m_n D^2}{2\hbar(E_0 - E)}$  où  $m_n$  est la masse du neutron.

L'objectif est donc d'obtenir le facteur de structure dynamique  $S(Q, E)$ , qui contient toute l'information du système, à partir des données brutes mesurées expérimentalement, c'est-à-dire à partir de  $\Delta n(t)$ . Pour ce faire, un traitement en plusieurs étapes des données expérimentales a été réalisé à l'aide de la série de programmes DAVE développée à NIST.<sup>87</sup>

### 2.2.1.3.1. Normalisation au moniteur

Le flux  $\Phi_0$  pouvant être fluctuant, et les durées de mesures  $T$  plus ou moins longues, il est indispensable de rapporter les spectres au même nombre de neutrons incidents pour pouvoir les comparer. Tous les spectres sont donc normalisés par la grandeur  $\Phi_0.T$ , qui représente le nombre de neutrons effectivement reçus par l'échantillon.

### 2.2.1.3.2. Soustraction de la cellule vide

L'aluminium est utilisé de manière courante dans la fabrication des instruments de neutronique parce qu'il ne donne pas ou très peu de diffusion incohérente ( $\sigma_{inc} = 0,0082$  barn). C'est la raison pour laquelle, la plupart des porte-échantillons pour ces types de spectromètre sont en aluminium. Néanmoins, bien que le signal du porte-échantillon soit purement élastique, de la diffusion incohérente « parasite » provenant d'impuretés peut apparaître et fausser nos mesures. Afin de s'affranchir de tels problèmes et d'extraire le signal de la solution ( $D_S$ ), on soustrait au signal de diffusion ( $D_{S+EC}$ ) le signal de la cellule vide ( $D_{EC}$ ) accompagné d'un coefficient  $A$  qui prend en compte la transmission de l'échantillon:

$$D_S = D_{S+EC} - A.D_{EC} \quad (\text{Eq. 1})$$

La transmission des échantillons a été calculée à partir des sections efficaces cohérentes et incohérentes du solvant et du soluté. Les transmissions étant toutes supérieures à 0,9, nous avons considéré comme négligeable les diffusions multiples. (Tableau 5)

Echantillons	wt.% en D-glucose	Epaisseur (mm)	Transmission
H <sub>2</sub> O	...	0,1	0,94
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:55	15%	0,1	0,95
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:20	33%	0,44	0,98
D <sub>2</sub> O	...	0,44	0,98
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15%	0,44	0,96
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33%	0,44	0,95

**Tableau 5 : Tableau récapitulatif des épaisseurs et des valeurs des transmissions pour les différents échantillons utilisés**



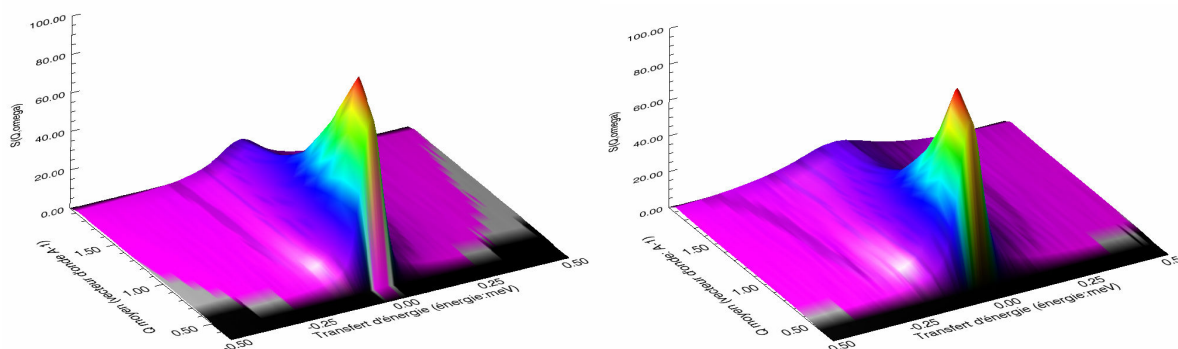
### 2.2.1.3.3. Normalisation au vanadium

Les détecteurs ne présentent pas tous la même efficacité et afin de rétablir une bonne homogénéité, il convient de normaliser les spectres par le signal obtenu par un échantillon de vanadium, qui est un diffuseur purement incohérent. De cette manière, tous les détecteurs présenteront la même efficacité après correction.

### 2.2.1.3.4. Regroupement

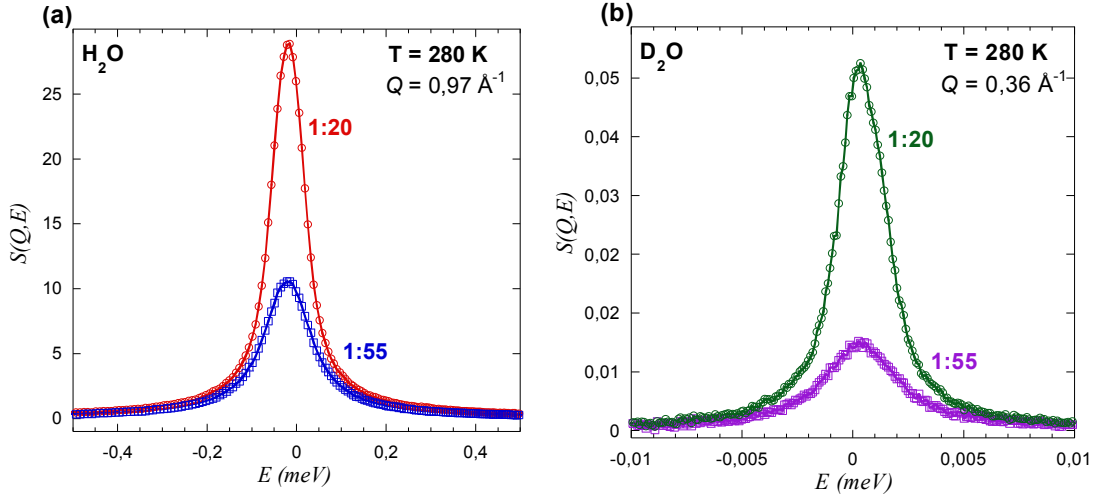
Les spectres de diffusion obtenus au niveau de chaque détecteur ne présentent pas toujours une statistique suffisante pour être exploitable, et il est courant de sommer les spectres sur des groupes de détecteurs situés dans une même région de l'espace. Dans notre cas, le nombre de groupes s'élève à 16, et ce sont ces spectres regroupés que l'on analysera par la suite.

Toutes ces étapes nous ont donc conduit à déterminer le facteur de structure dynamique  $S(Q, E)$ . Les représentations tridimensionnelles des fonctions de diffusion  $S(Q, E)$  pour les échantillons d-glc+H<sub>2</sub>O, 1:20 et d-glc+H<sub>2</sub>O, 1:55 mesurés sur le DCS sont présentés en figure 13.



**Figure 13 :  $S(Q, E)$  en fonction du transfert d'énergie  $E$  et du transfert de moment  $Q$  pour les échantillons d-glc+H<sub>2</sub>O, 1:20 (gauche) et d-glc+H<sub>2</sub>O, 1:55 (droite) obtenus sur le spectromètre à temps-de-vol DCS.**

La figure 14, quant à elle, présente une coupe de ces mêmes fonctions de diffusion pour une valeur de  $Q$  donnée, ici pour  $Q = 0,97 \text{ \AA}^{-1}$ . Une coupe similaire a été réalisée sur les fonctions de diffusion des échantillons h-glc+D<sub>2</sub>O, 1:20 et h-glc+D<sub>2</sub>O, 1:55, obtenues sur le HFBS pour  $Q = 0,36 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure 14 :** (a) Spectres obtenus sur le DCS pour le  $d\text{-glc}+\text{H}_2\text{O}$ , 1:20 (rouge) et  $d\text{-glc}+\text{H}_2\text{O}$ , 1:55 (bleu). (b) Spectres obtenus sur le HFBS pour le  $h\text{-glc}+\text{D}_2\text{O}$ , 1:20 (vert) et  $h\text{-glc}+\text{D}_2\text{O}$ , 1:55 (violet).

Une première analyse visuelle de ces coupes nous montre un effet significatif de la concentration en sucre sur l'intensité et la largeur à mi-hauteur des spectres, et ce aussi bien sur le spectromètre à temps de vol (DCS) que sur le spectromètre à rétrodiffusion (HFBS), qui présentent pourtant des résolutions très différentes.

#### 2.2.1.4. Modélisation des spectres

Une manière courante d'analyser des spectres de diffusion de neutrons est de postuler que les différents types de mouvements : vibrationnels, rotationnels et translationnels sont découplés. Ceci n'a de validité que si les dynamiques respectives présentent au moins un ou plusieurs ordre(s) de grandeur d'écart. Dans le cadre de cette approximation, la fonction de diffusion  $S_{inc}(\vec{Q}, E)$  s'exprime alors comme le produit de convolution des facteurs de structure correspondant aux différents types de mouvements :

$$S_{inc}(\vec{Q}, E) = S_V(\vec{Q}, E) \otimes S_R(\vec{Q}, E) \otimes S_T(\vec{Q}, E) \quad (\text{Eq. 2})$$

où  $S_V(\vec{Q}, E)$ ,  $S_R(\vec{Q}, E)$  et  $S_T(\vec{Q}, E)$  sont les fonctions de diffusion vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle respectivement.

Dans la région quasi-élastique qui nous intéresse (c'est-à-dire pour des énergies  $\Delta E < 1\text{meV}$ ), la fonction de diffusion vibrationnelle se limite à un facteur Debye-Waller (DW)\*. Le DW est

---

\* Le facteur Debye-Waller (DW) s'exprime en fonction du déplacement quadratique moyen  $\langle u^2 \rangle$  et du transfert de moment  $Q$  :  $DW = e^{-\langle u^2 \rangle Q^2 / 3}$ .

indépendant de l'énergie et prend en compte la diminution de l'intensité quasi-élastique en fonction de  $Q$ , une diminution qui est liée à des mouvements rapides se produisant en dehors de la région quasi-élastique.<sup>88</sup> La fonction de diffusion peut alors être exprimée uniquement en fonction des facteurs de structure dynamique de rotation et de translation dans le domaine quasi-élastique considéré :

$$S_{inc}(\vec{Q}, E) = \exp\left(\frac{-\langle u^2 \rangle \cdot Q^2}{3}\right) \cdot [S_R(\vec{Q}, E) \otimes S_T(\vec{Q}, E)] \otimes R(E) \quad (\text{Eq. 3})$$

La fonction de diffusion totale n'est désormais composée que de deux termes correspondant à des mouvements de type diffusifs. Deux modèles sont couramment utilisés pour décrire ces type de mouvements : (i) le modèle dit de diffusion par sauts, et (ii) le modèle de l'exponentielle étirée. Dans notre cas, le modèle de l'exponentielle étirée ne nous a pas permis d'obtenir un ajustement satisfaisant et par conséquent n'a pas donné de résultats probants. C'est pour cette raison que nous ne décrirons ici que le modèle de diffusion par sauts. Ce modèle comporte deux composantes, une gaussienne, qui prend en compte la diffusion élastique, et une composante Lorentzienne, qui prend en compte tous les autres types de mouvements présents dans le système.

La deuxième loi de Fick, également baptisée *équation de diffusion*, gouverne les mouvements de diffusion continue :

$$D \cdot \nabla^2 C(r, t) = \frac{\partial C(r, t)}{\partial t} \quad (\text{Eq. 4})$$

dans laquelle  $C(r, t)$  est la probabilité pour une particule d'être à la position  $r$  à l'instant  $t$  et  $D$  est le coefficient de diffusion de cette particule.

Sachant que les conditions aux limites sont  $C(r, 0) = N \cdot \delta(r)$  ( $N$  est le nombre total de particules) et  $C(r, t \rightarrow \infty) = 0$ , la solution de cette équation est une gaussienne\*. Sa double transformée de Fourier dans l'espace et le temps permet d'accéder au facteur de structure dynamique incohérent :

$$S_{inc}(Q, E) = \mathcal{L}(Q, E) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(Q)}{\Gamma(Q)^2 + E^2} \quad (\text{Eq. 5})$$

Le spectre de neutrons correspondant est une Lorentzienne avec une demi-largeur à mi-hauteur  $\Gamma(Q)/2$ . La théorie d'Einstein<sup>89</sup> sur le mouvement Brownien permet de faire le lien entre

---

\* L'équation de la fonction gaussienne solution de l'équation est :  $C(r, t) = \frac{N}{(4\pi Dt)^{3/2}} \cdot \exp(-r^2/4Dt)$

l'élargissement de la fonction de diffusion et le coefficient de diffusion. Le modèle de diffusion continue prédit pour  $\Gamma(Q)$  la forme suivante :

$$\Gamma(Q) = 2\hbar D Q^2 \quad (\text{Eq. 6})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion.

Cependant, ce modèle n'est valide que pour des forces d'interaction intermoléculaires relativement faibles, et dans le cas d'interactions plus fortes, comme dans les liquides structurés par exemple, il est remplacé par le *modèle de diffusion par sauts*. Ce modèle décrit des systèmes dans lesquels les molécules présentent des mouvements oscillants localisés présentant occasionnellement des mouvements de translation, durant lesquels les molécules peuvent diffuser sur des distances supérieures à leur amplitude de vibration. Le *modèle de diffusion par sauts* définit deux nouveaux temps caractéristiques : (i) le temps de saut  $\tau_J$  durant lequel la particule diffuse, et (ii) le temps de résidence  $\tau_0$  durant lequel la particule oscille sans translation.<sup>90</sup> Dans la partie quasi-élastique, ce modèle donne lieu à des lois de diffusion qui dévient du régime continu pour de grandes valeurs de  $Q$ . La largeur à mi-hauteur s'exprime alors de la manière suivante :

$$\Gamma(Q) = \frac{2\hbar D Q^2}{1 + Q^2 D \tau_J}^{**} \quad (\text{Eq. 7})$$

Le temps de saut  $\tau_J$  et la longueur de saut caractéristique  $l_0$  sont reliés au coefficient de diffusion  $D$  par la relation :

$$D = \frac{l_0^2}{\tau_J} \quad (\text{Eq. 8})$$

La fonction de diffusion translationnelle  $S_T(Q, E)$  utilisée ici est donc extraite de ces travaux classiques et de travaux plus récents sur l'eau<sup>91,92</sup> dans lesquels  $S_T(Q, E)$  est modélisée par la fonction Lorentzienne  $\mathcal{L}(W_t, E)$  suivante:

$$S_T(Q, E) = \mathcal{L}(W_t, E) = \frac{1}{\pi} \frac{W_t/2}{(W_t/2)^2 + E^2} \quad (\text{Eq. 9})$$

avec  $W_t = \frac{2\hbar D Q^2}{1 + l^2 Q^2/6}$

---

\*\* Notons que pour des petites valeurs de  $Q$ , la loi de diffusion par saut se réduit au modèle continu. (Eq. 6)

La diffusion rotationnelle, quant à elle, a été modélisée à l'aide des premiers termes du développement limité développé par Sears<sup>93</sup> pour la diffusion rotationnelle d'une molécule libre:

$$S_R(Q, E) = A_0 \delta(E) + \sum_{i=1}^{\infty} A_i(Q) \mathcal{L}'(W_i, E) \quad (\text{Eq. 10})$$

avec  $A_i(Q) = (2i+1)j_i^2(a_m Q)$ , où  $a_m$  est le rayon moléculaire effectif,  $W_i = \frac{\hbar i(i+1)}{3\tau_R}$ , et  $\tau_R$  est le temps de relaxation rotationnel.

Dans la gamme de  $Q$  utilisée ici, c'est-à-dire pour  $Q < 2\text{\AA}^{-1}$ , le coefficient  $a_m Q$  présente une décroissance rapide avec  $i$ , et au-delà de  $i=3$ , les termes deviennent négligeables. Ici, seuls les deux premiers termes de ce développement, qui contribuent de manière significative, ont été considérés dans cette étude.

Dans l'approximation d'une diffusion cohérente négligeable devant le signal incohérent, et à partir des équations précédentes, nous pouvons exprimer littéralement le facteur de structure dynamique total incohérent :

$$S_{total}^{inc}(Q, E) = \exp\left(\frac{-\langle u^2 \rangle Q^2}{3}\right) \left\{ \mathcal{L}'(W_i, E) \otimes \left[ A_0 \delta(E) + \sum_{i=1}^{\infty} A_i(Q) \mathcal{L}'(W_i, E) \right] \right\} \otimes R(E) \quad (\text{Eq. 11})$$

dans lequel  $R(E)$  est la résolution de l'instrument, obtenue en mesurant un spectre élastique de l'échantillon complètement gelé ou un échantillon de vanadium.

A partir de l'ajustement, pour chaque valeur de transfert de moment  $Q$ , du facteur de structure dynamique total incohérent (Eq. 11) au signal quasi-élastique incohérent expérimental, il est possible d'extraire les paramètres suivants :

1. la largeur à mi-hauteur  $W_t = \frac{2\hbar D Q^2}{1+l^2 Q^2/6}$  de la Lorentzienne « étroite » qui décrit les mouvements de translations des molécules,
2. la largeur à mi-hauteur  $W_r$  de la Lorentzienne « large » qui décrit les mouvements de rotation des molécules.

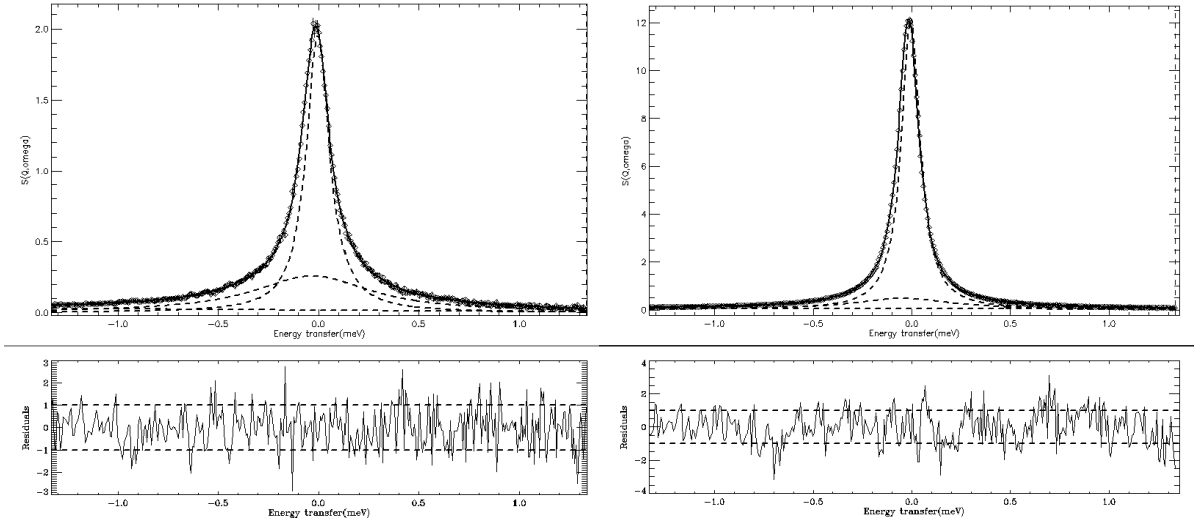
## 2.2.1.5. Résultats

### 2.2.1.5.1. DCS

La fonction de diffusion théorique  $S_{total}^{inc}(Q, E)$  a été ajustée aux données expérimentales pour chaque valeur de transfert de moment  $Q$ . Le meilleur ajustement a été obtenu en combinant une fonction gaussienne étroite (fonction delta), deux fonctions Lorentziennes (une large et une plus étroite) et une ligne de base à pente non nulle afin d'autoriser une légère déviation du signal de diffusion inélastique (Figure 15). L'expression complète est donnée ci-dessous :

$$S_{inc}(Q, E) = [\delta(E) + c_1(Q).L(W_1, E) + c_2(Q).L(W_2, E) + a + bE] \otimes R(E) \quad (\text{Eq. 12})$$

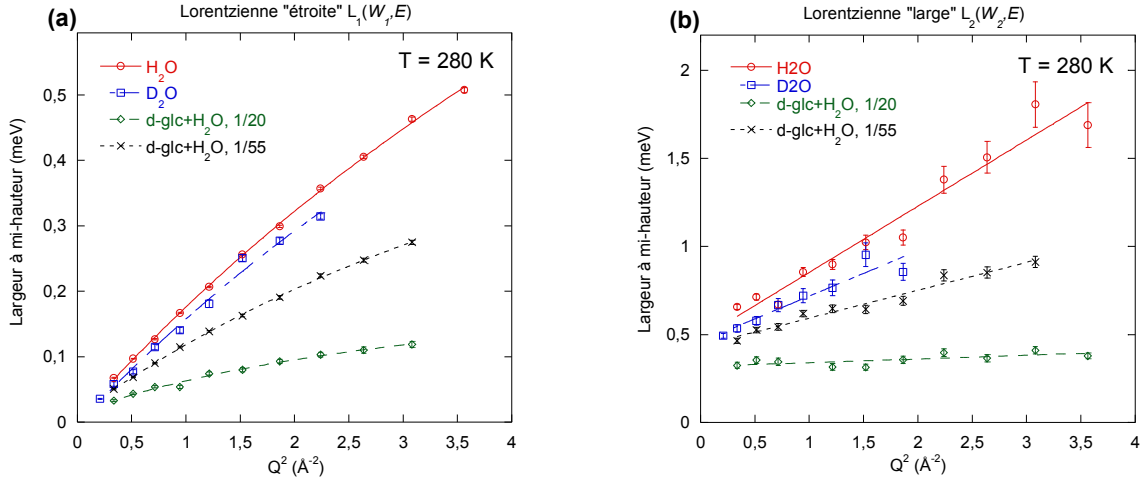
où  $R(E)$  est la résolution instrumentale et  $L(W_i, E)$  une fonction Lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur  $W_i$ , et  $\delta(E)$  une fonction delta.



**Figure 15 : Deux exemples d'ajustements des données du DCS composés de deux fonctions Lorentziennes et d'une ligne de base. Il s'agit ici de l'eau ( $H_2O$ ) à gauche et du d-glc+ $H_2O$ , 1:55 à droite à 280K et à  $Q = 0,97\text{\AA}^{-1}$ . Les résidus sont présentés en dessous de chaque courbe.**

Deux fonctions Lorentziennes sont ici nécessaires dans l'ajustement : (i) une large pour les mouvements de rotation de la molécule, et (ii) une que l'on qualifiera d'étroite pour les mouvements d'ensemble des molécules.

Les expressions théoriques de  $W_i$  (Eq. 9 et 10) montrent une dépendance en  $Q^2$  de la largeur à mi-hauteur pour les deux types de mouvements diffusifs. Le tracé de ces largeurs à mi-hauteur  $W_1$  et  $W_2$  en fonction de  $Q^2$  est présenté dans la figure 16 pour les trois échantillons dont le solvant est l'eau ( $H_2O$ , d-glc+ $H_2O$ , 1/20 et d-glc+ $H_2O$ , 1/55) ainsi que pour l'échantillon contenant de l'eau lourde uniquement ( $D_2O$ ).



**Figure 16 :** Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_1$  (a) et de la Lorentzienne large  $W_2$  (b) ajustées aux données de l'eau et des solutions de glucose. Les courbes représentent les ajustements effectués à partir des équations 9 et 10.

Le tracé de  $W_1$  en fonction de  $Q^2$  montre une première région linéaire qui tend à s'aplanir pour atteindre une valeur constante théoriquement égale à  $1/\tau_0$ . Cette dépendance non-linéaire en  $Q^2$  de  $W_1$  renforce l'utilisation du *modèle de diffusion par sauts*. Nous remarquons que le plateau n'est atteint que pour l'échantillon le plus concentré en sucre en raison de la gamme de  $Q$  sondée ici. Le tracé de  $W_2$  en fonction de  $Q^2$  montre une dépendance linéaire à pente non nulle. Théoriquement,  $W_2$  est indépendante de  $Q^2$  dans le cas de mouvements parfaitement découplés. Cependant, pour pouvoir découpler complètement les deux types de mouvements, il aurait fallu pouvoir utiliser plus de deux fonctions Lorentziennes convoluées avec la résolution durant l'ajustement, ce qui n'a pas été possible dans notre cas. Nous estimerons donc  $W_2$  à sa valeur pour  $Q = 0$ .

La dépendance en  $Q^2$  des  $W_n$  a été ajustée par la méthode des moindres carrés à l'aide des expressions suivantes :

$$W_1 = \alpha_1 + \frac{\beta_1 Q^2}{1 + \gamma_1 Q^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

$$W_2 = \alpha_2 + \beta_2 Q^2 \quad (\text{Eq. 14})$$

L'expression de l'équation 13 a bien évidemment été choisie en rapport avec l'expression théorique de  $W_t$  déterminée précédemment. En revanche, celle de l'équation 14 a été choisie de manière purement empirique. Les ajustements sont présentés sur la figure 16 sous forme de lignes continues et les valeurs des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta_2$  sont regroupées dans le tableau 6. Nous pouvons remarquer le très bon accord qui existe entre les courbes expérimentales et théoriques, témoignant de la validité du modèle utilisé.

Echantillons	wt.% en D-glucose	$W_1$			$W_2$	
		$\alpha_1$ (meV)	$\beta_1$ (meV Å <sup>2</sup> )	$\gamma_1$ (Å <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ (meV)	$\beta_2$ (meV Å <sup>2</sup> )
H <sub>2</sub> O	0%	0,004 ± 0,004	0,186 ± 0,007	0,09 ± 0,01	0,48 ± 0,05	0,38 ± 0,03
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	0,010 ± 0,003	0,123 ± 0,005	0,14 ± 0,02	0,43 ± 0,02	0,16 ± 0,01
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	0,14 ± 0,02	0,07 ± 0,007	0,3 ± 0,1	0,32 ± 0,01	0,021 ± 0,007
D <sub>2</sub> O	0%	-0,004 ± 0,012	0,18 ± 0,03	0,1 ± 0,08	0,46 ± 0,04	0,26 ± 0,04
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	0,002 ± 0,006	0,07 ± 0,01	0,12 ± 0,09	0,38 ± 0,02	0,1 ± 0,01
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	...	...	...	...	...

**Tableau 6 : Valeurs des paramètres d'ajustement pour la Lorentzienne étroite  $W_1$  et pour la Lorentzienne large  $W_2$  à partir des mesures réalisées sur le DCS à 280K.**

Les valeurs des paramètres pour les échantillons h-glc+D<sub>2</sub>O, 1:55 et h-glc+D<sub>2</sub>O, 1:20 doivent être manipulées avec précaution. Le traitement direct de ces échantillons n'a pas permis de les ajuster de manière complètement satisfaisante. Il nous a fallu en effet soustraire le signal du solvant (D<sub>2</sub>O) afin de n'obtenir plus que celui du sucre. Ce traitement supplémentaire ne peut être considéré qu'approximatif en raison de la différence de dynamique moléculaire existante dans un solvant pur et dans un solvant contenant un soluté. Malgré cette soustraction, l'échantillon h-glc+D<sub>2</sub>O, 1:20 ne nous a pas permis d'obtenir de résultats valides. Cette difficulté de traitement a vraisemblablement deux origines :

(i) les contributions relatives de la diffusion cohérente et incohérente (Tableau 7) présentent un faible écart relatif qui invalident l'approximation d'une diffusion cohérente négligeable. Ce postulat n'étant plus vérifié, notre expression théorique de  $S_{total}^{inc}(Q, E)$  n'est donc plus utilisable.

(ii) La diffusion incohérente du solvant et celle du sucre s'équilibrent dans ces mélanges, rendant difficile la séparation des signaux, et ce, malgré les deutérations sélectives effectuées. Ainsi, au lieu de ne regarder que la dynamique du D-glucose comme initialement prévu, c'est la dynamique globale du mélange qui est sondée. (Tableau 7)

Echantillon	wt.% en D-glucose	Diffusion Incohérente		Diffusion Cohérente	
		du glucose	de l'eau	du glucose	de l'eau
H <sub>2</sub> O	0%	...	53,28	...	2,58
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	2,19	46,51	0,56	2,26
d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	4,93	38,05	1,27	1,85
D <sub>2</sub> O	0%	...	1,36	...	5,14
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	3,01	1,19	0,52	4,49
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	6,78	0,97	1,18	3,67

**Tableau 7 : Contributions relatives de la diffusion cohérente et incohérente émanant du D-glucose et de l'eau lourde ou légère.**



Pour les échantillons préparés avec de l'eau légère, l'approximation d'une diffusion cohérente négligeable reste valable en raison du fort écart relatif existant entre le signal cohérent et incohérent. De plus, les contributions relatives de l'incohérent du sucre et de l'eau sont suffisamment différentes pour permettre uniquement l'extraction du signal provenant du sucre.

En rapprochant l'équation 9 de l'équation 13, nous pouvons en déduire l'expression des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  et  $\gamma_1$  :

$$\alpha_1 = 0 \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\beta_1 = 2\hbar D \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\gamma_1 = \frac{l^2}{6} \quad (\text{Eq. 17})$$

De la même manière, en identifiant l'équation 10 à l'équation 14, il est possible de déterminer l'expression analytique de  $\alpha_2$  :

$$\alpha_2 = \frac{2\hbar}{3\tau_R} \quad (\text{Eq. 18})$$

Les paramètres  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$  et  $\alpha_2$  nous permettent donc d'accéder aux constantes physiques qui nous intéressent, c-à-d le coefficient de diffusion  $D$ , le temps de relaxation rotationnel  $\tau_R$  ainsi que la longueur de saut effective  $l$ . Les valeurs de ces constantes sont répertoriées dans le tableau 8 suivant.

	Echantillons	wt.% en D-glucose	$D$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$l$ ( $\text{\AA}$ )	$\tau_R$ (ps)
	H <sub>2</sub> O	0%	1,42 ± 0,05	0,72 ± 0,05	0,9 ± 0,1
Dynamique du solvant	d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	0,94 ± 0,04	0,92 ± 0,05	1,01 ± 0,04
	d-glc+H <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	0,53 ± 0,05	1,2 ± 0,2	1,38 ± 0,07
	D <sub>2</sub> O	0%	1,4 ± 0,2	0,8 ± 0,3	0,96 ± 0,08
Dynamique du D-glucose	h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	0,5 ± 0,1	0,7 ± 0,3	1,16 ± 0,05
	h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	...	...	...

**Tableau 8 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$  et  $W_2$  en fonction de  $Q$ .**

### 2.2.1.5.2. HFBS

La figure 17 présente les fonctions de structure dynamique  $S(Q, E)$  des échantillons  $H_2O$ ,  $D_2O$ , h-glc+ $D_2O$ , 1:20 et h-glc+ $D_2O$ , 1:55. Nous remarquons une nette influence de l'effet de la concentration sur le profil de diffusion. Ainsi, lorsque la concentration en D-glucose s'accroît, l'intensité du pic augmente et sa largeur diminue, témoignant d'un ralentissement général de la dynamique moléculaire du système.

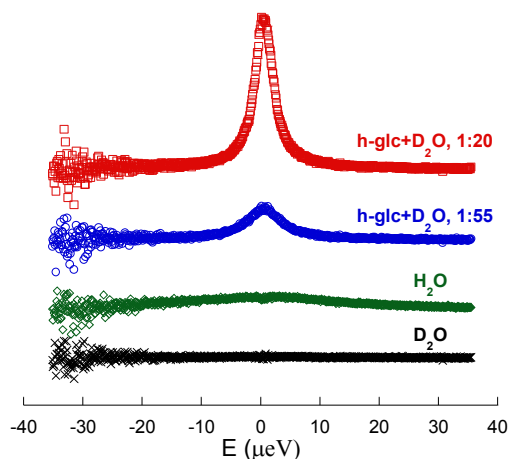


Figure 17 : Spectres mesurés sur le HFBS pour les échantillons  $D_2O$  (croix),  $H_2O$  (losanges), h-glc+ $D_2O$ , 1:20 (cercles) et h-glc+ $D_2O$ , 1:55 (carrés) à 280K pour un vecteur de diffusion  $Q = 0,47\text{\AA}^{-1}$ .

Les mesures réalisées sur le DCS sur ces mêmes échantillons nous ont donné des temps de relaxation de l'ordre de la picoseconde et des constantes de diffusion proches de  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$  pour les molécules d'eau à 280K. Dans la gamme des valeurs de  $Q$  utilisées ici, ces valeurs correspondent à des largeurs à mi-hauteur maximales de l'ordre de  $\sim 200\text{-}1500 \mu\text{eV}$  pour la partie rotationnelle et de  $\sim 300 \mu\text{eV}$  pour la partie translationnelle.\* La part de l'eau dans la diffusion totale se résume donc à un signal très large de faible intensité qui ne contribue pas significativement au profil de diffusion, comme en témoignent les profils de l'eau de la figure 17. Il en est de même pour les mouvements de rotation des molécules de sucre qui présentent des temps de relaxation de l'ordre de la picoseconde, et les énergies mises en jeu ( $0,3 < E < 2\text{meV}$ ) sont bien en dehors de la fenêtre énergétique considérée ici. De ce fait, l'ajustement n'a nécessité l'utilisation que d'une unique fonction Lorentzienne. Les dynamiques respectives des six échantillons et la sensibilité instrumentale n'ont permis d'exploiter que les échantillons h-glc+ $D_2O$ , 1:20 et h-glc+ $D_2O$ , 1:55, les quatre autres présentant des dynamiques beaucoup trop rapides. Néanmoins, l'ajustement aux données expérimentales, composé dans ce cas d'une fonction delta, d'une fonction Lorentzienne et d'une ligne de base à pente non nulle, a donné des résultats concluants.

\*La fenêtre énergétique du spectromètre à rétrodiffusion HFBS ( $\pm 36\mu\text{eV}$ ) est nettement plus étroite que celle du spectromètre à temps-de-vol DCS ( $\sim 15\text{meV}$ ).

Le tracé de la largeur à mi-hauteur de l'unique fonction Lorentzienne considérée en fonction de  $Q^2$  est présenté sur la figure 18. Cette figure montre de manière non équivoque l'effet de la concentration en D-glucose sur la dynamique moléculaire de ce même monosaccharide. Comme en témoignent les barres d'erreur de l'échantillon contenant 15% de D-glucose, la dynamique des molécules de sucre sort rapidement de la fenêtre énergétique de l'instrument, confirmant nos hypothèses précédentes pour les échantillons hydrogénés.

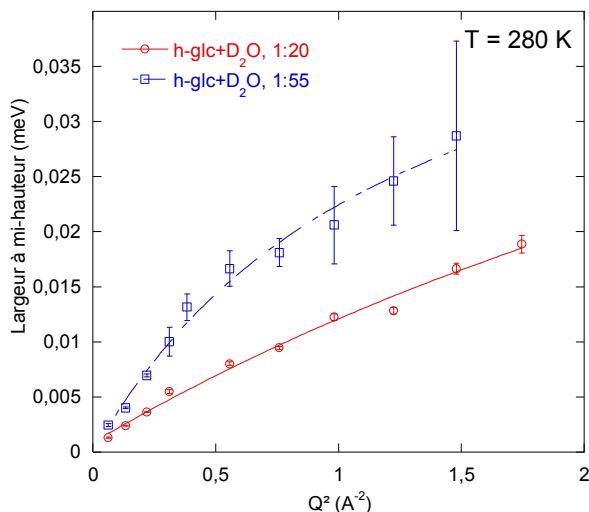


Figure 18 : Largeur à mi-hauteur,  $W_1$ , de la fonction Lorentzienne étroite ajustée aux mesures expérimentales des solutions de glucose mesurées sur le HFBS.

Les valeurs des paramètres d'ajustement sont présentées dans le tableau 9 et les constantes physiques qui en découlent sont présentées dans le tableau 10.

Echantillons	wt.% en D-glucose	$\alpha_1$ (meV)	$\beta_1$ (meV $\text{\AA}^2$ )	$\gamma_1$ ( $\text{\AA}^2$ )
D <sub>2</sub> O	0%	...	...	...
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	-0,0002 ± 0,0013	0,04 ± 0,008	0,8 ± 0,3
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	0,0009 ± 0,0005	0,013 ± 0,002	0,2 ± 0,1

Tableau 9 : Valeurs des paramètres d'ajustement pour la Lorentzienne étroite à partir des mesures réalisées sur le HFBS à 280K.

Echantillons	wt.% en D. glucose	$D^{glucose}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ ( $\text{\AA}$ )
D <sub>2</sub> O	0%	...	...
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:55	15,4%	$0,31 \pm 0,06$	$0,2 \pm 0,4$
h-glc+D <sub>2</sub> O, 1:20	33,3%	$0,1 \pm 0,01$	$1,0 \pm 0,3$

Tableau 10 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W$  en fonction de  $Q$  réalisés sur les données du HFBS :  $D^{glucose}$  (Coefficient de diffusion) et  $l$  (distance de saut effective).

## 2.2.1.6. Discussion

### 2.2.1.6.1. Dynamique translationnelle

#### Dynamique translationnelle du sucre

Les coefficients de diffusion du sucre pour les deux séries de mesures précédentes sont regroupés pour plus de clarté dans la figure 19 et sont accompagnés d'autres résultats expérimentaux parus dans la littérature.<sup>75,77</sup>

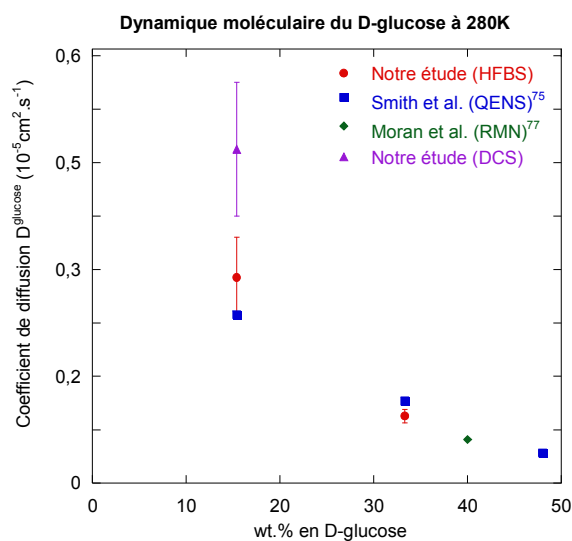


Figure 19 : Coefficients de diffusion des molécules de D-glucose ( $D^{glucose}$ ) à 280K déterminés expérimentalement dans cette étude. Les autres résultats sont tirés de travaux expérimentaux<sup>75,77</sup> présents dans la littérature.

La figure ci-dessus présente la variation du coefficient de diffusion  $D^{glucose}$  en fonction de la concentration massique en sucre de la solution. Cette figure montre une diminution d'un facteur 2-3\* du coefficient de diffusion alors que la concentration est multipliée par 2. Un tel résultat est à rapprocher de différents travaux expérimentaux et théoriques présents dans la littérature<sup>49,75,76,77</sup>. Les travaux par diffusion neutronique (QENS) de Smith *et al.*<sup>75</sup> notamment font état de coefficients de

\* En prenant en considération les barres d'erreur, et notamment celle de l'échantillon h-glc+D<sub>2</sub>O, 1:55.

diffusion égaux à  $0,252 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ,  $0,123 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  et  $0,045 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  pour des concentrations de 15,4, 33,3 et 48 wt.% à 280K respectivement. Moran *et al.*<sup>77</sup> ont observé par RMN à gradient de champs pulsés des coefficients de diffusion très similaires à ceux cités précédemment :  $D^{\text{glucose}} = 6 \times 10^{-7} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  à 280 K pour une solution de glucose de 40 wt.%. Toutes ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 11.

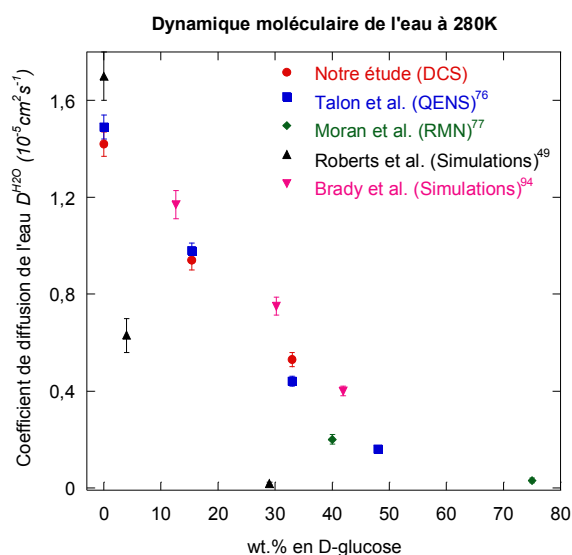
Echantillons	wt.% en D-glucose	$D^{\text{glucose}}$ ( $10^{-5} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ )	$l$ (Å)
<b>h-glucose+D<sub>2</sub>O, 1:55</b>	<b>(1:55)</b>	<b>15,4%</b>	<b>0,31 ± 0,06</b>
Smith <i>et al.</i> (QENS) <sup>75</sup>	(1:55)	15,4%	0,252 ± 0,002
<b>h-glucose+D<sub>2</sub>O, 1:20</b>	<b>(1:20)</b>	<b>33,3%</b>	<b>0,1 ± 0,01</b>
Smith <i>et al.</i> (QENS) <sup>75</sup>	(1:20)	33,3%	0,123 ± 0,002
Moran <i>et al.</i> (RMN) <sup>77</sup>	(1:15)	40,0%	0,06
Smith <i>et al.</i> (QENS) <sup>75</sup>	(1:11)	48,0%	0,045 ± 0,001

**Tableau 11 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion du glucose ( $D^{\text{glucose}}$ ) et des longueurs de saut effectives en solution de cette étude<sup>110</sup> (en gras) avec les valeurs trouvées dans la littérature.**

Une augmentation assez significative de la longueur de saut effective est également à noter,  $l$  passe ainsi de 0,2Å pour une solution à 15,4wt.% en sucre à 1Å à 33,3wt.%. Cette augmentation de la longueur de sauts est à rapprocher de l'augmentation conséquente du temps entre les sauts ou temps de rétention  $\tau_j = l^2/6D$ , qui passe de 0,21ps à 16ps pour des concentrations allant de 15,4 à 33,3wt.%. Une variation similaire de  $l$  avait été observée par Smith *et al.*<sup>75</sup>. En augmentant la concentration en D-glucose dans le milieu, le coefficient de diffusion diminue certes, mais les fortes augmentations de la longueur de saut  $l$  et du temps entre les sauts  $\tau_j$  témoignent d'une modification plus profonde de la dynamique moléculaire. Des simulations numériques menées par Roberts et Debenedetti<sup>49</sup> sur des systèmes eau-sucre ont montré que la concentration critique au-delà de laquelle il y avait formation d'agrégats de molécules de sucre se situait aux alentours de 30wt.%. Cette interprétation a été corroborée par leur analyse structurale du réseau de liaisons hydrogène, dans laquelle les contributions sucre-sucre commençaient à dominer à cette concentration. (Cf. Chapitre 1) Si l'on considère cette interprétation, c'est-à-dire le passage d'une molécule seule à une forme d'agrégats avec l'ajout de glucose, l'augmentation de la taille de l'objet sondé expliquerait l'élongation de la longueur de saut  $l$ , l'augmentation du temps de résidence  $\tau_j$ , mais également la diminution de la dynamique translationnelle observée.

## Dynamique translationnelle de l'eau

Les coefficients de diffusion de l'eau pour les mesures réalisées sur le DCS et le HFBS sont regroupés dans la figure 20 ainsi que d'autres résultats expérimentaux et théoriques parus ou à paraître dans la littérature.<sup>49,76,77,94</sup>



**Figure 20 :** Coefficients de diffusion des molécules d'eau ( $D^{H_2O}$ ) à 280K déterminés également dans cette étude. Les autres résultats sont tirés de travaux expérimentaux<sup>76,77</sup> et théorique<sup>49,94</sup>.

La figure 20 présente l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau en fonction de la concentration en sucre. Nous pouvons tout d'abord remarquer que, comme pour les molécules de D-glucose, la dynamique translationnelle de l'eau est fortement ralentie par la présence du soluté, en moyenne d'un facteur 3. Il apparaît aussi que  $D^{H_2O}$  suit une loi linéaire entre 0 et 40 wt.%, une linéarité qui a déjà pu être observée dans les systèmes eau-tréhalose (Cf. Chapitre 1). Ces mélanges eau-tréhalose présentent deux régimes linéaires, la rupture se produisant vers 40 wt.% (Figure 9). Dans notre cas, le peu de points expérimentaux au-delà de 40 wt.% ne nous permet pas de conclure sur le comportement de  $D^{H_2O}$ . Toutefois, les travaux de Moran *et al.*<sup>77</sup> par RMN à gradient de champ pulsé ( $D^{H_2O}(75\text{wt.}\%)=0,03 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) laissent penser qu'il existe un changement de régime dans cette gamme de concentration. Hormis les travaux de simulation de Roberts *et al.*<sup>49</sup> ( $T = 270 \text{ K}$ ) pour lesquels la concordance avec nos résultats n'est pas réalisée, toutes les autres valeurs de  $D^{H_2O}(280\text{K})$  mesurées par QENS ou par RMN disponibles à ce jour corroborent nos résultats expérimentaux. (Tableau 12) La longueur de saut effective  $l$  varie avec la concentration, passant de  $l = (0,72 \pm 0,05) \text{ \AA}$  pour l'eau pure à  $(0,92 \pm 0,05) \text{ \AA}$  pour une solution à 15,4 wt.% en sucre pour enfin terminer à  $(1,2 \pm 0,2) \text{ \AA}$  pour une solution à 33,3 wt.%. Cet accroissement montre une certaine évolution dans les interactions au sein de la solution. L'ajout du sucre fait augmenter la longueur des sauts, c-à-d que la distance la plus courte entre la molécule et un emplacement énergétiquement favorable s'allonge.

Echantillons	wt.% en D-glucose		$D^{H_2O}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ (Å)
<b>H<sub>2</sub>O</b>	<b>0%</b>	...	<b>1,42 ± 0,05</b>	<b>0,72 ± 0,05</b>
Talon <i>et al.</i> (QENS) <sup>76</sup>	0%	...	1,49 ± 0,05	...
Roberts <i>et al.</i> (Simulations) <sup>49</sup>	0%	...	1,7 ± 0,1	...
Roberts <i>et al.</i> (Simulations) <sup>49</sup>	4%	(1:241)	0,63 ± 0,07	...
Brady <i>et al.</i> (Simulations) <sup>94</sup>	12,6%	(1:69)	1,17 ± ...	...
<b>d-glc+H<sub>2</sub>O, 1:55</b>	<b>15,4%</b>	<b>(1:55)</b>	<b>0,94 ± 0,04</b>	<b>0,92 ± 0,05</b>
Talon <i>et al.</i> (QENS) <sup>76</sup>	15,4%	(1:55)	0,98 ± 0,03	...
Roberts <i>et al.</i> (Simulations) <sup>49</sup>	29%	(1:24)	0,018 ± 0,005	...
Brady <i>et al.</i> (Simulations) <sup>94</sup>	30,2%	(1:23)	0,75 ± ...	...
<b>d-glc+H<sub>2</sub>O, 1:20</b>	<b>33,3%</b>	<b>(1:20)</b>	<b>0,53 ± 0,05</b>	<b>1,2 ± 0,2</b>
Talon <i>et al.</i> (QENS) <sup>76</sup>	33,3%	(1:20)	0,44 ± 0,02	...
Moran <i>et al.</i> (RMN) <sup>77</sup>	40%	(1:15)	0,2 ± 0,02	...
Talon <i>et al.</i> (QENS) <sup>76</sup>	48%	(1:11)	0,16 ± 0,007	...
Moran <i>et al.</i> (RMN) <sup>77</sup>	75%	(1:3)	0,03 ± 0,01	...

**Tableau 12 : Comparaison des valeurs des coefficients de diffusion de l'eau et des longueurs de saut effectives en solution à 280 K tirés de cette étude (en gras) avec les valeurs trouvées dans la littérature<sup>49,76,77,94</sup>. (Roberts *et al.* ont réalisés des calculs pour  $T = 270 \text{ K}$ )**

### 2.2.1.6.2. Dynamique rotationnelle

#### Dynamique rotationnelle du D-glucose

En raison des difficultés de traitement avec le DCS et de la fenêtre énergétique beaucoup trop étroite du HFBS pour ce genre de mouvements, aucune information satisfaisante sur la dynamique rotationnelle du D-glucose ne peut être extraite des mesures précédentes.

#### Dynamique rotationnelle de l'eau

Comme nous avons pu le voir précédemment, le temps de relaxation rotationnel nous donne une information sur les rotations de la molécule d'eau avec la concentration. Dans la gamme de concentration utilisée ici, les temps de relaxation rotationnels  $\tau_R$  calculés varient assez peu passant de 0,9ps à 1,38ps pour des concentrations comprises entre 0 et 33,3 wt.%. Ainsi, la dynamique rotationnelle est diminuée d'un facteur 1,5, ce qui est faible en comparaison de la baisse observée dans le cas de la dynamique translationnelle. Talon *et al.*<sup>76</sup> ont déterminé des temps de relaxation rotationnelle par QENS, et ont trouvé des valeurs de  $\tau_R$  égales à 0,685, 0,769, 1,154 et 2,088ps pour

des concentrations de 0, 15,4, 33,3 et 48 wt.% respectivement. Donc, pour une concentration entre de 15,4 et 33,3 wt.%, le temps  $\tau_R$  est multiplié par un facteur 1,5, ce qui est en parfait accord avec nos résultats précédents.

### **2.2.1.7. Conclusion**

L'étude des solutions de D-glucose en solution aqueuse par diffusion quasi-élastique des neutrons, nous a permis de déterminer l'impact des molécules de sucre tant sur la dynamique moléculaire du solvant que sur celle du soluté. Nous avons pu mettre en évidence qu'avec l'ajout de D-glucose, la dynamique translationnelle de l'eau est réduite d'un facteur  $\sim 3-4$ , alors que la dynamique rotationnelle n'est réduite que d'un facteur  $\sim 1,5$ . Quant à la dynamique translationnelle du D-glucose, elle a diminuée d'un facteur 3.

Notre méthode et les modèles appliqués donnant des résultats plutôt encourageants, et avant de s'attaquer à des systèmes beaucoup plus complexes, intéressons-nous avant à des solutions aqueuses de D-fructose, un autre monosaccharide d'intérêt. De même formule empirique que le D-glucose, il est intéressant à double titre : il a tendance tout d'abord à se cycliser sous la forme furanose, c'est-à-dire un cycle à cinq, plutôt que sous la forme pyranose (cycle à six), ce qui le différencie fortement de son confrère. De plus, il se différencie du D-glucose par ses groupements fonctionnels et plus particulièrement ses deux groupements  $-CH_2OH$ , qui lui confèrent un léger caractère hydrophobe.

## **2.2.2. Dynamique moléculaire du D-fructose**

### **2.2.2.1. Préparation des solutions de D-fructose / échange isotopique**

Le D-fructose présente exactement les mêmes difficultés que le D-glucose liées à la présence d'hydrogènes échangeables et non-échangeables. Une pré-deutération du D-fructose a donc été effectuée pour se prémunir des échanges de proton avec le solvant durant la préparation. Deux échantillons ont été préparés afin de sonder sélectivement la dynamique du solvant (d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5) ou celle du sucre (h-fruc+D<sub>2</sub>O, 1:24,5). La dénomination d-fruc correspond à un D-fructose sur lequel les hydrogènes non-échangeables ont été substitués par des atomes de deutérium (C<sub>6</sub>D<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>). De la même manière, h-glc correspond à un D-fructose sur lequel les hydrogènes échangeables ont été échangés par des deutériums (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>). Une unique concentration molaire en sucre de 1:24,5 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>O)\* a été sélectionnée en raison de la durée limitée en temps de faisceaux. La méthode préparatoire ressemblant en tous points à celle réalisée pour le D-glucose, je vous propose de vous référer, pour de plus amples informations, au paragraphe (*Chapitre 2 : Préparation des échantillons*).

---

\* Cette concentration molaire en sucre de 1:24,5 (C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>O) correspond à une concentration massique en sucre de 29 wt.% dans une solution entièrement hydrogénée.



### 2.2.2.2. Conditions expérimentales

Les expériences de QENS ont été réalisées sur le spectromètre à rétrodiffusion IRIS sur la source de spallation ISIS du Rutherford Appleton Laboratory.<sup>95</sup> Les solutions ont été placées dans des porte-échantillons annulaires en aluminium présentant un espace annulaire de 0,1 ou de 0,5mm selon l'échantillon. Après avoir été scellés à l'indium, ils sont positionnés dans un cryostat dans lequel la température est régulée à  $\pm 1$  K.

Les expériences sur le spectromètre IRIS ont été réalisées avec une longueur d'onde incidente de 6,7 Å. Le transfert de vecteur d'onde  $Q$  (pour la diffusion élastique) couvre une gamme allant de 0,46 à 1,84 Å<sup>-1</sup>. Tous les échantillons ont été mesurés à trois températures  $T = 280, 300$  et 320 K, avec des temps de comptage avoisinant 4 heures. (Tableau 13) La résolution en énergie et la normalisation en intensité ont été déterminées à partir de la mesure d'un cylindre creux de vanadium réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les échantillons. La résolution instrumentale a été trouvée égale à 17,5µeV à partir de la largeur à mi-hauteur du pic élastique du vanadium (Les cristaux analyseurs étaient dans la configuration PG002, c'est-à-dire dans le plan de réflexion 002 du graphite pyrolitique).

Echantillons	wt.% en D- Fructose	Epaisseur (mm)	Températures (K)
H <sub>2</sub> O	0%	0,1	280, 300 et 320
d-fruc+H <sub>2</sub> O, 1:24,5	29%	0,1	280, 300 et 320
h-fruc+D <sub>2</sub> O, 1:24,5	29%	0,5	280, 300 et 320

**Tableau 13 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les échantillons mesurés sur le spectromètre IRIS. (d-fruc: C<sub>6</sub>D<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub> ; h-fruc: C<sub>6</sub>D<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub>).**

Les spectres obtenus ont été corrigés de la diffusion du porte-échantillon et du bruit de fond. Les différentes séries de données ont été réduites et analysées avec le logiciel d'analyse MODES.<sup>96</sup> Les modèles utilisés sont les mêmes que ceux décrits précédemment pour le D-glucose.

### 2.2.2.3. Résultats

Les ajustements ont été réalisés sur les trois échantillons (H<sub>2</sub>O, h-fruc+D<sub>2</sub>O, 1:24,5 et d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5) pour les trois températures considérées  $T = 280, 300$  et 320 K. Le meilleur ajustement s'est avéré être composé, comme dans le cas du D-glucose, d'une fonction delta, de deux fonctions Lorentziennes ( $\mathcal{L}_1(W_1, E)$  et  $\mathcal{L}_2(W_2, E)$ ) et d'une ligne de base à pente non nulle. IRIS étant un spectromètre à rétrodiffusion avec une fenêtre énergétique assez étroite de  $\pm 400\mu\text{eV}$ , toutes les fonctions de diffusion n'ont pas pu être ajustées avec deux fonctions Lorentziennes, c'est entre autres le cas des échantillons d'eau légère et de l'échantillon d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5 à 320 K.

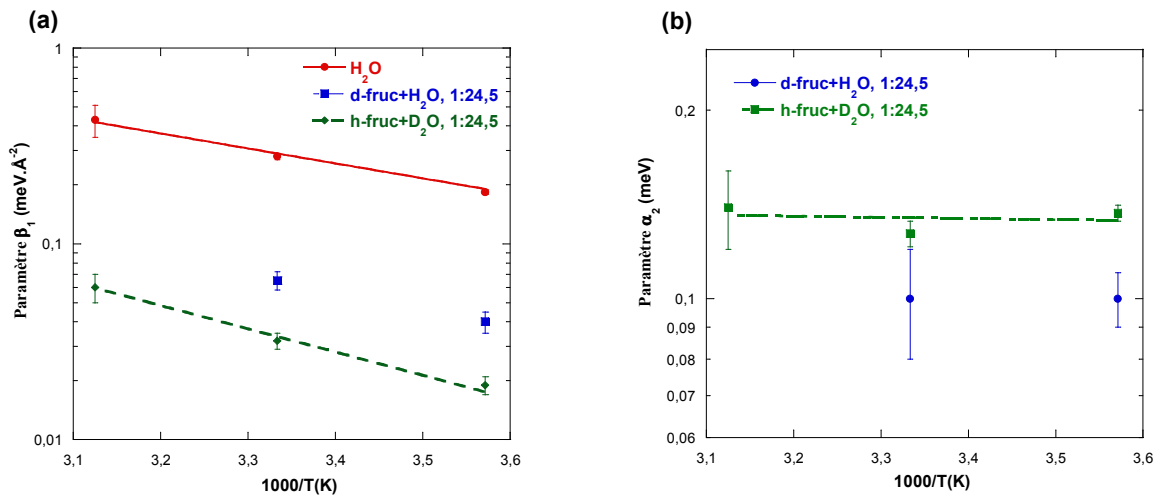
Les largeurs à mi-hauteur de la Lorentzienne « étroite »  $W_1$  et de la Lorentzienne « large »  $W_2$  ont été tracées en fonction de  $Q^2$  (Figures 22, 23 et 24). Comme pour son diastéréoisomère,  $W_1$  présente une dépendance quadratique en  $Q$  non-linéaire et  $W_2$  une dépendance linéaire en  $Q^2$ . Ces dépendances ont été ajustées à l'aide des expressions 13 et 14. Tous les paramètres d'ajustement sont présentés dans le tableau 14.

Echantillons	Température	$W_1$			$W_2$	
		$\alpha_1$ (meV)	$\beta_1$ (meV.Å <sup>2</sup> )	$\gamma_1$ (Å <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ (meV)	$\beta_2$ (meV.Å <sup>2</sup> )
H <sub>2</sub> O	280K	0,01 ± 0,003	0,184 ± 0,005	0,11 ± 0,01	...	...
	300K	0,01 ± 0,007	0,28 ± 0,01	0,09 ± 0,01	...	...
	320K	0,006 ± 0,036	0,43 ± 0,08	0,13 ± 0,09	...	...
d-fruc+H <sub>2</sub> O, 1:24,5	280K	0,015 ± 0,004	0,04 ± 0,005	0,006 ± 0,034	0,1 ± 0,01	0,09 ± 0,006
	300K	0,017 ± 0,005	0,065 ± 0,007	0,02 ± 0,03	0,1 ± 0,02	0,15 ± 0,01
	320K	-0,002 ± 0,031	0,27 ± 0,06	0,3 ± 0,1	...	...
h-fruc+D <sub>2</sub> O, 1:24,5	280K	0,009 ± 0,001	0,019 ± 0,002	0,05 ± 0,04	0,137 ± 0,004	0,03 ± 0,002
	300K	0,014 ± 0,001	0,032 ± 0,003	0,02 ± 0,03	0,127 ± 0,006	0,076 ± 0,003
	320K	0,011 ± 0,008	0,06 ± 0,01	0,06 ± 0,07	0,14 ± 0,02	0,12 ± 0,01

**Tableau 14 :** Valeurs des différents paramètres d'ajustements obtenus pour la Lorentzienne étroite  $\mathcal{L}(W_1, E)$  et pour la Lorentzienne large  $\mathcal{L}(W_2, E)$  à 280K.

#### 2.2.2.4. Discussion

Les valeurs du paramètre de diffusion translationnelle  $\beta_1$  et du paramètre de diffusion rotationnelle  $\alpha_2$  tracées dans la figure 21 en fonction de  $1000/T(K)$  dévoilent une dépendance en température qui suit une loi de type Arrhénienne  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$ .



**Figure 21 :** Valeurs de  $\beta_1$  (a) et de  $\alpha_2$  (b) pour les échantillons H<sub>2</sub>O, h-fruc+D<sub>2</sub>O, 1:24,5 et d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5 en fonction de  $1000/T(K)$ . Les lignes représentent les ajustements de la loi d'Arrhenius aux données.

Les énergies d'activation  $E_a$  correspondant aux deux types de mouvements tirées des ajustements de la loi d'Arrhenius sont présentées et comparées aux résultats disponibles dans la littérature<sup>49,76,77,78,92</sup>. (Tableau 15)

Echantillons	Sucre	Energie d'activation $E_a$	
		Diffusion translationnelle (kcal.mol <sup>-1</sup> )	Diffusion rotationnelle (kcal.mol <sup>-1</sup> )
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	<b>3,5 ± 0,4</b>	...
Teixeira <i>et al.</i> (QENS) <sup>92</sup>	-	3,6	1,85
Roberts <i>et al.</i> (Simulations) <sup>49</sup>	-	2,2 ± 0,1	...
<b>d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5</b>	<b>(1:24,5)</b>	<b>fructose</b>	<b>4,0 ± 0,4</b>
Rampp <i>et al.</i> (RMN-PGSE) <sup>78</sup>	(1:23)	fructose	4,1 ± 0,2
Rampp <i>et al.</i> (RMN-PGSE) <sup>78</sup>	(1:10)	fructose	4,9 ± 0,2
Rampp <i>et al.</i> (RMN-PGSE) <sup>78</sup>	(1:4)	fructose	5,6 ± 0,2
Talon <i>et al.</i> (QENS) <sup>76</sup>	(1:55)	glucose	3,6 ± 0,2
Talon <i>et al.</i> (QENS) <sup>76</sup>	(1:20)	glucose	3,8 ± 0,4
<b>h-fruc+D<sub>2</sub>O, 1:24,5</b>	<b>(1:24,5)</b>	<b>fructose</b>	<b>5,4 ± 0,5</b>
			<b>0,3 ± 0,2</b>
			...
			1,8 ± 0,08
			<b>0,01 ± 0,1</b>

**Tableau 15 : Comparatif des énergies d'activation  $E_a$  déterminées pour l'eau et les solutions de fructose avec celles trouvées dans la littérature pour des solutions de D-fructose et de D-glucose.**

Ce qui ressort tout d'abord du tableau ci-dessus, c'est l'accroissement de l'énergie d'activation de la diffusion translationnelle de l'eau avec l'ajout du sucre :  $E_a$  passe ainsi de (3,5 ± 0,4) kcal mol<sup>-1</sup> pour l'eau pure à (4,0 ± 0,4) kcal mol<sup>-1</sup> pour une solution de fructose à 29 wt.%. Cet excédent d'énergie témoigne du gain en stabilité de la solution, une stabilité énergétique liée au caractère stabilisateur de réseau du fructose. En d'autres termes, le nombre de liaisons hydrogène (eau-eau, eau-sucre, sucre-sucre) est supérieur au nombre de liaisons hydrogène présentes dans l'eau pure (eau-eau), ce qui stabilise la solution et la rend plus apte à résister aux contraintes extérieures. Notons également l'évolution de  $E_a$  suivante :

$$E_a(\text{h-fruc}+\text{D}_2\text{O}, 1:24,5) > E_a(\text{d-fruc}+\text{H}_2\text{O}, 1:24,5) > E_a(\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{ou } E_a(D^{\text{fructose}}) > E_a(D^{\text{eau}} \text{ en présence de fructose}) > E_a(D^{\text{eau}})$$

Ces trois échantillons vont être traités maintenant de manière séparée et nous reviendrons bien sûr sur ces énergies d'activation que nous commenterons.

## Dynamique de l'eau H<sub>2</sub>O

La mesure de l'eau va jouer un double rôle : (i) d'abord comme échantillon de référence afin de comparer les valeurs des coefficients de diffusion déterminées dans ce travail à des valeurs connues présentes dans la littérature, (ii) mais également comme valeur à concentration nulle (0 wt.%) pour l'étude de l'évolution de la dynamique du solvant en fonction de la concentration en sucre.

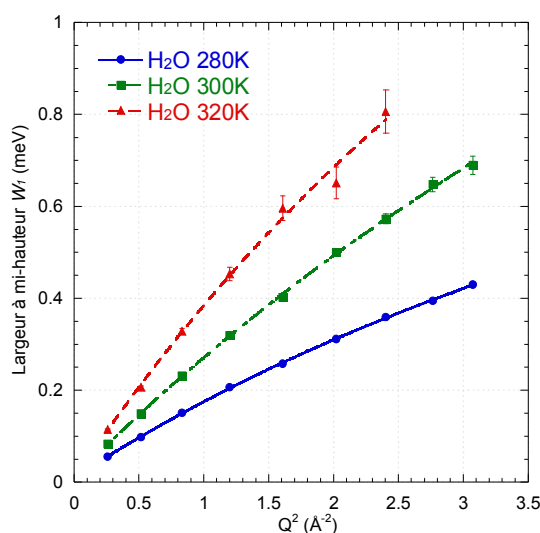


Figure 22 : Variations de  $W_1$  en fonction de  $Q^2$  pour l'eau légère à 280K (cercles), 300K (carrés) et 320K (triangles). Les lignes représentent les ajustements.

La figure 22 présente les variations de  $W_1$  en fonction de  $Q^2$  pour les trois températures. Cette figure montre bien le resserrement de la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne avec l'abaissement en température, ce qui se traduit physiquement par un ralentissement de la dynamique, qui est parfaitement corroboré par les valeurs de  $D^{H_2O}$ . Un comportement somme toute logique en raison de la diminution de l'agitation thermique, mais également de l'augmentation progressive des interactions eau-eau en se rapprochant du point de solidification situé à  $T_s = 273$  K.

Les différents ajustements présentés sur la figure précédente ont permis de calculer les coefficients de diffusion  $D^{H_2O}$  et les longueurs de sauts effectives  $l$ . (Tableau 16)

Echantillon	Température (K)	$D^{H_2O}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ (Å)
H <sub>2</sub> O	280	$1,4 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,01$
	300	$2,13 \pm 0,08$	$0,73 \pm 0,04$
	320	$3,3 \pm 0,6$	$0,9 \pm 0,3$

Tableau 16 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$  en fonction de  $Q$ .

Des travaux antérieurs sur l'eau donnent des valeurs de  $D^{H_2O} = 1,34 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 280 K<sup>92</sup>,  $2,67 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 300 K<sup>79</sup> et  $3,43 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 320 K<sup>92,\*</sup>, des valeurs qui sont en très bon accord avec nos résultats expérimentaux. Si l'on regarde maintenant d'une manière plus qualitative ces résultats, nous remarquons que  $D^{H_2O}$  augmente de manière significative entre 280 et 320 K, passant de  $1,4 \times 10^{-5}$  à  $3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , c-à-d une augmentation d'un facteur  $\sim 2,5$ . La dépendance en température de  $\beta_l$ , autrement dit du coefficient de diffusion  $D^{H_2O}$ , donne une énergie d'activation moyenne pour la diffusion translationnelle de  $(3,5 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}$ , une valeur qui est très proche de  $3,6 \text{ kcal mol}^{-1}$  déterminée dans l'étude classique de l'eau réalisée par Teixeira *et al.*<sup>92</sup> Notons également que la longueur  $l$  n'évolue que très faiblement, ne montrant pas de variation significative entre 280 et 320 K. Ainsi, la longueur de saut reste quasi-constante dans la gamme en température considérée, ce qui témoigne de l'homogénéité de la structure du solvant avec la température.

### L'échantillon d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5 – Dynamique du solvant

Les largeurs à mi-hauteur de la Lorentzienne « étroite »  $W_1$  et de la Lorentzienne « large »  $W_2$  ont été tracées en fonction de  $Q^2$  sur la figure 23.

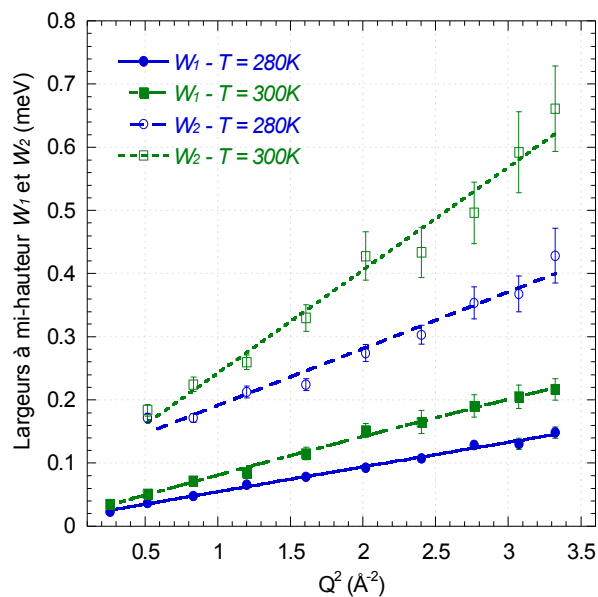


Figure 23 : Largeurs à mi-hauteur  $W_1$  et  $W_2$  ajustées aux mesures expérimentales de l'échantillon d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5 à 280 et 300K.

Cette figure montre de manière très claire la différence énergétique qui existe entre les mouvements de rotation (partie supérieure) et les mouvements de translation (partie inférieure). Comme dans le cas de

\* Cette valeur est une valeur extrapolée à partir des données de Teixeira *et al.*<sup>92</sup>

l'eau,  $W_1$  et  $W_2$  se rétrécissent avec l'abaissement en température. Les paramètres  $\alpha_1, \beta_1, \gamma_1, \alpha_2$  et  $\beta_2$ , tirés des ajustements de ces largeurs à mi-hauteur, sont listés dans le tableau 14. Les constantes physiques qui en découlent sont elles présentées dans le tableau ci-dessous :

Echantillon	Température (K)	$D^{H_2O}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ ( $\text{Å}$ )	$\tau_R$ (ps)
d-fruc+H <sub>2</sub> O, 1:24,5	280	$0,3 \pm 0,04$	$0,2 \pm 0,5$	$4,3 \pm 0,4$
	300	$0,49 \pm 0,05$	$0,4 \pm 0,3$	$4,2 \pm 0,8$

**Tableau 17 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$  :  $D^{H_2O}$  (Coefficient de diffusion de l'eau) et  $l$  (distance de saut effective).**

Il faut remarquer tout d'abord que le coefficient de diffusion de l'eau augmente de manière importante entre 280 et 300 K, passant de  $D^{H_2O} = 0,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 280 K à  $D^{H_2O} = 0,49 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  à 300K. La dynamique est ainsi divisée en moyenne par un facteur  $\sim 4-5$  par comparaison avec l'eau volumique. Cette diminution reflète principalement l'effet du D-fructose sur la dynamique moléculaire de l'eau, alors que le D-fructose ne contribue qu'à hauteur de 12% dans la diffusion totale. Le coefficient  $\beta_1$  et donc  $D^{H_2O}$  montrent une dépendance en température avec une énergie d'activation  $E_a = (4,0 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}$ , valeur confirmée par Rampp *et al.* à partir de la RMN à champs pulsés ( $E_a = 4,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>78</sup> A cela s'ajoute la faible augmentation de la longueur de saut effective  $l$  qui passe de  $0,2 \text{ Å}$  à  $0,4 \text{ Å}$ , augmentation qui n'est pas réellement significative. A la différence de la diffusion translationnelle, la diffusion rotationnelle ( $\tau_R$ ) ne varie pas avec la température, observation corroborée par la faible valeur de l'énergie d'activation correspondante  $E_a = (0,3 \pm 0,2) \text{ kcal mol}^{-1}$ . Il faut toutefois manipuler avec précaution les énergies d'activation calculées dans le cas de l'échantillon d-fruc+H<sub>2</sub>O, 1:24,5 en raison du faible nombre de points expérimentaux, en l'occurrence deux ! Si dans le cas de la diffusion translationnelle, le calcul de  $E_a$  conduit à une valeur cohérente avec la littérature, il n'en est pas de même pour la diffusion rotationnelle. En effet, les valeurs connues de  $E_a$  pour l'eau pure et dans des solutions de D-glucose sont très largement supérieures à cette valeur ( $\sim 6$  fois), et aucune réelle justification ne peut expliquer un tel écart si ce ne sont les incertitudes expérimentale et de traitement.

### **L'échantillon h-fruc+D<sub>2</sub>O, 1:24,5 – Dynamique du D-fructose**

Les largeurs à mi-hauteur de la Lorentzienne « étroite »  $W_1$  et de la Lorentzienne « large »  $W_2$  ont été tracées en fonction de  $Q^2$  sur la figure 24.

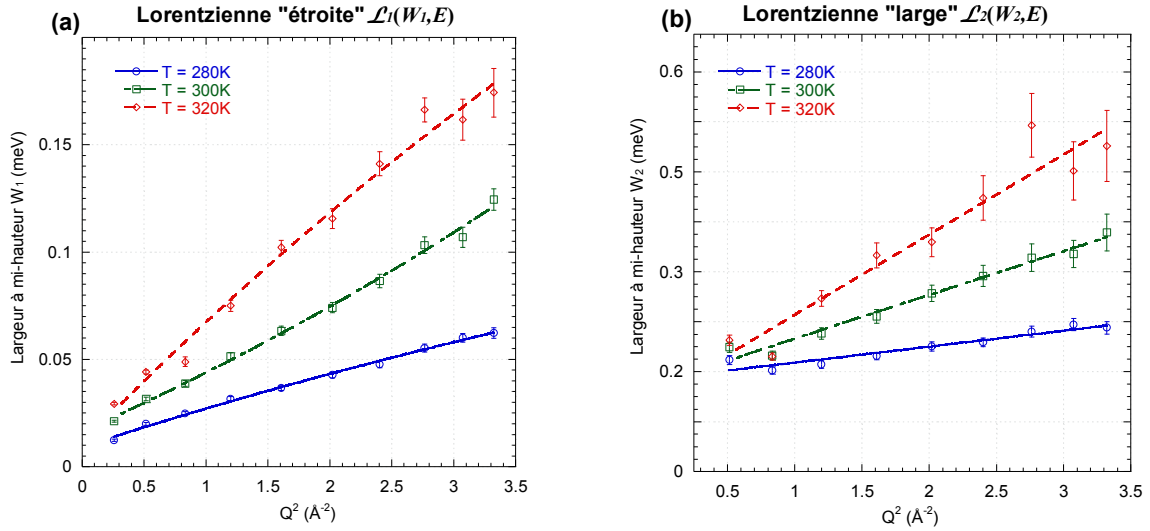


Figure 24 : Largeurs à mi-hauteur étroite,  $W_1$  (a) et large  $W_1$  (b) ajustées aux données de l'échantillon h-fruc+D<sub>2</sub>O, 1:24,5 à 280, 300et 320 K.

Il apparaît que comme pour l'eau, la température induit un ralentissement de la dynamique moléculaire du D-fructose. Les valeurs des coefficients de diffusion  $D^{fructose}$  nous montrent une diminution d'un facteur  $\sim 3$  pour une baisse en température de 40K. (Tableau 18) De la même manière, la dynamique du sucre est en moyenne deux fois plus lente que celle de l'eau pour une concentration de 29wt.% en D-fructose.

Echantillon	Température (K)	$D^{fructose}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ (Å)	$\tau_R$ (ps)
h-fruc+D <sub>2</sub> O, 1:24,5	280	$0,14 \pm 0,01$	$0,5 \pm 0,2$	$3,21 \pm 0,09$
	300	$0,24 \pm 0,02$	$0,4 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,2$
	320	$0,45 \pm 0,08$	$0,6 \pm 0,3$	$3,2 \pm 0,4$

Tableau 18 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$  en fonction de la température  $T$  :  $D^{fructose}$  (Coefficient de diffusion),  $l$  (distance de saut effective) et  $\tau_R$  (temps de relaxation orientationnel).

La dépendance en température de la dynamique translationnelle conduit à une énergie d'activation  $E_a = (5,4 \pm 0,5) \text{ kcal mol}^{-1}$ , une énergie légèrement supérieure à celle déterminée dans le cas d'une solution de D-glucose ( $E_a = (3,8 \pm 0,4) \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>76</sup> La longueur de saut  $l$  ainsi que le temps de relaxation  $\tau_R$  ne dépendent pas particulièrement de la température.  $l$  varie entre 0,4Å et 0,6 Å, une valeur légèrement supérieure à celle de l'eau ( $\langle l_{eau} \rangle = 0,3 \text{ Å}$ ). Cette conservation de  $l$  avec la température reflète une certaine conservation de la structuration de la solution avec la température.

La viscosité et la dynamique étant étroitement liées, il est intéressant de comparer leur évolution en fonction de la température. Rampp *et al.*<sup>78</sup> ont étudié la viscosité dynamique d'une solution aqueuse de D-fructose (33 wt.%) et ont montré que la viscosité diminuait d'un facteur  $\sim 2,5$  entre 280 et 300 K passant de 17,2 à 6,77 Pa.s. Pour la même gamme de température, nous avons observé une accélération de la dynamique translationnelle du fructose ( $\times 1,7$ ). La viscosité et la dynamique témoignent de la structuration en liaisons hydrogène du mélange, c-à-d de la stabilité de la solution. Lorsque la température diminue, le bilan total de liaisons hydrogène devient largement positif, et la solution devient de plus en plus visqueuse. La solution perd de sa mobilité comme en témoigne la diminution des coefficients de diffusion de l'eau et du fructose.

### 2.2.2.5. Conclusion

De cette étude sur les solutions de D-fructose, il en ressort que la dynamique de l'eau est fortement affectée par la présence du monosaccharide. Les dynamiques rotationnelle et translationnelle présentent une dépendance en température qui suit une loi d'Arrhenius. Notons également que la dynamique de l'eau est deux fois plus rapide que celle du D-fructose à 280 K pour une concentration en sucre de 29 wt.%.

### 2.2.3. Comparatif D-glucose / D-fructose

Malgré une même formule brute  $C_6H_{12}O_6$ , le D-fructose et D-glucose présentent des stéréochimies différentes entraînant un caractère légèrement plus hydrophobe du D-fructose. La comparaison de la dynamique de ces deux monosaccharides présente des dissemblances qui peuvent s'expliquer par leurs différences stéréochimiques :

#### Dynamique du sucre

A 280 K, le coefficient de diffusion du D-glucose à 33 wt.% ( $D^{glucose} = (0,1 \pm 0,01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) et du D-fructose à 29 wt.% ( $D^{fructose} = (0,14 \pm 0,01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) sont différents et nous remarquons que  $D^{glucose} < D^{fructose}$ . Etant donné la différence d'hydrophilie entre ces deux sucres, il s'ensuit que le fructose aura moins tendance à se lier aux molécules d'eau environnantes que son congénère. En conséquence, le D-fructose va présenter une plus grande mobilité.

#### Dynamique du solvant

A 280 K, le coefficient de diffusion de l'eau en présence de D-glucose (33 wt.%) ( $D^{eau}(gluc) = (0,53 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) est inférieur à celui de l'eau en présence de D-fructose (29 wt.%) ( $D^{eau}(fruc) = (0,3 \pm 0,04) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). En contraste, la dynamique de l'eau pure donne un coefficient  $D^{eau} = (1,5 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , valeur  $\sim 3$  fois supérieure à celle de l'eau dans une solution de D-glucose, et  $\sim 5$  fois supérieure à celle de l'eau dans une solution de D-fructose. A concentration égale, le D-fructose réduit donc davantage la dynamique de l'eau que ne le fait le D-glucose.



La légère hydrophobicité du fructose va l'entraîner à moins se lier aux molécules d'eau environnantes, qui vont par conséquent s'organiser en agrégats plus stables, et réduire la dynamique de l'eau. Au contraire, le glucose, qui a plus d'affinité avec les molécules d'eau, va présenter plusieurs couches d'hydratation. Les molécules d'eau libres, c-à-d non liées au sucre, vont donc être plus nombreuses, et la dynamique du solvant plus rapide.

### **Comparatif Dynamique du soluté / Dynamique du solvant**

A 280 K et pour une solution de D-glucose à 33 wt.%, la différence relative de dynamique entre l'eau et le soluté est de 5. ( $D^{eau}(gluc) = (0,53 \pm 0,05) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D^{glucose} = (0,1 \pm 0,01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ). En revanche, pour une solution de D-fructose à 29 wt.% à 280 K, la différence relative entre la dynamique de l'eau et celle du soluté n'est que de 2 ( $D^{eau}(fruc) = (0,3 \pm 0,04) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $D^{fructose} = (0,14 \pm 0,01) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

## **2.3. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 2**

Nous pouvons résumer les résultats et les principales conclusions obtenus pour des solutions volumiques non confinées d'eau, de D-glucose et de D-fructose par diffusion quasi-élastique des neutrons :

- *Les dynamiques rotationnelle et translationnelle de l'eau sont affectées par la présence des deux monosaccharides : le D-glucose et le D-fructose.*
- *Pour des solutions de D-glucose allant de 15wt.% à 33wt.%*
  - *la dynamique translationnelle de l'eau est divisée par ~ 3-4*
  - *la dynamique rotationnelle de l'eau est divisée par ~ 1,5*
  - *la dynamique translationnelle du D-glucose est divisée par ~ 3*
- *Pour des solutions de D-fructose entre 280 et 320K*
  - *la dynamique translationnelle de l'eau volumique est multipliée par ~ 2-3 et suit une loi de type Arrhenius*
  - *la dynamique translationnelle de l'eau dans des solutions de D-fructose est multipliée par ~ 1,7 entre 280 et 300K et suit également une loi d'Arrhenius.*
  - *la dynamique translationnelle du D-fructose est multipliée par ~ 3,2*
  - *la dynamique rotationnelle reste quasiment stable dans la gamme de températures.*
- *Les différentes dynamiques obtenues entre le D-glucose et le D-fructose proviennent vraisemblablement de leurs différences stéréochimiques.*

Le tableau ci-dessous récapitule les valeurs numériques des constantes physiques obtenues pour l'eau, le D-glucose et le D-fructose :

Solutions	wt.% en sucre	T (K)	D ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	l (Å)	$\tau_R$ (ps)
<i>D<sub>2</sub>O</i>	0%	280K	$D^{eau} = 1,4 \pm 0,2$	$l^{eau} = 0,8 \pm 0,3$	$\tau_R^{eau} = 0,96 \pm 0,08$
		280K	$D^{eau} = 1,42 \pm 0,05$	$l^{eau} = 0,81 \pm 0,01$	$\tau_R^{eau} = 0,9 \pm 0,1$
<i>H<sub>2</sub>O</i>	0%	300K	$D^{eau} = 2,13 \pm 0,08$	$l^{eau} = 0,73 \pm 0,04$	$\tau_R^{eau} = \dots$
		320K	$D^{eau} = 3,3 \pm 0,6$	$l^{eau} = 0,9 \pm 0,3$	$\tau_R^{eau} = \dots$
<i>D-glucose</i>	15,4%	280K	$D^{eau} = 0,94 \pm 0,04$	$l^{eau} = 0,92 \pm 0,05$	$\tau_R^{eau} = 1,01 \pm 0,04$
			$D^{sucree} = 0,31 \pm 0,06$	$l^{sucree} = 0,2 \pm 0,4$	$\tau_R^{sucree} = \dots$
<i>D-glucose</i>	33,3%	280K	$D^{eau} = 0,53 \pm 0,05$	$l^{eau} = 1,2 \pm 0,2$	$\tau_R^{eau} = 1,38 \pm 0,07$
			$D^{sucree} = 0,1 \pm 0,01$	$l^{sucree} = 1,0 \pm 0,3$	$\tau_R^{sucree} = \dots$
<i>D-fructose</i>	29%	280K	$D^{eau} = 0,3 \pm 0,04$	$l^{eau} = 0,2 \pm 0,5$	$\tau_R^{eau} = 4,3 \pm 0,4$
			$D^{sucree} = 0,14 \pm 0,01$	$l^{sucree} = 0,5 \pm 0,2$	$\tau_R^{sucree} = 3,21 \pm 0,09$
		300K	$D^{eau} = 0,49 \pm 0,05$	$l^{eau} = 0,4 \pm 0,3$	$\tau_R^{eau} = 4,2 \pm 0,8$
			$D^{sucree} = 0,24 \pm 0,02$	$l^{sucree} = 0,4 \pm 0,3$	$\tau_R^{sucree} = 3,4 \pm 0,2$
320K	$D^{eau} = \dots$	$l^{eau} = \dots$	$\tau_R^{eau} = \dots$		
	$D^{sucree} = 0,45 \pm 0,08$	$l^{sucree} = 0,6 \pm 0,3$	$\tau_R^{sucree} = 3,2 \pm 0,4$		

**Tableau 19 : Récapitulatif des différentes constantes déterminées dans ce chapitre pour l'eau légère, l'eau lourde, le D-glucose et le D-fructose.**

Les résultats décrits précédemment valident donc les choix de traitement effectués et nous donnent une bonne assise pour l'étude de systèmes plus complexes que sont les solutions de monosaccharide confinées.



# *Chapitre 3*

## *POURQUOI CONFINER ET COMMENT ?*

### *LES GELS DE SILICE AQUEUX*

---

<i>3.1. Choix de la matrice de confinement.....</i>	<i>75</i>
<i>3.2. Taille du confinement.....</i>	<i>76</i>
<i>3.3. Synthèse de gels de silice aqueux.....</i>	<i>77</i>
<i>3.4. Etude structurale préliminaire des gels de silice aqueux contenant du D-glucose par diffusion des neutrons aux petits angles.....</i>	<i>84</i>
<i>3.5. Conclusion générale du chapitre 3.....</i>	<i>93</i>



## CHAPITRE 3

---

### *POURQUOI CONFINER ET COMMENT ? LES GELS DE SILICE AQUEUX*

Les solutions de mono- et disaccharides volumiques permettent de sonder les interactions sucre-eau, dans lesquelles la stéréochimie s'avère être un paramètre majeur à l'origine des diverses propriétés physico-chimiques du mélange. Ces mesures nous permettent ainsi de comprendre pourquoi certains sucres, comme le tréhalose, sont présents en quantité importante dans les végétaux anhydrobiotiques. Mais dans ce contexte biologique, un détail d'importance n'a jamais été pris en considération dans toutes ces études expérimentales : les échelles cellulaire et membranaire. Ces échelles, bien qu'assez variables d'une cellule à l'autre, se rapprochent plus du nano- ou du micromètre que du monde macroscopique. Et à la vue de tous les changements de propriétés engendrés par la réduction de taille, tout laisse à penser que ces solutions de sucre pourraient présenter une dynamique tout autre dans un milieu restreint stériquement. D'ailleurs, les récentes études de l'eau confinée montrent que la taille de l'environnement est un paramètre non négligeable, qui conduit à une forte diminution des dynamiques translationnelle et rotationnelle.<sup>97,98,99,100</sup> Tous ces travaux sur les solutions d'hydrates de carbone volumiques, bien que d'un grand intérêt fondamental, gagneront donc à être explorées à l'échelle nanométrique à l'exemple des nombreuses investigations réalisées sur l'eau. Le confinement des solutions de sucre présente donc un intérêt majeur pour la compréhension des phénomènes en présence. Cependant, de telles études, aussi bien expérimentales que théoriques, sont pour l'heure manquantes. Le champ d'investigation est par conséquent complètement ouvert et gigantesque, laissant libre cours à toutes les voies de confinement possibles. Par conséquent, il nous faut déterminer, en premier lieu, une matrice de confinement appropriée qui réponde à tous nos impératifs expérimentaux et techniques. C'est ce que nous allons chercher à faire dans ce chapitre.

#### **3.1. CHOIX DE LA MATRICE DE CONFINEMENT**

L'utilité du confinement ne présente plus de doute, mais il nous reste à déterminer quelle matrice de confinement utiliser. A priori, la liste des matériaux susceptibles de pouvoir servir de matrice hôte est vaste, mais de très nombreuses contraintes techniques nous limitent dans le choix des matériaux poreux. Les principales difficultés que nous avons à surmonter sont :

- (i) de confiner une solution à une concentration en sucre donnée en évitant les gradients,
- (ii) d'avoir des échantillons compatibles avec les mesures de diffusion de neutrons.

Revenons un peu plus en détail sur ces deux points.

(i) La concentration de la solution confinée doit à tout prix présenter le plus faible gradient en concentration. En effet, la dynamique moléculaire étant très sensible à la concentration, confiner une

solution de concentration « inconnue » ne nous permettrait pas de conclure sur l'effet du confinement.

(ii) Les mesures de diffusion de neutrons ne nous permettent pas d'utiliser des matrices organiques, telles que les gels de polyacrilamide par exemple, qui présentent un nombre beaucoup trop important d'atomes d'hydrogène. Le seul moyen de s'en prémunir serait d'utiliser des précurseurs intégralement deutérés. Mais pour des raisons de coût principalement, cette solution a été abandonnée au profit de matrices inorganiques, nettement moins coûteuses, mais qui présentent le double avantage d'être relativement « transparentes » aux neutrons, mais aussi d'être très modulables durant la synthèse. Parmi les matériaux poreux inorganiques disponibles et susceptibles de pouvoir nous intéresser, nous pouvons citer l'alumine  $Al_2O_3$  et la silice  $SiO_2$ . Cependant, la chimie de l'alumine est difficile à mettre en œuvre en raison de la très grande réactivité de ses précurseurs, limitant ainsi les formes et les tailles de pores accessibles. Un défaut que ne partage pas la silice, dont les méthodes de synthèse ont permis d'accéder à une très grande variété de matériaux mésoporeux.

### 3.2. TAILLE DU CONFINEMENT

Le choix de la taille du confinement est d'une très grande importance, et la gamme de pores que nous allons choisir doit être déterminée en relation avec les échelles existantes dans le monde du vivant. L'idée n'est pas de reproduire à l'identique une membrane, qui serait beaucoup trop complexe voire impossible à étudier par QENS, mais plutôt d'extraire dans un premier temps les dimensions caractéristiques afin de réaliser un modèle simple qui « imiterait » une membrane.

Une membrane cellulaire se compose d'une bicouche de phospholipides dans laquelle des protéines membranaires, dites *protéines de transport spécifiques*, permettent le transport des ions ou des molécules à travers les couches lipidiques. En moyenne, l'épaisseur d'une membrane cellulaire classique mesure environ 5 à 10 nm. (Figure 25)

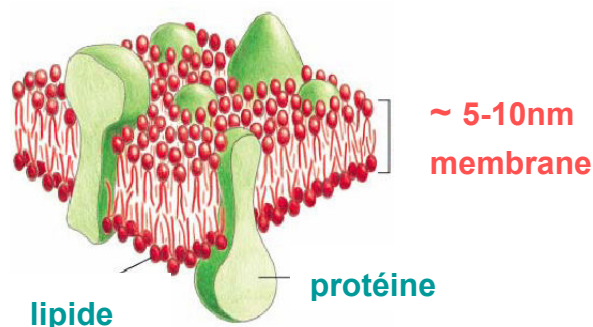


Figure 25 : Représentation schématique d'une membrane cellulaire.

Afin d'élargir le choix dans les matrices de confinement, nous chercherons à obtenir des diamètres de pores compris entre 2 et 20 nm, des tailles qui sont du même ordre de grandeur que l'espace

intermembranaire. Parmi les différents types de silices poreuses, nous nous sommes dirigés vers des gels de silice aqueux (hydrogels), et une silice mésoporeuse de type MCM-41, que nous avons adapté à cette étude. Ces deux silices sont complémentaires : la première présente des pores interconnectés, non-organisés avec un diamètre de pore moyen ; la deuxième, quant à elle, est composée de pores calibrés et organisés. Ainsi, ces deux types de silice nous permettront de juger de l'impact de la forme des pores sur la dynamique. Les synthèses des hydrogels et des MCM-41 sont assez différentes, d'autant que la synthèse de la silice mésoporeuse a été spécialement développée pour répondre à nos contraintes. De ce fait, nous allons développer la synthèse des hydrogels dans la suite de ce chapitre alors que celle des MCM-41 sera traitée dans le chapitre 6.

### 3.3. SYNTHÈSE DE GELS DE SILICE AQUEUX (HYDROGELS)

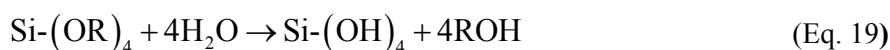
Les gels de silice aqueux ont été synthétisés à l'aide du procédé « sol-gel », qui permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaire en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion. Très utilisé dans la fabrication des verres, des films et des fibres, il permet également de synthétiser des particules de taille et de forme contrôlées.<sup>101,102,103,104,105,106,107,108</sup>

#### 3.3.1. Principes généraux

La méthode « sol-gel » a pour principe la gélification d'un *sol*, qui est une dispersion stable de particules solides dans un liquide. Le *gel*, qui en résulte, est moins évident à définir puisqu'il s'agit d'un état intermédiaire de la matière situé entre l'état solide et l'état liquide. Un gel peut être vu comme un réseau tridimensionnel solide qui s'est expansé au travers d'un liquide.

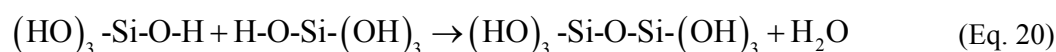
La synthèse par voie « sol-gel » se fait généralement à partir de précurseurs alcoxydes (ou alcoolates) de formule brute  $M(OR)_m$  où M est un atome métallique et R un groupement alkyl  $C_nH_{2n+1}$ . (Nous nous limiterons ici au cas du silicium, c-à-d  $M = Si$ ). Les réactions chimiques à la base du procédé se déclenchent lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'*hydrolyse* des groupements alkoxy intervient alors, suivie par la *condensation* des produits hydrolysés qui conduit au phénomène de gélification.

- L'*hydrolyse* est une réaction de substitution nucléophile, qui peut se répéter sur tous les groupements -OR de l'alcoolate. Elle conduit à la formation de l'acide silicique ( $Si-(OH)_4$ ) et libère des molécules d'alcool (ROH) (Eq. 19). Son mécanisme, qui présente une vitesse minimale à  $pH \sim 7$ , est activé par catalyse acide ou basique :





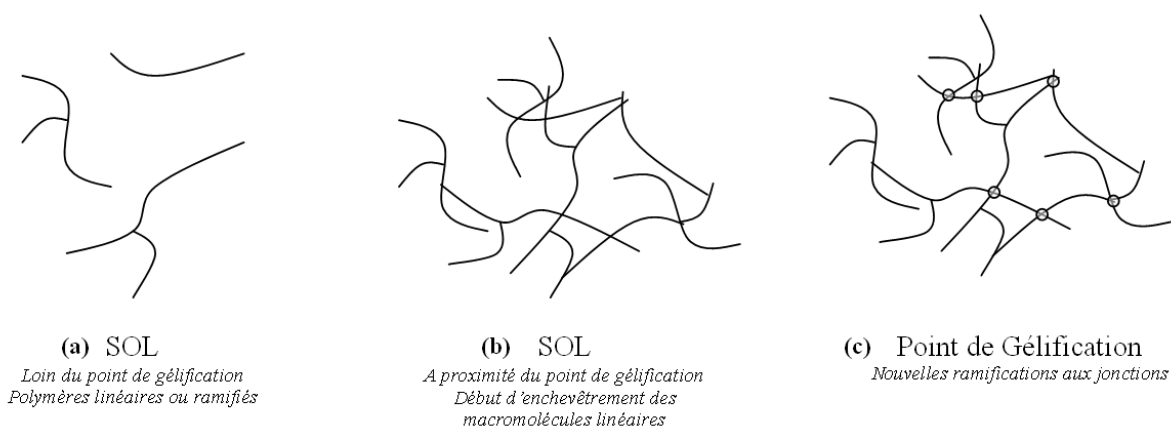
- **La condensation** est également une réaction de substitution nucléophile. Elle se traduit soit par une expulsion d'eau par réaction entre deux groupements silanols (Eq. 20), soit par le départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alkoxy (Eq. 21). Cette étape de condensation conduit à la formation de ponts siloxanes (-Si-O-Si-) qui constituent l'unité de base du polymère inorganique.



La chimie des alcoolates du silicium conduit à des gels polymériques ou colloïdaux selon que les conditions de pH soient en-dessous ou au-dessus du point isoélectrique (pH ~ 2,5)\* et/ou la proportion d'eau utilisée pendant la réaction.

### **Gels polymériques :**

Dans des conditions de catalyse acide (pH < 2,5) et pour de petites quantités d'eau (H<sub>2</sub>O:Si < 5), la cinétique d'hydrolyse est prépondérante devant celle de la condensation, et les effets stériques confèrent à cette attaque une difficulté croissante quand l'oxygène appartient successivement à un monomère, une extrémité de chaîne ou un milieu de chaîne. De ce fait, la condensation se fera préférentiellement en bout de chaîne. Il y a alors apparition de polymères linéaires ou faiblement ramifiés (Figure 26(a)), qui s'enchevêtrent (b), et forment de nouvelles ramifications donnant lieu au phénomène de gélification (c).

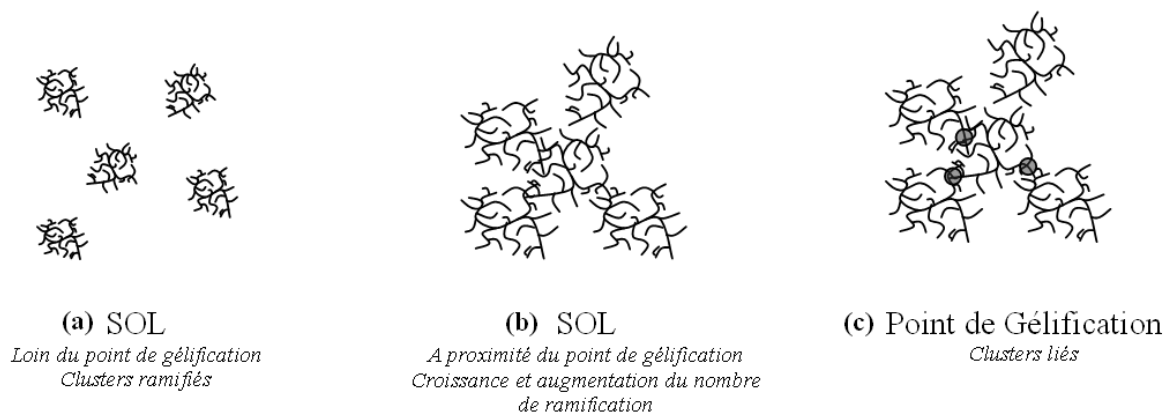


**Figure 26 : Croissance du polymère et formation d'un gel dans les systèmes à catalyse acide, en fonction de l'avancement de la réaction.**<sup>103</sup>

\* Le point isoélectrique est également appelé point de charge nulle, et correspond à une charge électrostatique nulle à la surface de la particule.

### Gels colloïdaux :

Dans des conditions de catalyse basique ( $\text{pH} > 2,5$ ) et/ou en présence d'une grande quantité d'eau, les réactions d'hydrolyse et de condensation se produisent simultanément. La rapidité de la réaction conduit à la formation d'agrégats très fortement ramifiés qui ne peuvent s'interpénétrer et vont donc exister en tant qu'entités discrètes (Figure 27(a)). Cependant, les clusters vont se lier les uns aux autres pour former un gel colloïdal. Les agrégats, en se liant les uns aux autres (b), vont former un réseau tridimensionnel de particules enchevêtrées à l'origine de la gélification (c).



**Figure 27 : Croissance du polymère et formation d'un gel dans les systèmes à catalyse basique en fonction de l'avancement de la réaction.**<sup>103</sup>

### **3.3.2. Synthèse des hydrogels en présence de monosaccharides**

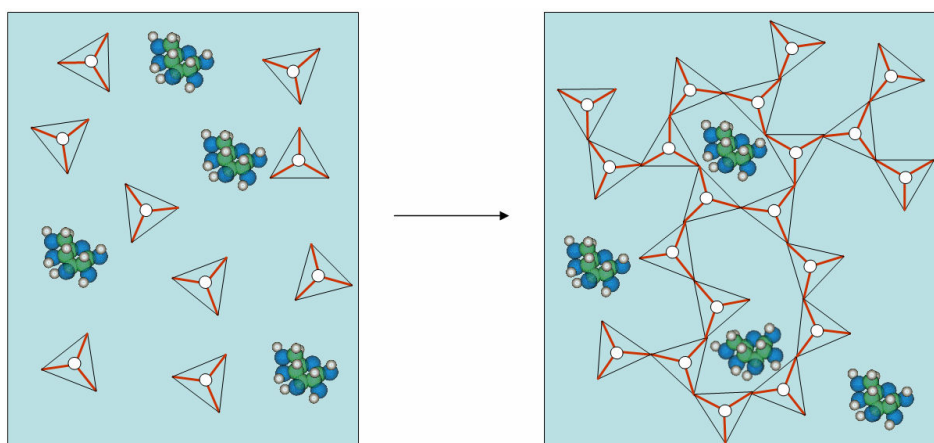
Les gels aqueux de silice contenant des solutions de D-glucose ont donc été synthétisés à l'aide de ce procédé « sol-gel ». La synthèse, en collaboration avec Dr A. Douy du CRMHT, s'est fortement inspirée d'un protocole expérimental décrit dans la littérature.<sup>109</sup> Cette synthèse<sup>110</sup> nécessite les réactifs suivants : du D-glucose ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), du tétraéthoxysilane ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (TEOS),  $\geq 98\%$ ), de l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\geq 99\%$ ) de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 67%) et de l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ )\*.

Pour cette nouvelle étude, nous nous sommes limité à l'étude de la dynamique moléculaire du D-glucose, et comme dans le cas des solutions volumiques, nous avons utilisé du  $\text{D}_2\text{O}$  et du D-glucose partiellement deutéré ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}_7\text{O}_6$ ). Pour ce faire, le sucre (10 g) a été dissout en boîte à gants (He) avec 30 mL d'eau lourde.\*\* La solution obtenue est agitée pendant quelques heures, avant d'être placée dans une étuve à vide à  $30^\circ\text{C}$  pour évaporer le solvant. Après complet séchage, le D-glucose partiellement deutéré ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{H}_7\text{O}_6$ ) se présente sous forme d'une poudre blanche prête à l'emploi.

\* Tous ces produits chimiques proviennent de chez Sigma-Aldrich, exceptée l'eau lourde qui provient de chez Cambridge Isotope Laboratory.

\*\* Si l'on calcule le nombre d'atomes de deutérium par molécule de D-glucose, nous trouvons 60:1, correspondant à 60 D pour 5 H (en ne considérant que les hydrogènes échangeables).

Le protocole expérimental pour la synthèse des gels est le suivant. Dans un premier temps, le TEOS (1,5 g) est ajouté, en boîte à gants, à une solution de D<sub>2</sub>O (20 mL) acidifiée à l'acide nitrique (2-3 gouttes). Puis, lorsque l'hydrolyse du TEOS est terminée, c'est-à-dire lorsque la solution est redevenue translucide, l'urée (0,1 g) et une quantité donnée de D-glucose C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>6</sub> (x g) sont ajoutées à la solution. Après agitation, le sol est placé dans un porte échantillon scellé à l'indium, puis vieilli entre 15 et 20 heures à 70-80 °C. La thermolyse de l'urée va générer de l'ammoniac de manière homogène, qui, par un processus catalytique et en augmentant le pH du sol, va faire polycondenser l'acide silicique. Avec l'avancement de la réaction de polycondensation, un réseau tridimensionnel de ponts siloxanes va s'étendre dans tout le volume de la solution pour finalement former un gel. La solution de sucre se retrouve alors confinée dans un squelette siliceux. (Figure 28)



**Figure 28 : Schéma représentatif de l'expansion du réseau tridimensionnel siliceux dans tout le volume de la solution de D-glucose.**

Nous avons préparé des gels présentant des fractions molaires glucose:eau = 0, 1:55 et 1:20. Il s'agit des ratios que nous avons utilisés dans l'étude des solutions volumiques de D-glucose (Cf. Chapitre 2). Elles correspondent à des concentrations massiques de :

- 0, 13,4 et 30 wt.% dans des solutions intégralement hydrogénées<sup>\*</sup>,
- 0, 14,2 et 31,6 wt.% si l'on ne prend en compte que l'eau et le sucre.<sup>\*\*</sup>

Le récapitulatif des échantillons est présenté dans le tableau 20, dans lequel les ratios glucose:eau sont donnés entre parenthèses.

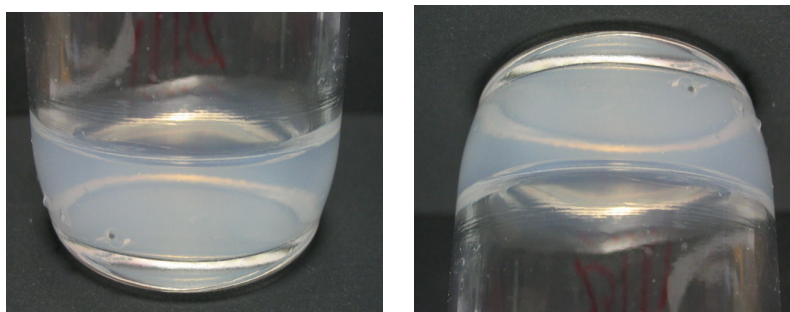
<sup>\*</sup> Les pourcentages massiques en sucre ont été calculés de la manière suivante :  $wt.\% = m_{sucre} / m_{total}$

<sup>\*\*</sup> Dans ce cas,  $wt.\% = m_{sucre} / m_{sucre} + m_{eau}$

Nom	Type d'échantillon	wt.% en D-glucose
A1	Gel de Silice (D <sub>2</sub> O)	0%
A2	Gel de Silice (1:55)	14,2%
A3	Gel de Silice (1:20)	31,6%

**Tableau 20 : Tableau récapitulatif des gels de silice synthétisés.**

Le gel obtenu maintient parfaitement le liquide en son sein (Figure 29), mais une fois sa surface brisée, le gel ne présente plus aucune rigidité macroscopique et des écoulements de solution apparaissent. C'est pour cette raison qu'il est absolument nécessaire de synthétiser ces gels directement dans les porte-échantillons.

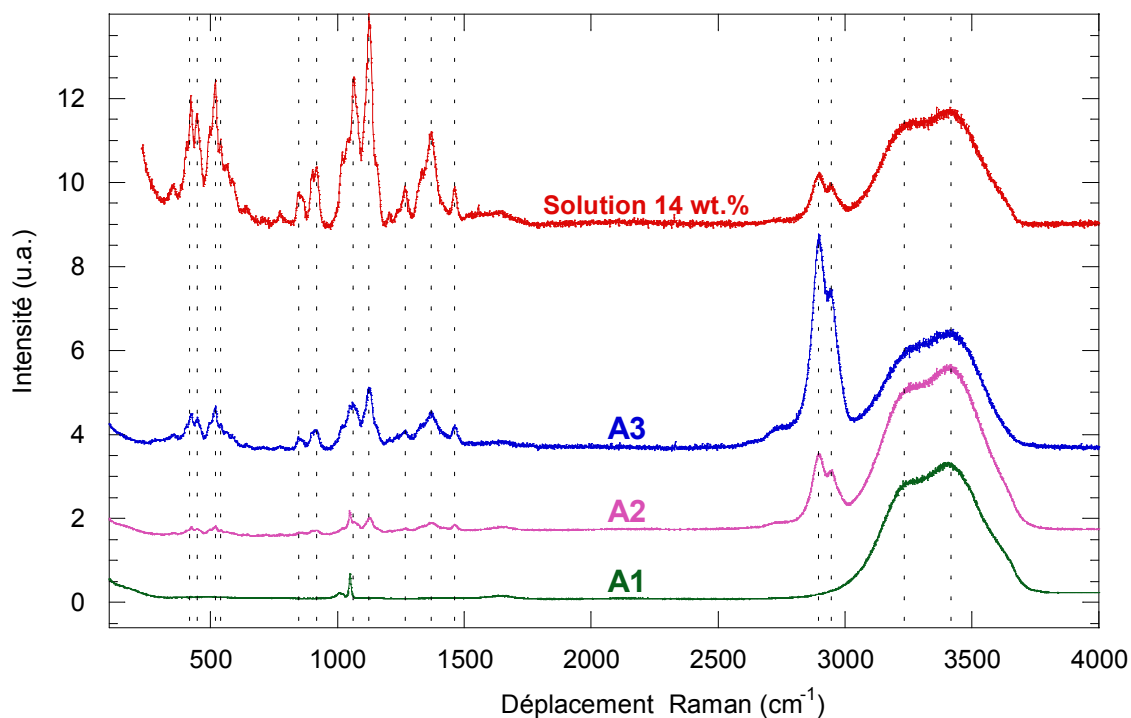


**Figure 29 : Photographie d'un gel de silice aqueux.**

### 3.3.3. Caractérisation Raman

Comme nous venons de le voir, le protocole expérimental nécessite une montée en température de la solution pour activer la thermolyse de l'urée. Ce chauffage, bien que modéré (~ 80 °C), pourrait dégrader le monosaccharide. Afin de s'assurer de l'intégrité des molécules de D-glucose après gélification, des mesures de spectrométrie Raman ont été réalisées en collaboration avec Dr A. Desmedt du LPCM (Université Bordeaux 1).

La spectroscopie Raman permet de sonder les transitions vibrationnelles, qui sont caractéristiques d'une molécule dans un environnement donné. Les mesures en Raman confocal ont été réalisées sur un spectromètre Labram II (Jobin-Yvon), dont la source excitatrice est un laser Ar/Kr opérant à 514,5 nm et avec une résolution spectrale de 6 cm<sup>-1</sup>. Un microscope équipé d'un objectif 50× avec une ouverture numérique de 0,75 et un trou confocal de 700 μm ont été utilisés pour faire converger le faisceau sur l'échantillon. Un filtre Notch a également été utilisé pour filtrer la diffusion Rayleigh. Les gels A1, A2 et A3, et une solution de D-glucose à 14 wt.% ont été mesurés entre 100 et 4200 cm<sup>-1</sup> à la température ambiante. Les spectres sont présentés dans la figure 30.



**Figure 30 : Spectres Raman pour les gels A1, A2 et A3, et pour une solution de D-glucose à 14 wt.%. Les lignes en pointillés marquent la position des pics Raman du D-glucose.**

Les gels A2 et A3 présentent un nombre important de pics dans la région spectrale comprise entre 250 et 1500  $\text{cm}^{-1}$ . Ces raies, que l'on observe très clairement dans la solution, correspondent aux différents types de vibrations existantes dans la molécule de D-glucose. Les attributions des différentes raies sont listées dans le tableau 21. La coïncidence des raies, sans décalage en fréquence, témoigne de la présence du monosaccharide dans son intégrité structurale. Notons également que l'on retrouve des pics de déformation pour les deux variétés allotropiques  $\alpha$  et  $\beta$  du D-glucose, ce qui confirme qu'il n'y a pas eu de discrimination d'une variété par rapport à l'autre durant la synthèse.

Un autre point est également à noter : l'évolution de la bande des  $-\text{OH}$  entre 2700 et 3800  $\text{cm}^{-1}$ . Lorsque l'on augmente la concentration en sucre, la bande des  $-\text{OH}$  diminue de manière importante. Cette observation traduit l'augmentation du nombre de liaisons hydrogène entre le monosaccharide et l'eau et donc, par voie de conséquence, la diminution des liaisons hydrogène entre molécules d'eau. Donc lorsque la concentration augmente, le sucre « déstructure » le réseau aqueux.

On pourrait se demander, pourquoi n'observe-t-on pas de déplacement en fréquence, puisque nos solutions sont confinées ? En fait, la résolution instrumentale (6  $\text{cm}^{-1}$ ) ne nous permet pas de déconvoluer deux pics séparés de quelques  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, dans le cas où les molécules de sucre interagissent avec la matrice hôte, la proportion de molécules interagissant est si faible, que le décalage en fréquence est masqué par les autres vibrations plus nombreuses et donc plus intenses.

<i>Espèce concernée</i>	<i>Déplacement Raman (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Type</i>	<i>Attribution</i>
Eau	<b>170</b>	$\nu(h_2)$	élongation de la liaison hydrogène
	<b>450</b>	$\nu(L_1)$	libration (inter)
	<b>780</b>	$\nu(L_2)$	libration (inter)
	<b>1650</b>	$\nu_2 a_1$	déformation symétrique (intra)
	<b>3240</b>	$\nu_1$	élongation symétrique
	<b>3400</b>	$\nu_3$	élongation asymétrique
	<b>3600</b>	-	groupements OH non interagissant
D-glucose	<b>425</b>	$\delta(CCC)$	déformation -C-C-C-
	<b>450</b>	$\delta(CCO)_{endo}$	déformation -C-C-O-
	<b>518</b>	$\delta(C_2-C_1-O_1)\beta$	déformation -C2-C1-O1- de la forme $\alpha$
	<b>540</b>	$\delta(C_2-C_1-O_1)\alpha$	déformation -C2-C1-O1- de la forme $\beta$
	<b>585</b>	$\delta(C_6-C_5-O_5)$	déformation -C6-C5-O5-
	<b>710</b>	$\delta(O_5-C_1-O_1)\alpha$	déformation -O6-C1-O1- de la forme $\alpha$
	<b>770</b>	$\delta(O_5-C_1-O_1)\beta$	déformation -O6-C1-O1- de la forme $\beta$
	<b>842</b>	$\nu(CC)\alpha$	élongation -C-C- de la forme $\alpha$
	<b>860</b>	$\nu(CH)\alpha$	élongation -C-H- de la forme $\alpha$
	<b>893</b>	$\nu(CC)\beta$	élongation -C-C- de la forme $\beta$
	<b>910</b>	$\nu(CH)\beta$	élongation -C-H- de la forme $\beta$
	<b>1018</b>	$\delta(C-O-H)$	déformation -C-O-H-
	<b>1060</b>	$\delta(C-O-H)$	déformation -C-O-H-
	<b>1124</b>	$\nu(CO)$	élongation -C-O-
	<b>1260</b>	$\tau(CH_2)$	twisting du groupement -CH <sub>2</sub>
	<b>1336</b>	$\tau(CH_2)$	twisting du groupement -CH <sub>2</sub>
	<b>1372</b>	$w(CH_2)$	wagging du groupement -CH <sub>2</sub>
	<b>1445</b>	$\delta(CH_2)$	déformation du groupement -CH <sub>2</sub>
<b>2900</b>	$\nu(CH)$	élongation	
<b>2946</b>	$\nu(CH)$	élongation	

**Tableau 21 : Affectation des fréquences observées dans le spectre du D-glucose en solution aqueuse et dans les gels A1, A2 et A3.**<sup>111,112,113,114,115</sup>

La synthèse semble donc répondre à toutes nos attentes : confinement, concentration, conservation de la structure moléculaire de sucre, mais il nous reste une inconnue à déterminer : le diamètre moyen des pores ... Afin de répondre à cette question, nous avons étudié ces trois mêmes gels à l'aide de la diffusion des neutrons aux petits angles (SANS).

### 3.4. ETUDE STRUCTURALE PRELIMINAIRE DES GELS DE SILICE AQUEUX CONTENANT DU D-GLUCOSE PAR DIFFUSION DES NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

La diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) est une technique non-destructrice, qui, en mesurant la diffusion pour les faibles valeurs de transfert de  $Q$ , permet d'étudier la géométrie et la morphologie d'inhomogénéités de taille relativement importante, généralement comprises entre 5 et 500 nm, c-à-d pour  $10^{-3} < Q < 0,5 \text{ \AA}^{-1}$ . (Figure 31) Grâce à la gamme de tailles explorée et aux particularités liées à la nature même des neutrons, le SANS se révèle être un outil de choix pour sonder la microstructure des matériaux et se voit être un très bon complément des microscopies électroniques (MEB, MET) et optique, mais également de la diffraction.

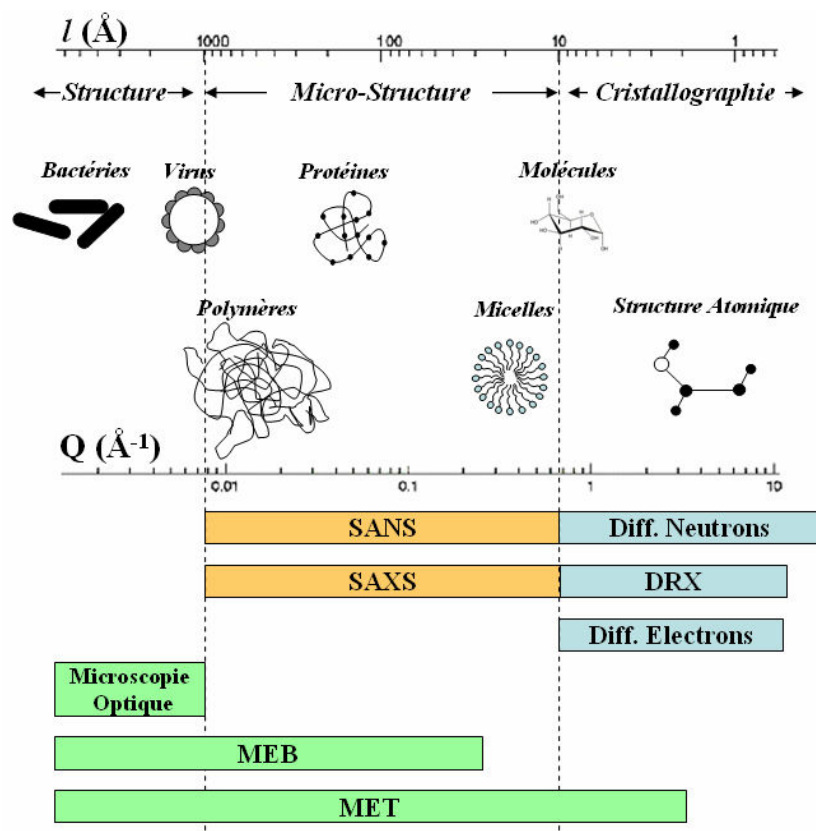


Figure 31 : Exemples de quelques objets dont les tailles sont comprises entre 1 nm et 1  $\mu$ m. En dessous sont présentées quelques techniques qui devraient être utilisées dans cette gamme de taille.

#### 3.4.1. Le formalisme de la diffusion aux petits angles

Dans le cas de la diffraction de Bragg classique, une intense diffusion élastique cohérente est observée à chaque fois que la loi de Bragg est satisfaite, c-à-d lorsque  $\lambda_0 = 2d \sin \theta/2$ , où  $d$  est une distance caractéristique du réseau. Dans le cas d'inhomogénéités « périodiques », séparées d'une

distance  $d$ , la diffusion se produit alors seulement aux angles de Bragg où  $Q = 2\pi/d$ .<sup>80,116</sup>

Il est alors possible de définir le **vecteur d'onde à la résonance de Bragg  $Q$**  :

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}.$$

Durant une expérience de diffusion, l'intensité diffusée  $I(Q)$  est mesurée en fonction de l'angle de diffusion, et s'exprime sous la forme suivante :

$$I(Q) = \Phi_0 \cdot \Delta\Omega \cdot \eta \cdot T \cdot d \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega}$$

où

- $\Phi_0$  est le flux de neutrons incidents,
- $\Delta\Omega$  est l'angle solide considéré,
- $\eta$  est l'efficacité du détecteur,
- $T$  est la transmission de l'échantillon,
- $d$  est l'épaisseur de l'échantillon,
- $\frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle de diffusion.

L'objectif de la mesure est donc de déterminer la section efficace différentielle de diffusion, qui contient toute l'information sur la forme, la taille et les interactions régnant dans le système entre les entités diffusantes.

Dans des milieux isotropes contenant des particules relativement lourdes comparée à la masse du neutron, les diffusions élastique et quasi-élastique, pour lesquelles  $|k_i| = |k_f| = 2\pi/\lambda$ , prédominent.<sup>117,118,119</sup> Dans ces conditions, l'approximation statique peut-être utilisée pour exprimer la section différentielle de diffusion par unité de volume du matériau  $d\Sigma/d\Omega$ . Pour un échantillon composé de  $N$  atomes  $l$ , de longueur de diffusion  $b_l$ , nous avons :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{l=1}^N b_l e^{iQR_l} \right|^2 \right\rangle$$

---

\* L'angle de diffusion est habituellement appelé  $2\theta$ .



En général, la longueur de diffusion  $b_l$  dépend de la nature du noyau et de son état de spin. Il est alors plus commode de séparer la section différentielle de diffusion par unité de volume cohérente de celle incohérente :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{coh} + \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{inc}$$

où

$$\left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{coh} = \frac{1}{V} \left\langle \left| \sum_{l=1}^N b_{l,coh} e^{iQR_l} \right|^2 \right\rangle^* \text{ et } \left(\frac{d\Sigma}{d\Omega}\right)^{inc} = \frac{1}{V} \sum_{l=1}^N (b_{l,inc})^2 **$$

La diffusion cohérente a une distribution spatiale caractéristique de la distribution des atomes dans l'échantillon et donne des informations sur la structure d'un composé. Il est alors possible de déterminer la structure et la taille d'un objet à basse résolution. La diffusion incohérente, quant à elle, ne donne qu'un bruit de fond indépendant de  $Q$  qui est proportionnel à la section efficace de diffusion incohérente  $\sigma_{inc}$ .

Il est alors possible de réécrire la section efficace sous une forme plus simple :

$$\frac{d\Sigma}{d\Omega} = (\Delta\rho)^2 C_p V_p P(Q) S(Q) + B_{inc}$$

dans laquelle  $C_p$  est la fraction volumique des diffuseurs,  $V_p$  le volume d'un diffuseur,  $(\Delta\rho)^2$  le facteur de contraste,  $P(Q)$  le facteur de forme,  $S(Q)$  le facteur de structure et  $B_{inc}$  le bruit de fond incohérent. Nous reviendrons en détail sur ces notions dans le chapitre 4.

### 3.4.2. Interprétation qualitative des différents domaines de $Q$

Comme nous avons pu le voir,  $Q$  et  $d$  sont inversement proportionnels, en d'autres termes, lorsque  $Q$  croît,  $d$  diminue et vice versa. Ainsi, plus on augmente la valeur de  $Q$ , plus les détails de petite taille sont mis à jour. D'une manière plus imagée, jouer avec la valeur de  $Q$ , revient à jouer avec le grossissement d'un microscope. La figure 32 schématise cette idée et présente les différents domaines suivant les valeurs de  $Q$  considérées.

---

\* Nous rappelons que :  $b_{l,coh} = \bar{b}_l$

\*\* et que :  $b_{l,inc}^2 = \bar{b}_l^2 - \bar{b}_l^2$

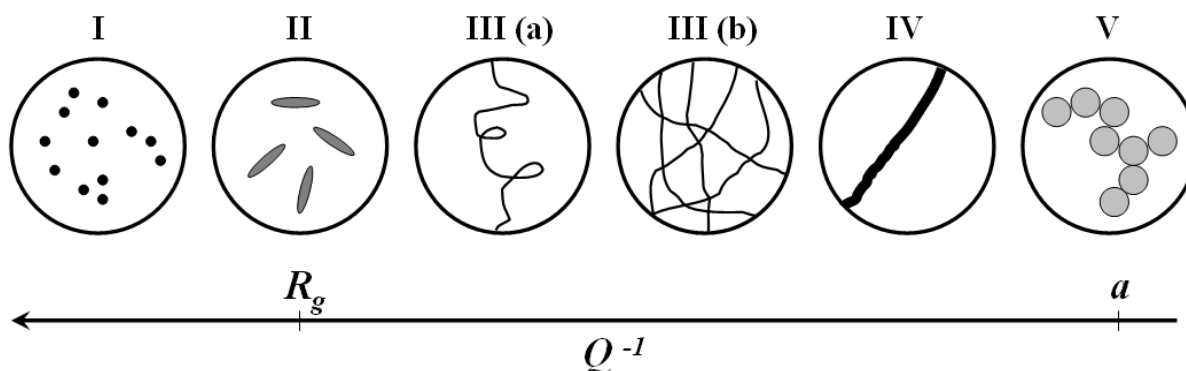


Figure 32 : Représentation schématique des différents domaines de  $Q$  dans le cas d'une solution diluée.<sup>118</sup>

Pour des valeurs de  $Q$  proche de 0 (**Cas I**), chaque molécule est vue pratiquement comme un point, et il est impossible d'obtenir une quelconque information sur sa structure. Maintenant, augmentons la valeur de  $Q$  pour avoir  $Q^{-1}$  de l'ordre du rayon de giration  $R_g$  (**II**). Si l'observation de la forme des molécules n'est maintenant plus possible, leur forme générale apparaît et c'est dans ce domaine, appelé **domaine de Guinier**, que l'on mesurera leur rayon de giration  $R_g$ . Si l'on augmente encore un peu plus la valeur de  $Q$ , nous atteignons les domaines **III(a)** et **III(b)**. Pour une solution diluée (**Cas III(a)**), seule une partie de la chaîne est visible et il est alors possible de déterminer sa longueur de persistance. Dans le cas d'une solution semi-diluée cette fois (**Cas III(b)**), ce n'est pas un, mais plusieurs bouts appartenant à des chaînes différentes que l'on observe. Il existe alors de nombreux points de contacts entre les différentes chaînes, et la longueur d'une chaîne entre deux ramifications devient une distance caractéristique de l'échantillon appelée longueur de corrélation  $\xi$ . En augmentant encore un peu plus la valeur de  $Q$  (**Cas IV**), le polymère apparaît comme une chaîne gaussienne si la longueur de persistance est plus petite que  $Q^{-1}$ , ou comme un bâton si la longueur de persistance est plus grande que  $Q^{-1}$ . Ces domaines **III** et **IV** vont constituer ce que l'on appelle le **régime de Porod**. Enfin, pour des valeurs de  $Q$ , telles que  $Q^{-1}$  soit de l'ordre de grandeur des liaisons chimiques (**Cas V**), la structure locale de la chaîne pourra alors être déduite. Au-delà, c-à-d pour des valeurs correspondant aux grands angles, il est possible d'obtenir des informations sur les distances interatomiques par des méthodes telles que l'analyse de Rietveld. Cette région est désignée comme le **domaine de Bragg**.

La figure 33 représente schématiquement une courbe de diffusion aux petits angles dans le cas d'une solution diluée de macromolécules. Le tracé log-log de l'intensité de diffusion en fonction de  $Q$  a été découpé en suivant les domaines de Guinier, de Porod et de Bragg définis précédemment.

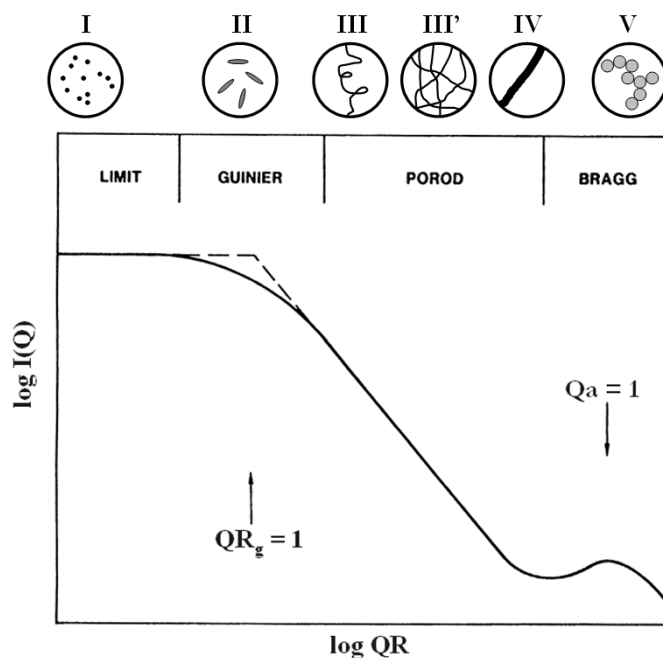


Figure 33 : Représentation schématique d'une courbe de diffusion aux petits angles pour une solution diluée de macromolécules ( $R_g$  est le rayon de giration du polymère considéré, et  $a$  est une longueur de liaison interatomique).<sup>101</sup>

Revenons un peu plus en détail sur les régimes de Guinier et de Porod :

Dans le **régime de Guinier**, correspondant à des petits angles de diffusion ( $QR_g \sim 1$ ), l'intensité diffusée est reliée au rayon de giration  $R_g$  par l'expression suivante :

$$I(Q) \sim e^{-Q^2 R_g^2 / 3}.$$

Le tracé du logarithme de la section efficace en fonction de  $Q^2$  doit donc donner une droite, dont la pente pour  $Q \rightarrow 0$  permet de déterminer  $R_g$ . Ce tracé est appelé représentation de Guinier.

Enfin, le **régime de Porod**, qui correspond à des valeurs d'angles de diffusion intermédiaires ( $R_g \gg Q^{-1} \gg a$ ), présente une décroissance de l'intensité diffusée qui suit une loi de puissance :

$$I(Q) \sim Q^{-X}$$

avec  $-X = -2d_f + d_s = P$  dans laquelle  $P$  est la *pente de Porod*,  $d_f$  la dimension du fractal de masse ( $0 \leq d_f \leq 3$ ) et  $d_s$  la dimension du fractal de surface ( $2 \leq d_s \leq 3$ ).

Dans le cas d'objets uniformes mais non-fractal,  $d_f = 3$ ,  $d_s = 2$ , et  $P$  vaut donc  $-4$ . Dans le cas d'objets présentant un fractal de masse, alors  $d_f = d_s$  et donc  $P = -d_f$ . Dans ce cas, la dimension fractale est obtenue directement en mesurant la pente. Dans le cas d'un fractal de surface,  $d_f = 3$  et  $P = d_s - 6$ .

Le tableau 22 présente quelques valeurs de la pente de Porod pour différents types de structure polymériques. Il apparaît donc qu'à partir de l'analyse de la pente de Porod, on peut en déduire une quantité importante d'information concernant les dimensions fractales.

Polymère linéaire idéal	-2	} <i>Fractal de masse</i> <i>Pente = -d<sub>f</sub></i>
Polymère linéaire gonflé	-5/3	
Polymère ramifié idéal	-16/7	
Polymère ramifié gonflé	-2	
Percolation (agrégat simple)	-2,5	
Surface rugueuse (fractal)	-3 à -4	} <i>Fractal de surface</i> <i>Pente = d<sub>s</sub> - 6</i>
Surface lisse (non-fractal)	-4	

**Tableau 22 : Quelques exemples de pentes de Porod pour différentes structures.**<sup>101</sup>

### 3.4.3. Paramètres expérimentaux

Les gels ont été synthétisés directement dans des cellules en titane démontables mises à notre disposition. Les échantillons, de 2 mm d'épaisseur, sont pris en sandwich entre deux fenêtres en quartz, des joints et serre-joints réalisant l'étanchéité. Les mesures ont été réalisées sur l'instrument de diffusion aux petits angles NG-3 30m<sup>120</sup> en collaboration avec Dr S. Kline du National Center for Neutron Research (NCNR). Une longueur d'onde incidente de 6 Å et trois distances détecteur-échantillon de 1,3, 4 et 13 m ont été utilisées alternativement pour permettre de couvrir une grande gamme de  $Q$  (0,0035-0,47 Å<sup>-1</sup>).

### 3.4.4. Résultats et discussion

Les spectres ont été corrigés de la cellule vide et de l'efficacité des détecteurs, puis normalisés et enfin moyennés sur tous les angles pour chaque position du détecteur. Les trois parties ont ensuite été mises bout à bout pour recréer le spectre complet qui s'étale sur toute la gamme de  $Q$  considérée. La figure 34 présente les spectres corrigés des gels A1, A2 et A3. Les intensités de diffusion en fonction de  $Q$  présentent des changements importants en fonction de la concentration en D-glucose et plus particulièrement pour les plus faibles valeurs de  $Q$ . Dès lors que l'on ajoute du sucre, le spectre présente une remontée en intensité à petits  $Q$ , qui s'intensifie avec la concentration. Dans le cas de A3, le plus concentré, cette remontée présente même une pente en  $Q^{-4}$ , qui indique la présence d'une interface marquée, et donc d'inhomogénéités plus larges.

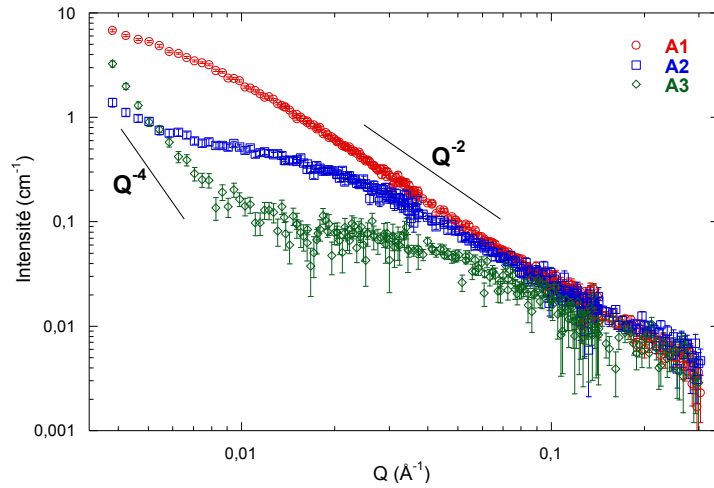


Figure 34 : Spectres SANS des gels A1 (rouge), A2 (bleu) et A3 (vert).

Ces spectres, dans la représentation de Guinier, montrent de manière non équivoque qu'il n'existe pas de longueur d'échelles caractéristiques dans ces échantillons. La seule grandeur possiblement accessible est le rayon de Guinier  $R_0$  correspondant à de petites particules formant la structure de base du gel. Ce rayon se détermine à partir de la pente pour  $Q \rightarrow 0$  du profil de diffusion. (Figure 35)

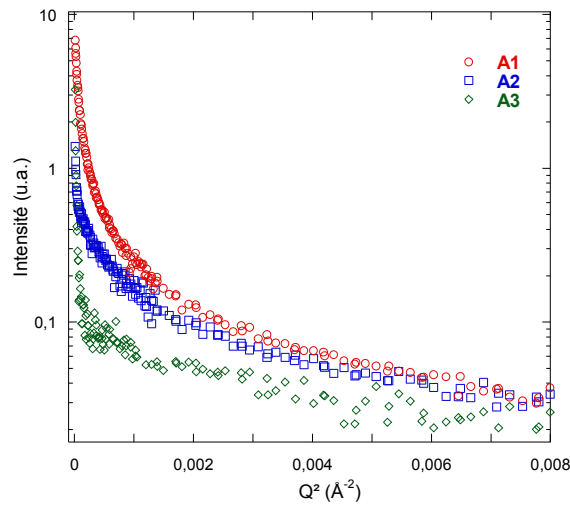


Figure 35 : Représentation de Guinier pour les trois gels A1, A2 et A3.

Une estimation rapide de la pente de Porod donne une valeur assez proche de 2. Afin de définir avec précision la dimension fractale de nos gels et le rayon de Guinier, nous avons ajusté ces spectres de diffusion à l'aide d'un modèle fractal<sup>121,122</sup> souvent utilisé dans le cas des gels de silice de la forme :

$$I(Q) = P(Q)S(Q) + C^{te}$$

où  $P(Q)$  est le facteur de forme des particules monomériques sphériques formant la structure fractale et la  $C^{te}$  est le bruit de fond incohérent indépendant de  $Q$ . Le facteur de structure fractal  $S(Q)$  est

donné par <sup>121,122</sup> :

$$S(Q) = 1 + \frac{\sin[(D-1)\tan^{-1}(Q\xi)]}{(QR_0)^D} \frac{D\Gamma(D-1)}{[1+1/Q^2\xi^2]^{(D-1)/2}} \quad (\text{Eq. 22})$$

dans laquelle  $D$  est la dimension fractale,  $R_0$  le rayon des particules de silice formant la structure primaire, et  $\xi$  la longueur de corrélation interprétée ici comme le diamètre moyen des pores présents dans le gel de silice.

Les spectres des trois gels ont été ajustés afin d'extraire les informations sur le gel (Figure 36). Ce modèle ajuste parfaitement les données du gel A1. En ce qui concerne les gels A2 et A3, l'accord est bon sur la majeure partie des spectres excepté à petits  $Q$  où une déviation apparaît et s'intensifie avec la concentration. Cette déviation peut être due : (i) à la présence de large inhomogénéités dans l'échantillon, ou (ii) à des zones « riches en sucre », qui pourraient correspondre à une séparation de phase par exemple, ou (iii) à une autre origine qu'il reste à déterminer.

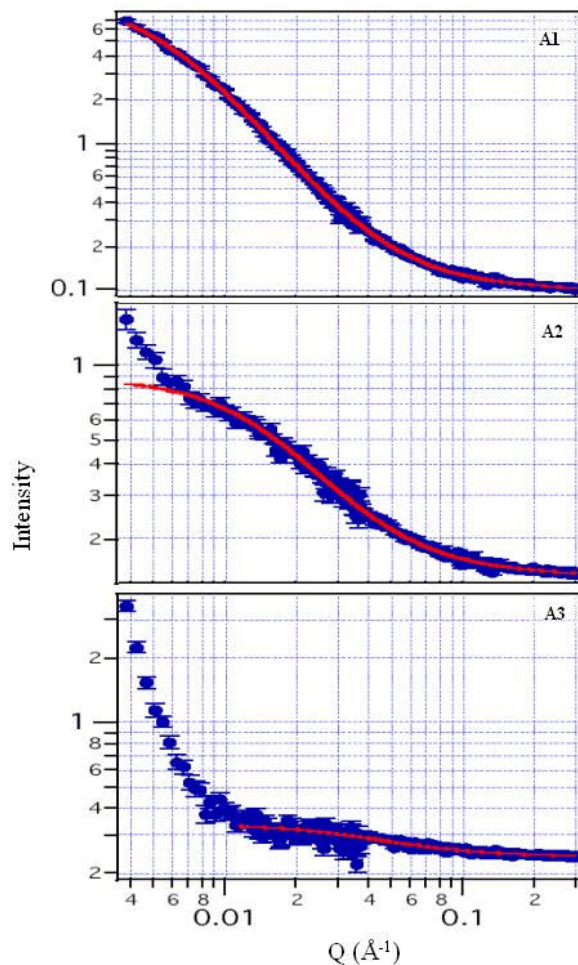


Figure 36 : Spectres SANS pour les échantillons A1, A2 et A3. Les courbes rouges représentent les ajustements du modèle fractal décrit précédemment dans le texte.

Ainsi, nous avons déterminé que la dimension fractale est  $D = 1,9 \pm 0,1$ . Cette valeur est tout à fait typique d'un gel polymérique ramifié présentant un fractal de masse (Tableau 22). De plus, le diamètre de Guinier, c-à-d la taille des particules primaires, a été trouvée égale à  $R_0 = 6 \pm 1 \text{ \AA}$ . Notons que  $D$  et  $R_0$  présentent des valeurs quasi-identiques pour les trois gels. En revanche la longueur de corrélation  $\xi$  diminue avec la concentration, passant de  $188 \pm 4 \text{ \AA}$  pour A1, à  $70 \pm 3 \text{ \AA}$  et  $25 \pm 7 \text{ \AA}$  pour les gels A2 et A3 respectivement.

Parmi tous les travaux existants sur le sujet, l'étude de Schaefer *et al.*<sup>123</sup> portant sur l'évolution du profil de diffusion SAXS d'un sol en fonction du temps de gélation nous apparaît très adéquate pour interpréter nos résultats. La figure 37 présente le régime de Porod d'un sol en fonction du temps normalisé par rapport à la gélation. Il est clair que le spectre de diffusion dépend fortement du temps de gélification. Ainsi le sol présentera un profil très irrégulier, alors qu'à la fin de la gélification, le régime de Porod est atteint et permet de mesurer la dimension fractale du gel final.

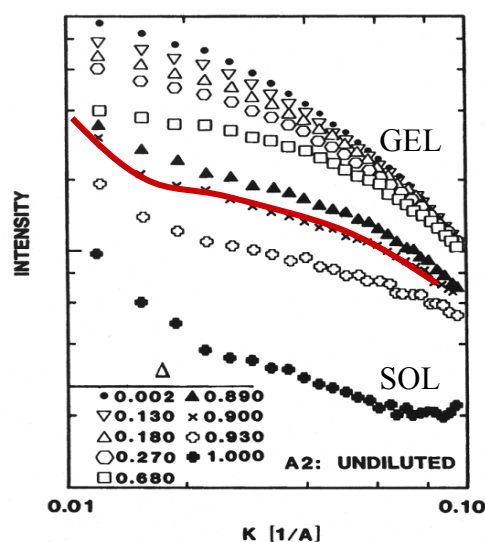
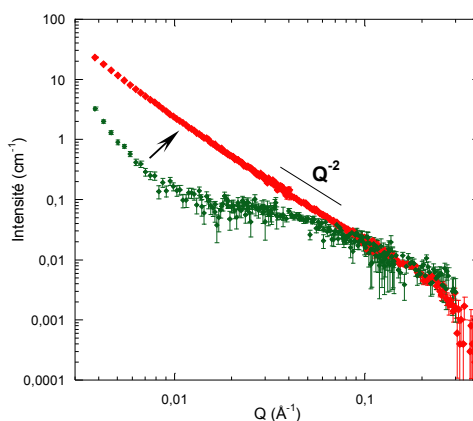


Figure 37 : Evolution du profil de diffusion SAXS en fonction du temps de gélation.<sup>101,123</sup> La courbe en rouge n'est qu'une aide visuelle.

Les spectres intermédiaires entre le sol et le gel laissent apparaître des profils présentant une remontée à petits  $Q$  très similaire à celle observée pour nos gels A2 et A3 contenant du sucre. L'origine de cette remontée serait donc à rapprocher d'une gélification incomplète. Afin de répondre à cette question, le gel contenant 30% de glucose a été placé quelques heures supplémentaires en vieillissement, avant d'être mesuré de nouveau. (Figure 38) Le spectre ainsi obtenu a fortement évolué et présente maintenant un profil typique d'un gel dans le régime de Porod. Cette hypothèse est de plus corroborée par les valeurs décroissantes de la longueur de corrélation  $\xi$  lorsque la concentration en sucre augmente. Il est également intéressant de constater, que pour une même durée de vieillissement, les gels A1, A2 et A3, présentent des temps de gélifications différents. Il y a donc un effet de la

concentration en sucre sur la cinétique de gélification, qui se traduit par une diminution de la cinétique de polymérisation avec l'ajout de sucre.



**Figure 38 :** Evolution du profil de diffusion du gel contenant 30% de glucose avec le temps de gélification. La courbe verte a été mesurée après 15h de vieillissement, la courbe rouge après 20h.

Nous avons donc estimé le diamètre moyen des pores à 18,8 nm. Il est de plus important de noter que ces trois gels ont été préparés spécialement pour les mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons, et qu'ils n'étaient donc pas optimisés pour observer la structure du réseau de silice par SANS. En effet, l'ajout du sucre dans le gel va modifier le contraste de la solution. Cette première série de mesure nous permet donc d'apprécier l'importance du temps de gélification sur le profil de diffusion mesuré, mais elle nécessite néanmoins une étude complémentaire afin d'asseoir de manière définitive cette interprétation d'une gélification incomplète. C'est pour cette raison qu'une nouvelle série de mesures SANS utilisant la technique de variation de contraste a été réalisée sur ces gels. (Chapitre 4)

### 3.5. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 3

Nous pouvons résumer ici les principales conclusions obtenues dans ce chapitre sur la synthèse des gels de silice par voie sol-gel :

- *Le confinement des solutions de sucre s'est faite dans des gels de silice aqueux, qui présentent les avantages suivants :*
  - *le sucre est conservé dans son intégrité structurale,*
  - *ils permettent le confinement d'une solution de sucre à une concentration donnée,*
  - *cette matrice répond à tous les impératifs inhérents à la diffusion de neutrons, c-à-d, au point de vue de la « transparence » vis-à-vis des neutrons et de la relativement faible quantité de proton comparée à une matrice organique.*



- *A partir des mesures SANS :*
  - *la taille moyenne des pores est estimée à 18-20 nm,*
  - *une remontée de l'intensité à petits  $Q$  avec l'augmentation de la concentration en sucre est observée et attribuée à une gélification incomplète*
  - *un effet de la concentration en sucre sur la cinétique de polymérisation est également observé.*

# *Chapitre 4*

## *ETUDE STRUCTURALE DES GELS DE SILICE CONTENANT DU D-GLUCOSE A DIFFERENTS NIVEAUX D'HYDRATATION*

---

<i>4.1. Etude structurale par la méthode de variation de contraste.....</i>	<i>97</i>
<i>4.2. Evolution de la structure des gels en fonction du taux d'hydratation – Effet protecteur des sucres.....</i>	<i>103</i>
<i>4.3. Conclusion générale du chapitre 4.....</i>	<i>111</i>



## CHAPITRE 4

---

### *ETUDE STRUCTURALE DES GELS DE SILICE CONTENANT DU D-GLUCOSE SOUS CONDITIONS « NORMALES » ET A DIFFERENTS NIVEAUX D'HYDRATATION*

Comme nous avons pu le voir, certains sucres permettent la conservation en l'état des édifices biologiques, et plus particulièrement des membranes. La première étape de notre étude était de déterminer une matrice de confinement susceptible de pouvoir recevoir des solutions de sucre. De ce point de vue, les gels de silice aqueux répondaient parfaitement aux impératifs de concentration d'une part, mais également au mimétisme d'échelle d'autre part. La matrice siliceuse de ces systèmes modèles a également l'avantage de pouvoir se déformer sous l'effet de la déshydratation. Il est alors possible d'utiliser ces gels pour étudier de manière théorique les effets de la biopréservation des sucres. Pour ce faire, nous allons dans un premier temps étudier de manière beaucoup plus détaillée la structure de ces gels, puis, dans un deuxième temps, nous regarderons les effets de la déshydratation sur leur réseau de silice ...

#### **4.1. ETUDE STRUCTURALE PAR LA METHODE DE VARIATION DE CONTRASTE**

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre précédent, les mesures de diffusion aux petits angles nous ont permis de déduire des informations structurales importantes sur ces gels, mais ont également soulevé un certain nombre d'interrogations, comme notamment la remontée en intensité SANS des gels contenant les solutions de sucre. Quelques hypothèses ont été évoquées pour expliquer ce comportement à petits  $Q$  :

- (i) la présence de larges inhomogénéités dans l'échantillon,
- (ii) des zones « riches en sucre », qui pourraient correspondre à une démixtion,
- (iii) une gélification incomplète

Afin de répondre de manière définitive à ces questions, nous avons réalisé une nouvelle série d'expériences de diffusion de neutrons aux petits angles, une technique qui est particulièrement bien adaptée à nos systèmes hydrogénés. Pour ce faire, nous avons utilisé la technique de variation de contraste, qui est tout à fait unique aux neutrons, et employée fréquemment dans les systèmes bicouches/eau/sucre.<sup>124,125,126</sup> Mais avant toute chose, commençons par décrire brièvement le principe de la méthode.

##### **4.1.1. Principe de la méthode**

Les neutrons voient un mélange de diffuseurs ayant des longueurs de diffusion différentes et dont les positions dans l'espace fluctuent de manière aléatoire. Ces fluctuations de densité de longueur

de diffusion (SLD) contribuent à l'intensité diffusée.<sup>118,119,127,128</sup> La section efficace différentielle de

diffusion  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle b_i b_j \rangle e^{iQ(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$  s'écrit alors de façon identique à celle d'un gaz :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = n(\overline{b^2} - \bar{b}^2) + \bar{b}^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n e^{iQ(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

Nous retrouvons bien ici les sections efficaces cohérente ( $b_{coh}^2 = \bar{b}^2$ ) et incohérente ( $b_{inc}^2 = \overline{b^2} - \bar{b}^2$ ) définies précédemment.

La diffusion incohérente correspond à toutes les contributions dues à des fluctuations de longueur de corrélation d'une taille très inférieure aux longueurs  $Q^{-1}$ , comme des fluctuations de composition isotopique ou de densité de solvant. La soustraction de ces contributions incohérentes conduit à la section efficace de diffusion cohérente :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh} = \bar{b}^2 \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n e^{iQ(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

Si l'on considère une solution dont le soluté occupe une fraction volumique  $x$ , et le solvant une fraction  $x_0$ . La densité moyenne de longueur de diffusion s'écrit  $\langle \rho \rangle = \rho x + \rho_0 x_0$  avec  $\rho = b/v$ .

Pour un élément de volume  $i$  de l'échantillon, l'écart à cette densité moyenne devient :

$$\Delta\rho_i = (\rho x_i + \rho_0 x_{0i}) - \langle \rho \rangle = \rho \Delta x_i + \rho_0 \Delta x_{0i},$$

où  $\Delta x_i$  représente l'écart à la concentration moyenne en soluté.

Si le milieu est incompressible alors  $\sum x_i = 1$  et il s'en suit que  $x_0 = 1 - x$  et  $\Delta x_{0i} = -\Delta x_i$ , d'où  $\Delta\rho_i = (\rho - \rho_0) \Delta x_i$ . La fonction de corrélation des fluctuations de SLD est alors :

$$\Delta\rho_i \Delta\rho_j = (\rho - \rho_0)^2 \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle$$

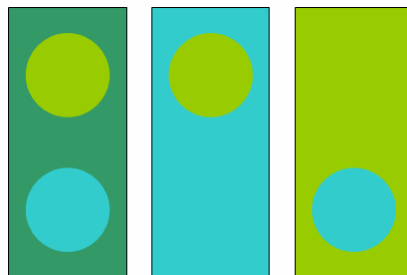
Il est alors possible de d'exprimer la section efficace de diffusion cohérente de la manière suivante :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{coh} = v^2 (\rho - \rho_0)^2 \sum_i \sum_j \langle \Delta x_i \Delta x_j \rangle e^{iQ(\vec{r}_i - \vec{r}_j)}$$

Il faut retenir de cette expression que l'intensité diffusée est directement proportionnelle au **facteur de contraste** entre le solvant et le soluté  $v^2 (\rho - \rho_0)^2$ .

De manière plus imagée, une particule sera d'autant mieux observée que son facteur de contraste est

important. En diffusion de neutrons, il est possible de modifier ce facteur en jouant avec le ratio H/D.\* Prenons deux objets en solution qui présentent des SLD différentes. En jouant sur la SLD du solvant, via différents ratios H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O, il est possible de masquer l'un des deux objets. (Figure 39)



**Figure 39 : Schéma de principe de la technique de variation de contraste. Les cercles sont des particules de densités différentes. En jouant avec la densité du solvant, il est alors possible de regarder l'une ou l'autre des particules.**

#### **4.1.2. Paramètres expérimentaux**

Les gels ont été synthétisés directement dans des cellules en titane démontables, dans lequel les échantillons, de 1 ou 2 mm d'épaisseur, sont pris en sandwich entre deux fenêtres en quartz. Les mesures ont été réalisées sur l'instrument de diffusion aux petits angles NG-7 30m<sup>129</sup> en collaboration avec Drs S. Kline et L. Porcar du NIST Center for Neutron Research (NCNR, Etats-Unis). Une longueur d'onde incidente de 6 Å et trois distances détecteur-échantillon de 1, 4 et 13 m ont été utilisées alternativement pour permettre de couvrir une grande gamme de  $Q$  comprise entre 0,0035-0,47 Å<sup>-1</sup>.

#### **4.1.3. Mesures préliminaires pour la détermination des différents contrastes**

Cette étude va donc se décomposer en deux parties :

- (i) par la détermination du ratio « nul » H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O pour atteindre le point de contraste moyen nul, pour lequel le signal de la silice sera « éteint »,
- (ii) par la synthèse de gels pour ce ratio H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O particulier afin d'extraire uniquement l'information sur le sucre.

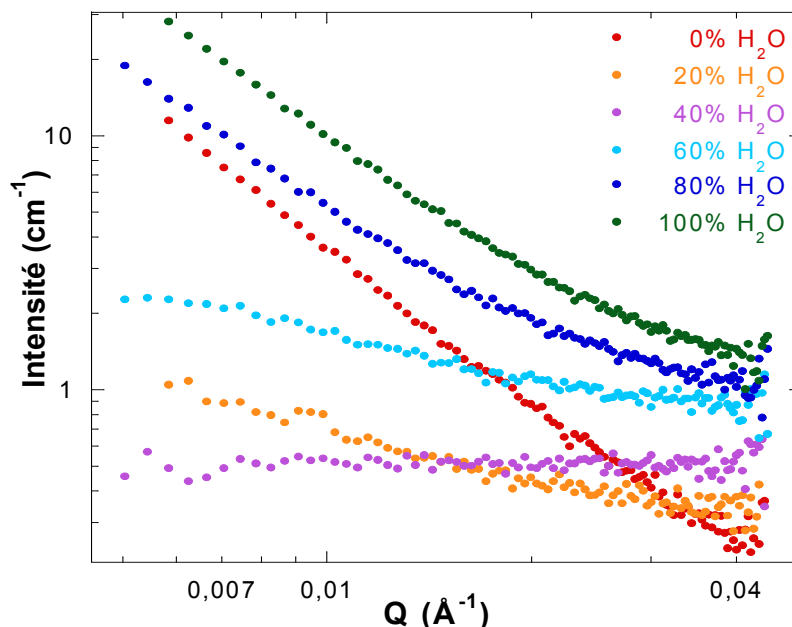
##### **4.1.3.1. Détermination du point de contraste moyen nul du gel de silice**

Les SLD de l'eau légère H<sub>2</sub>O (SLD (H<sub>2</sub>O) =  $-5 \times 10^{-7}$  Å<sup>-2</sup>) et de l'eau lourde D<sub>2</sub>O (SLD (D<sub>2</sub>O) =  $6,36 \times 10^{-6}$  Å<sup>-2</sup>) permettent, en réalisant des mélanges H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dans des proportions définies, d'atteindre la majeure partie des SLD caractéristiques d'un échantillon. Afin de déterminer la valeur

---

\* Les valeurs des SLD de H<sub>2</sub>O et de D<sub>2</sub>O sont très différentes, ainsi  $\rho_0$  peut prendre toutes les valeurs comprises entre  $-5 \times 10^{-7}$  Å<sup>-2</sup> et  $6,36 \times 10^{-6}$  Å<sup>-2</sup>.

de la SLD de la matrice de silice, nous avons synthétisé six gels de type A1, c-à-d sans sucre, pour les fractions volumiques  $H_2O/D_2O$  suivantes : 100/0, 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 et 0/100. Ainsi, en mesurant ces six échantillons, il nous sera possible de déterminer avec précision le point de contraste nul pour lequel le signal de la silice «s'éteint». Les spectres, mesurés lorsque le détecteur est à 13 m, sont présentés sur la figure 40.

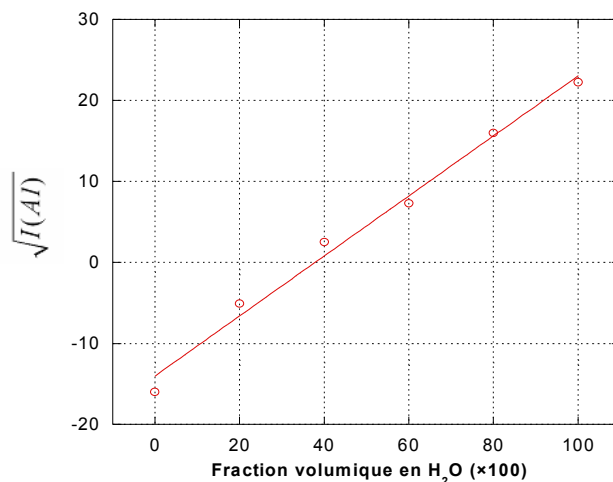


*Figure 40 : Représentation log-log des spectres SANS des gels de type A1 synthétisés pour différentes fractions volumiques  $H_2O/D_2O$ .*

Cette série de spectres montre une évolution de la pente et de la valeur du bruit de fond incohérent pour les plus grandes valeurs de  $Q$  lorsque l'on augmente la proportion d'eau légère dans le solvant. L'ajout de l'eau légère fait augmenter la quantité d'atomes d'hydrogène dans le milieu, et par conséquent le signal incohérent. L'ordre des spectres, pour  $Q = 0,04 \text{ \AA}^{-1}$ , suit bien l'augmentation en proportion de  $H_2O$ . La pente, en revanche, évolue de manière non linéaire : partant d'une pente décroissante (A1 - 0%  $H_2O$ ), elle passe par une valeur proche de 0 (A1 - 40%  $H_2O$ ) pour enfin redevenir décroissante (A1 - 100%  $H_2O$ ). Cette variation traduit l'évolution du contraste du solvant par rapport à celui de la matrice siliceuse. On en déduit donc que pour un mélange de solvant proche de 40%  $H_2O$  – 60%  $D_2O$ , le gel présente une SLD homogène sur l'ensemble de l'échantillon, ce qui se traduit par un signal plat.

Rappelons ici que l'intensité diffusée est le carré du module de l'amplitude de diffusion  $I(Q) = |A(Q)|^2$ , et que l'amplitude  $A(Q)$  dépend de la SLD.

Ainsi en traçant la racine carrée de l'intensité en fonction de la fraction volumique en H<sub>2</sub>O, il est alors possible de déterminer le point de contraste nul de la silice. (Figure 41) Nous avons ainsi pu déterminer qu'une fraction volumique H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O = **38/62** permet d'éteindre le signal de diffusion de la silice.



**Figure 41 : Racine carrée de l'intensité diffusée par le gel A1 en fonction de la fraction volumique en H<sub>2</sub>O**

La densité de longueur de diffusion de la silice peut donc être calculée avec précision à partir de cette valeur particulière du pourcentage volumique (%(H<sub>2</sub>O) = 38), et des densités de longueurs de diffusion de l'eau légère et l'eau lourde. Ce calcul conduit à une densité de longueur de diffusion du réseau de silice égale à SLD (SiO<sub>2</sub>) = 3,8 Å<sup>-2</sup>.

#### **4.1.3.2. Calcul des différentes fractions volumiques**

Nos gels sont des systèmes complexes, multicomposants, qui sont formés de trois constituants : le gel, le sucre et le solvant. Maintenant que la SLD du gel est déterminée avec précision, il nous faut définir les points de contraste nul pour les autres combinaisons de constituants, afin de pouvoir réaliser un masquage sélectif. Trois cas peuvent être considérés :

- (1) si SLD (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) = SLD (sucre) → on observera alors la silice,
- (2) si SLD (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O) = SLD (SiO<sub>2</sub>) → on observera alors le sucre,
- (3) si SLD (H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O/sucre) = SLD (SiO<sub>2</sub>) → le milieu est homogène et il n'y a pas de diffusion.

La détermination des fractions volumiques H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O correspondantes s'est faite théoriquement, pour des raisons de temps de faisceaux principalement, et sont présentées dans le tableau 23.



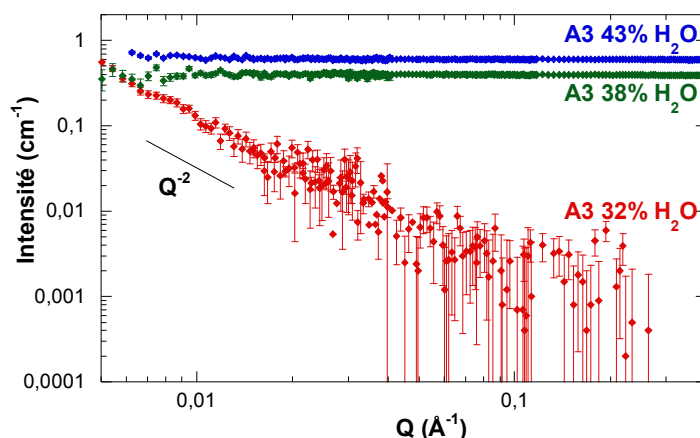
Conditions sur les densités de longueurs de diffusion (SLD)	H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O	Ce que l'on observe
SLD(H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O/Sucre) = SLD(SiO <sub>2</sub> )	43/57	Pas de diffusion
SLD(H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O) = SLD(Sucre)	32/68	SiO <sub>2</sub>
SLD(H <sub>2</sub> O/D <sub>2</sub> O) = SLD(SiO <sub>2</sub> )	38/62	Sucre

**Tableau 23 : Conditions expérimentales utilisées pour regarder sélectivement la silice et le monosaccharide.**  
*(SLD(sucre) = 4,15×10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup>, SLD(H<sub>2</sub>O) = - 5×10<sup>-7</sup> Å<sup>-2</sup>, SLD(D<sub>2</sub>O) = 6,36×10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup>)*

Ainsi, si on s'intéresse à la structure de la silice, on utilisera un mélange H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O dans les proportions 32/68, et si on s'intéresse au sucre, nous utiliserons plutôt un mélange 38/62.

#### 4.1.4. Résultats et discussion

Les trois ratios H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O, cités précédemment, ont été utilisés dans la synthèse du gel A3, et ont donné lieu aux trois spectres présentés sur la figure 42. Seul le spectre de l'échantillon A3 32% H<sub>2</sub>O a été corrigé du bruit de fond incohérent.



**Figure 42 : Spectres SANS avec variation de contraste pour le gel A3. (A3 - 32% H<sub>2</sub>O : SiO<sub>2</sub> ; A3 - 43% H<sub>2</sub>O : nul ; A3 - 38% H<sub>2</sub>O : D-glucose)**

Examinons ces trois spectres séparément :

##### A3 - 43% H<sub>2</sub>O

Dans cette configuration, l'idée est de vérifier que nos calculs de densités de longueur de diffusion (SLD) sont valides et qu'il est possible de rendre l'échantillon complètement homogène vis à vis des SLD. La courbe bleue montre de manière évidente que pour ce ratio H<sub>2</sub>O/D<sub>2</sub>O, le signal est parfaitement plat comme prévu. Ce résultat laisse donc à penser que l'échantillon ne présente pas d'inhomogénéités majeures en SLD.

### **A3 - 38% H<sub>2</sub>O**

Cette fois-ci, nous regardons la diffusion de la solution de sucre ... Dans le cas d'inhomogénéités de taille importante, nous devrions observer un signal décroissant. Or, lorsque l'on se place au point de contraste nul de la silice, comme c'est le cas ici, le signal est parfaitement plat, ce qui indique que la solution de sucre est totalement homogène dans le domaine de  $Q$  sondé. Notons aussi que ce résultat se conserve après traitement du bruit de fond incohérent. Nous pouvons donc en conclure que les molécules de sucre ne forment pas d'agrégats et qu'il n'y a pas de phénomènes de démixtion.

### **A3 - 32% H<sub>2</sub>O**

Pour ce ratio particulier, nous n'observons que le signal provenant du réseau de la silice. Le spectre présente une pente de Porod voisine de 2, typique d'une structure fractale. Ainsi, il apparaît qu'un gel parfaitement gélifié ne présente pas de remontées pour les plus petites valeurs de  $Q$ . Il apparaît donc de manière définitive maintenant, que les augmentations en intensité observées pour les échantillons A2 et A3 ne sont liées qu'à une gélification incomplète. Tous ces résultats corroborent donc nos conclusions du chapitre précédent.

#### **4.1.5. Conclusions**

Nous pouvons donc en déduire que l'ajout du sucre n'a pas atteint la structure fractale du gel, et que les remontées d'intensité observées précédemment ne sont dues qu'à une gélification incomplète des échantillons. Nous pouvons donc affirmer que nos échantillons sont homogènes et qu'il y a une absence totale de gradients de concentration.

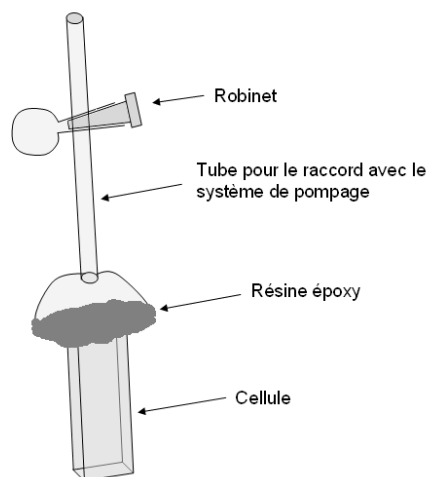
## **4.2. EVOLUTION DE LA STRUCTURE DES GELS EN FONCTION DU TAUX D'HYDRATATION – EFFET PROTECTEUR DES SUCRES**

Toutes ces études sur la structure des gels nous ont permis de mieux connaître notre système et nous amènent maintenant à tester les capacités du D-glucose dans la conservation des édifices structuraux. L'idée est donc de simuler des cycles de déshydratation sur ces gels qui ont la particularité de pouvoir se déformer avec la perte en eau. Afin d'étudier les évolutions de la structure du réseau siliceux, nous avons réalisé des déshydratations *in-situ* dans un spectromètre de diffusion aux petits angles en collaboration avec Drs G. Charalambopoulou, T. Stériotis de Demokritos (Athènes, Grèce) et A. Brandt du Hahn Meitner Institute (Berlin, Allemagne).

### **4.2.1. Description du montage**

Ce montage, tout à fait particulier, est unique parmi toutes les sources neutroniques. Il est composé d'un banc de pompage, équipé d'un système de vannes permettant de réaliser des cycles de

déshydratation/hydratation. Les portes-échantillons en verre, conçus spécialement pour cette manipulation, sont composés d'une cellule en quartz d'épaisseur 1mm et d'une valve en verre. La valve est constituée d'un tube pour se raccorder au système de pompage, d'un robinet, et d'une partie ovoïde permettant le raccordement avec la cellule. Les deux parties sont scellées à l'aide d'une résine époxy, qui, après séchage, assure la tenue de l'ensemble, mais également l'étanchéité. (Figure 43)



*Figure 43 : Schéma descriptif du montage expérimental composé d'une cellule et d'une valve pour le pompage et les mesures SANS in-situ.*

#### **4.2.2. Préparation des échantillons**

Pour cette série de mesures, nous avons synthétisé 6 gels avec des concentrations de 0, 10, 15, 20, 30 et 40 wt.%. La préparation des sols s'est réalisée comme précédemment avec du D-glucose deutéré ( $C_6H_7D_5O_6$ ), de l'eau lourde, du TEOS et de l'urée. Une fois le mélange effectuée, les sols ont été placés dans les cellules scellées pour l'occasion par du scotch en aluminium, afin de se prémunir de l'évaporation du solvant, mais également des échanges possibles H/D entre le solvant et l'humidité ambiante. Les cellules ont ensuite été placées à l'étuve pour gélification (~ 15-16 h). Dès que les sols sont devenus des gels, nous avons réalisés le montage de la cellule avec la valve en utilisant une résine époxy.

#### **4.2.3. Conditions expérimentales**

Les mesures ont été réalisées sur l'instrument de diffusion aux petits angles V4<sup>130</sup> en collaboration avec Dr A. Brandt du Berlin Neutron Scattering Center (BENSC-HMI, Berlin, Allemagne). Une longueur d'onde incidente de 6,05 Å et trois distances détecteur-échantillon de 1,1, 4 et 16 m ont été utilisées alternativement pour permettre de couvrir une gamme de  $Q$  comprise entre 0,0035-0,33 Å<sup>-1</sup>. Les données expérimentales ont été réduites à l'aide du logiciel BerSANS.<sup>131</sup> Tous les spectres présentés dans cette partie ont été corrigés de la cellule vide, de l'efficacité des détecteurs et du bruit de fond électronique.

## 4.2.4. Résultats

### 4.2.4.1. Avant déshydratation

La figure 44 présente les spectres de ces six gels avant déshydratation. Ces spectres n'ont pas été corrigés du bruit de fond incohérent.

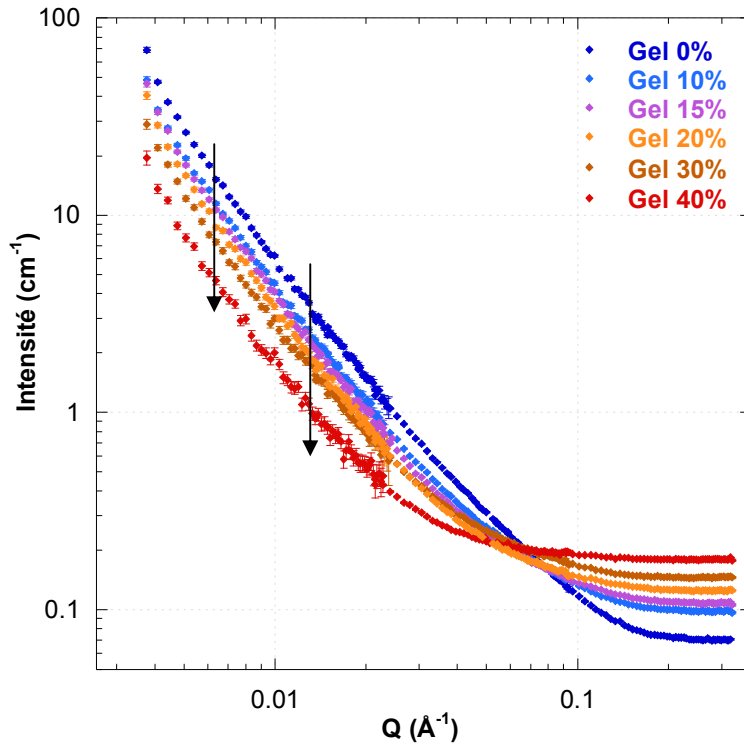


Figure 44 : Spectres SANS des six gels avant déshydratation. Les pourcentages correspondent à la concentration en sucre dans le gel.

Ces six gels, réalisés dans les mêmes conditions, nous permettent d'étudier l'évolution de la structure du réseau de silice avec l'augmentation en concentration du D-glucose.

Pour les plus grandes valeurs de  $Q$ , c'est-à-dire vers  $0,2-0,3 \text{ \AA}^{-1}$ , nous observons une augmentation de l'intensité en fonction de la concentration. Ces plateaux sont dus à la diffusion incohérente. En effet, l'échantillon, bien que partiellement deutéré, présente une quantité de protons qui augmente avec la concentration en sucre. Ainsi, plus la quantité de D-glucose augmente, plus le nombre de protons est grand, et plus le bruit de fond incohérent est important.

Pour les plus petites valeurs de  $Q$ , tous les spectres présentent un comportement linéaire et sont tous parallèles entre eux. Une décroissance en intensité est observée et est liée à la différence de contraste existante entre les échantillons. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons tracé la racine carrée de l'intensité  $I(Q)$  moins l'incohérent en fonction de la concentration pour une valeur de  $Q$  donnée. (Figure 45)

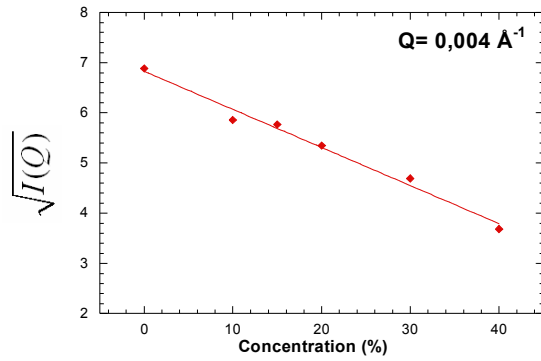


Figure 45 : Tracé de  $\sqrt{I(Q)}$  en fonction de la concentration en glucose.

L'intensité s'exprime de la manière suivante :

$$I(Q) = (\Delta\rho(c))^2 P(Q)$$

où  $(\Delta\rho(c))^2$  est le facteur de contraste dépendant de la concentration, et  $P(Q)$  le facteur de forme.

Si l'on prend la racine carrée de l'intensité à un  $Q$  donné, l'expression devient alors :

$$\sqrt{I(Q)} = A \Delta\rho(c)$$

Il apparaît alors que si le contraste est dépendant de la concentration, le tracé de  $\sqrt{I(Q)}$  en fonction de la concentration est une droite de pente  $A = P(Q)$ . La figure 45 montre cette dépendance linéaire de l'intensité montrant le rôle du contraste dans le décalage. Afin de corroborer ce résultat, nous avons tracé l'intensité corrigée du bruit de fond incohérent et divisée par la SLD du mélange D<sub>2</sub>O/glucose. (Figure 46) Nous observons alors que tous les spectres sont identiques, aux erreurs expérimentales, de mesures et de traitement près. Les barres d'erreur ne sont pas présentées sur cette figure pour une question de visibilité, mais avec les barres, toutes les courbes se recourent. Nous pouvons alors observer deux régimes, un avec une pente de Porod en  $Q^{-2}$ , typique d'un fractal de masse ; et un second avec une pente en  $Q^{-4}$  qui décrit les monomères constitutifs du réseau.

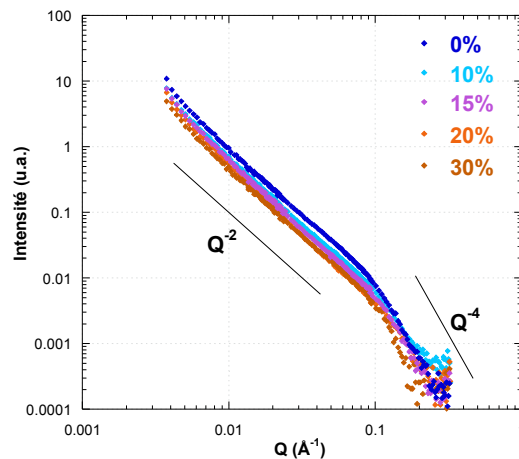


Figure 46 : Spectres des gels corrigés du bruit de fond et normalisés à la densité de longueur de diffusion.

Nous pouvons donc en conclure que tous nos spectres présentent le même profil en intensité et que les décalages sont liés à une différence de contraste. Ainsi, ces premiers spectres, tous équivalents, vont nous permettre d'étudier les variations de la structure avec la déshydratation.

#### ***4.2.4.2. Après déshydratation***

La déshydratation des différents gels a été réalisée par pompage sous vide. Le pompage de l'eau va ainsi augmenter artificiellement la concentration en sucre du gel. Notre idée est donc de simuler une déshydratation en milieu confiné, et d'observer l'évolution de la structure du gel avec la perte en eau.

La déshydratation s'est réalisée par des petites évaporations successives afin de ne pas détériorer prématurément les gels. Une première observation doit être mentionnée ici : le temps de pompage pour extraire une quantité d'eau équivalente augmente de manière importante avec la concentration. En effet, le gel 0% perd une importante quantité d'eau dès les premières minutes de pompage, et sa structure macroscopique s'est retrouvée très rapidement affectée, le rendant inutilisable. Dès lors que l'on ajoute du sucre dans le gel, l'eau devient beaucoup plus difficile à extraire, et le gel semble plus résistant. Néanmoins, il semble y avoir une limite entre les gels 30% et 40%. Pour le gel à 30%, le ménisque met un certain temps à descendre, mais le délai de pompage reste raisonnable. Pour le gel à 40% en revanche, le ménisque met un temps très long pour descendre, et il est difficile d'atteindre des niveaux de déshydratation important. Cette observation pratique peut s'expliquer par les interactions eau-sucre présentes en solution. Lorsque la concentration en sucre augmente, le nombre de molécules d'eau par molécule de glucose diminue jusqu'à devenir critique lorsque deux molécules de sucre adjacentes partagent une même sphère d'hydratation. Les interactions sucre-eau deviennent alors prépondérantes, et il ne reste que peu de molécules d'eau isolées susceptibles de pouvoir être évaporées. Les difficultés de pompage sont donc un bon indicateur de l'augmentation du nombre d'interactions au sein de la solution. Aucune quantification du phénomène n'a été réalisée pour le moment, mais ce phénomène reste néanmoins important à noter pour la suite.

Tous les échantillons ont été déshydratés avec les mêmes précautions. Cependant, tous les gels avec des défauts au niveau du ménisque ont immédiatement présentés une rupture dès les premiers pompages : c'est le cas, entre autre, des gels 10% et 20%. Le gel 0%, quant à lui, ne présentait pas de défauts visuels particuliers, mais a subi des dommages majeurs dans sa structure à cause de sa faible tolérance à la déshydratation, comme nous l'avons évoqué juste avant. Après quelques minutes de pompage, le gel présentait des fractures importantes qui rendaient toute mesure impossible.\* Seuls les

---

\* Cet échantillon (gel 0%) a été synthétisé deux fois. A chaque fois, le gel ne résistait pas à la déshydratation.

gels 15% et 30% ont pu être déshydratés correctement. Les spectres de ces gels après déshydratation sont présentés sur la figure 47. La forme de ces spectres sera discutée en détail dans les paragraphes suivants.

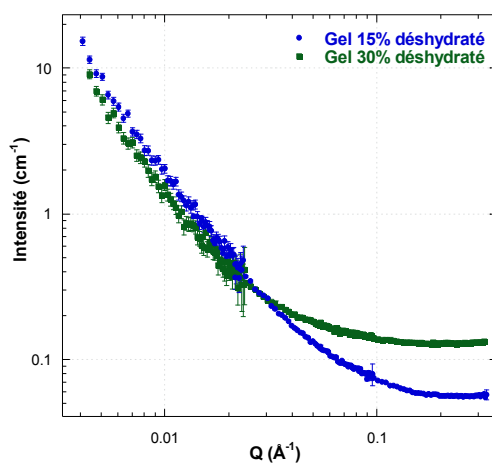


Figure 47 : Représentation log-log des spectres SANS des gels 15 et 30% déshydratés par pompage.

Il est bien évident que lorsque l'on évapore une partie du solvant, les concentrations de la solution confinée seront complètement modifiées. Afin de calculer un pourcentage massique virtuel de la solution confinée après pompage, nous devons connaître la quantité d'eau extraite. Chaque cellule a donc été pesée avant et après déshydratation, et les concentrations finales sont listées dans le tableau 24.

Echantillons	wt.% initial	masse initiale (g)	masse finale (g)	wt.% final
Gel 0%	<b>0</b>	40,04	39,81	<b>0</b>
Gel 15%	<b>15</b>	40,26	39,98	<b>75,5 ± 10,8</b>
Gel 30%	<b>30</b>	44,72	44,47	<b>79,5 ± 5,5</b>

Tableau 24 : Tableau récapitulatif des pertes d'eau liées au pompage et des pourcentages massiques correspondants.

Après déshydratation, les concentrations atteintes sont très élevées et avoisinent les 75-80 wt.%, dans l'hypothèse bien sûr où seule l'eau lourde est extraite et de manière homogène dans tout l'échantillon. Notons également que ces gels, qui emplissaient toute la cuvette en quartz, ne forment plus maintenant que deux films assez épais qui recouvrent les deux parois de la cellule. Les spectres SANS de ces gels déshydratés sont présentés dans la figure 48 et sont accompagnés des mesures réalisées avant déshydratation pour comparaison.

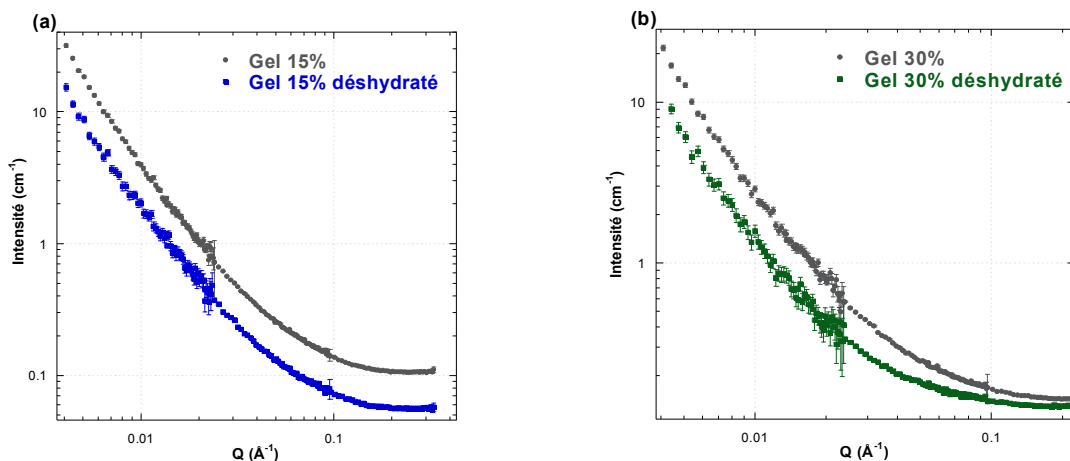


Figure 48 : Spectres SANS des gels 15% (a) et 30% (b) déshydratés par pompage dans la représentation log-log. Les spectres des gels 15% et 30% sont présentés ici à titre comparatif.

### Gel 15% déshydraté

Si l'on superpose le spectre du gel 15% déshydraté à celui du gel 15%, nous pouvons voir que leurs profils en intensité sont identiques (Figure 49 (a)), ce qui signifie que la structure du gel de silice n'a pas été modifiée par la déshydratation, alors que la perte en eau est conséquente. Les molécules de D-glucose semblent donc protéger de manière active la structure du gel.

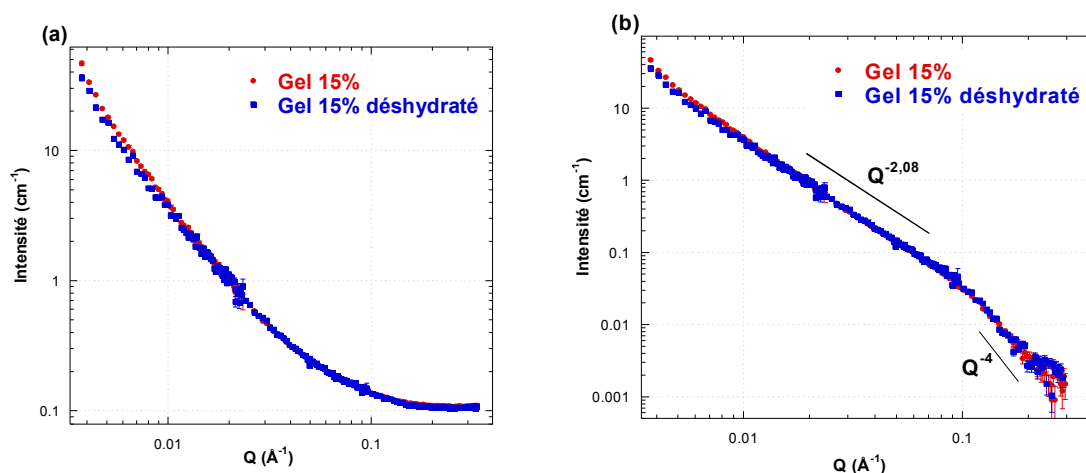


Figure 49 : (a) Superposition des spectres SANS des gels 15% et 15% déshydraté, et (b) après soustraction du bruit de fond incohérent.

La seule différence notable est que le gel 15% déshydraté est décalé vers des intensités plus basses. Ceci peut s'expliquer par le fait que le gel ne recouvre plus l'intégralité de la cuvette, et qu'il forme maintenant un film sur chaque face de la cuvette, laissant ainsi un espace libre entre les deux. Par conséquent, le faisceau de neutrons traverse une zone « sans échantillon » qui conduit inéluctablement à une baisse en intensité. A cela s'ajoute l'évolution du contraste lié au pompage du D<sub>2</sub>O.



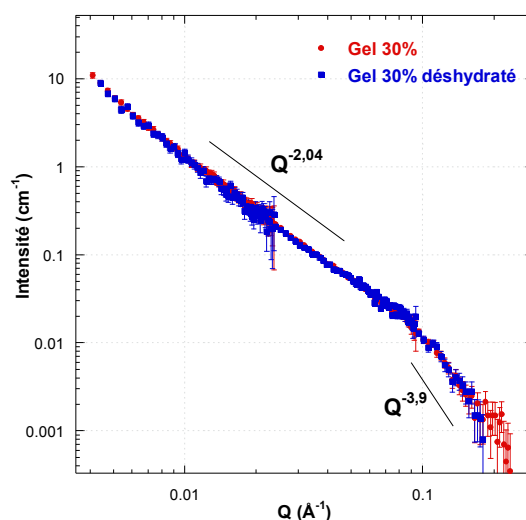
Maintenant, si l'on soustrait le bruit de fond incohérent (Figure 49(b)), nous trouvons deux régimes distincts :

- un premier, à grands  $Q$ , avec une pente en  $Q^{-4}$ , qui traduit la présence d'objets uniformes et non-fractals. Il s'agit du signal des monomères qui constituent la structure de base du réseau siliceux.
- Un deuxième, compris entre 0,003 et 0,8  $\text{\AA}^{-1}$ , présente une pente en  $Q^{-2}$ , qui indique que nos particules élémentaires s'organisent pour former une structure auto-similaire typique d'un réseau de polymères.

Que ce soit avant ou après soustraction du signal incohérent, les diffusions des gels 15% et 15% déshydratés se superposent parfaitement confirmant ainsi la conservation structurale de la silice par le sucre.

### Gel 30% déshydraté

Le gel 30% déshydraté et le gel 30% présentent des profils de diffusion légèrement différents. (Figure 48 (b)) La superposition de ces deux spectres après correction du signal incohérent ne montre pas une modification majeure de la structure. (Figure 50)



**Figure 50 : Superposition des spectres SANS des gels 30% et 30% déshydraté après soustraction du bruit de fond incohérent.**

En fait, cette différence d'appréciation provient du fait que les bruits de fonds incohérents des deux gels génèrent une déformation du signal qu'il convient de corriger. Cette fois encore, une légère différence d'intensité est visible pour les plus grandes valeurs de  $Q$ , entre les gels 30% et 30% déshydratés, mais cette différence est malgré tout moins marquée. Après correction, nous retrouvons bien les deux régimes en  $Q^{-2}$  et  $Q^{-4}$  déjà repérés dans le cas du gel 15%. Cette fois encore, bien que les pertes en eau soient importantes, la structure du gel semble résister à cette déshydratation forcée grâce à la présence du monosaccharide.

#### 4.2.5. Remarques générales

Cette étude pionnière, bien que qualitative pour l'instant, apporte néanmoins des réponses sur les effets du sucre sur la conservation de la matrice hôte. Il ressort donc que la structure du gel aqueux sans sucre aura une résistance macroscopique limitée, alors qu'un gel contenant du D-glucose résistera de manière beaucoup plus importante à une déshydratation sévère. Cette conclusion est en bon accord avec les études de simulation moléculaire réalisées qui prédisent que les sucres, en plus de se lier aux phospholipides, jouent un rôle « d'espaceur de membrane » lorsque l'eau se retire. La quantité de sucre présente initialement ne semble pas être un facteur décisif dans la conservation des édifices structuraux comme en témoignent les deux gels à 15% et 30% qui ne présentent pas de modification majeures.

#### 4.3. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 4

Ce chapitre apporte des éléments supplémentaires dans notre compréhension de la structure des gels de silice aqueux en présence ou non de sucre. L'étude de diffusion des neutrons aux petits angles a donc permis de répondre à nos interrogations sur la présence ou non d'un gradient de concentration en sucre. Résumons ici les principaux résultats obtenus sur la structure des gels.

##### (i) A partir des mesures de diffusion aux petits angles avec variation de contraste :

- *Les gels A1, A2 et A3 présentent une géométrie fractale de dimension proche de 2,*
- *Le diamètre moyen des pores, estimé à 18-20nm reste valide dans les gels contenant du sucre (A2 et A3)*
- *Les molécules de D-glucose ne forment pas d'agrégats dans la gamme de  $Q$  considérée, il n'y a pas de démixtion ou de forts gradients de concentration.*
- *Une gélification incomplète est à l'origine de la remontée observée à petits  $Q$*

##### (ii) Pour différents niveaux de déshydratation :

- *Obtention d'une courbe universelle valide pour tous les échantillons*
- *Les gels sans sucre (Gel 0% ou A1) ne présentent qu'une résistance très limitée à la déshydratation,*
- *La présence du monosaccharide permet la conservation de la structure du réseau de silice,*
- *La rétention d'eau est plus importante dans les gels contenant du sucre,*
- *La concentration initiale en sucre, au-delà de 10%, ne semble pas être un facteur capital pour la conservation des édifices structuraux.*

**(iii) Une quantification des phénomènes de rétention d'eau et de stabilité mécanique reste manquante et il serait souhaitable que ces mesures *in-situ* soient poursuivies pour élucider entièrement les processus de protection mis en jeu.**

# *Chapitre 5*

## *DYNAMIQUE MOLECULAIRE DU SUCRE CONFINE DANS UN GEL DE SILICE AQUEUX*

---

<i>5.1. Dynamique du D-glucose confiné dans des gels de silice</i> .....	<i>115</i>
<i>5.2. Dynamique du tréhalose confiné dans des gels de silice</i> .....	<i>122</i>
<i>5.3. Conclusion générale du chapitre 5</i> .....	<i>128</i>



## CHAPITRE 5

---

### *DYNAMIQUE MOLECULAIRE DU SUCRE CONFINE DANS UN GEL DE SILICE AQUEUX*

D'après le chapitre précédent, il émerge que les sucres présentent une forte aptitude à conserver les édifices dans leur intégrité structurale. Cette conclusion confirme donc les hypothèses avancées pour expliquer la résistance des organismes anhydrobiotiques. Si cette étude structurale nous apporte une confirmation supplémentaire du rôle crucial des sucres, il reste néanmoins qu'elle ne fournit pas à elle seule quelles en peuvent être les causes ? Parmi les hypothèses évoquées pour de si grandes pertes en eau, la substitution de l'eau d'hydratation et la vitrification sont les deux phénomènes les plus probables. (Cf. *Chapitre 1*) Or ces deux hypothèses sont basées sur des questions d'interaction eau-soluté principalement. Ainsi, pour comprendre les origines mêmes de cette protection, il est absolument nécessaire d'étudier les aspects dynamiques des molécules de sucre, qui peuvent donner un aperçu des interactions au sein de ces solutions. Dans ce chapitre, nous allons donc étudier la dynamique des molécules de D-glucose d'une part, puis celle des molécules d' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose d'autre part, confinées dans ces mêmes gels de silice. Nous pourrions donc regarder les effets de la taille de l'environnement sur leurs dynamiques respectives.

#### **5.1. DYNAMIQUE DU D-GLUCOSE DANS LES GELS DE SILICE**

##### **5.1.1. Conditions expérimentales**

Les mesures de dynamique moléculaire du D-glucose confiné, par diffusion quasi-élastique des neutrons, ont été réalisées au National Center for Neutron Research (NCNR) sur les spectromètres DCS<sup>85</sup> et HFBS.<sup>86</sup> La gélification des sols s'est faite directement dans des porte-échantillons cylindriques d'espace annulaire 0,4 mm. Une fois scellés, ils ont été placés dans un cryostat dans lequel la température est réglée à  $\pm 1$  K.

Les trois échantillons A1, A2 et A3 ont été mesurés sur le DCS à 300 K, avec une longueur d'onde incidente de 6 Å ( $0,25 < Q < 1,93$  Å<sup>-1</sup>), et pour une résolution instrumentale de 57  $\mu$ eV. Pour les mesures effectuées sur le HFBS, les paramètres expérimentaux étaient les suivants : T = 300 K,  $\lambda = 6,27$  Å,  $0,36 < Q < 1,52$  Å<sup>-1</sup> avec une résolution de  $\pm 1,2$   $\mu$ eV.

##### **5.1.2. Traitement des données**

Les spectres de chaque échantillon ont été normalisés au moniteur, corrigés de la cellule vide, normalisés au vanadium, puis regroupés afin d'améliorer la statistique. Cette partie du traitement est en tout point identique à celle décrite précédemment (Cf. *Chapitre 2* : p. 40).

Afin d'extraire la dynamique des molécules de D-glucose, nous avons soustrait le gel sans sucre A1 des gels contenant du sucre (A2 et A3), les spectres résultants s'appelleront respectivement A2-A1 et A3-A1. Afin de prendre en compte les différents facteurs d'atténuation du gel pur (A1) et des gels contenant du sucre (A2 et A3), la diffusion de A1 a été multipliée par le facteur d'atténuation du D-glucose avant la soustraction. Le coefficient d'atténuation d'une espèce se calcule à partir du nombre d'atomes  $i$  par unité de volume  $\rho_i$ , de la section efficace de diffusion totale  $\sigma_S^i$ , de la section efficace d'absorption  $\sigma_A^i$ , et enfin du chemin optique  $x$  :

$$A_{\text{espèce}} = \exp\left(- \sum_{i \in \text{espèce}} \rho_i (\sigma_S^i + \sigma_A^i) x\right)$$

Si l'on suppose que la densité partielle du gel n'est pas affectée par la présence du sucre, alors le coefficient d'atténuation d'un gel contenant du sucre est le produit des coefficients d'atténuations du gel et du sucre :  $A_{\text{gel+glucose}} = A_{\text{gel}} \times A_{\text{glucose}}$ .

A titre d'exemple, la soustraction pour le gel A2 s'est effectuée de la manière suivante :

$$A2 - A1 = (A2 - A_{\text{gel+glucose}} \times CV) - A_{\text{glucose}} \times (A1 - A_{\text{gel}} \times CV)$$

où  $A_{\text{gel+glucose}}$  est le coefficient d'atténuation du gel A2,  $A_{\text{glucose}}$  celui du D-glucose, et CV le signal de la cellule vide.

La validité de la procédure repose bien évidemment sur l'hypothèse que la présence du sucre n'affecte pas la dynamique du gel hôte. Cette hypothèse est supportée par le fait que le gel est deutéré et qu'il contribue donc relativement peu à la diffusion totale. (Tableau 25)

Echantillons	wt.% en D-glucose	Diffusion Incohérente			Diffusion Cohérente		
		du glucose	de l'eau	du gel	du glucose	de l'eau	du gel
A1	0%	...	0,009	0,00006	...	0,03	0,02
A2	14,2%	2,7	0,02	0,0001	0,47	0,07	0,05
A3	31,6%	6,06	0,04	0,0003	1,05	0,16	0,11

**Tableau 25 : Contributions relatives de la diffusion cohérente et incohérente émanant du D-glucose, de l'eau lourde et du gel.**

Les fonctions de diffusion des échantillons A1 et A3, et de la soustraction A3-A1, sont présentées sur la figure 51(a) pour le DCS pour  $Q = 0,7\text{\AA}^{-1}$  et sur la figure 51(b) pour le HFBS pour  $Q = 0,36\text{\AA}^{-1}$ . Celles-ci montrent de manière claire que la contribution solvant/matrice est faible en comparaison de celle du D-glucose.

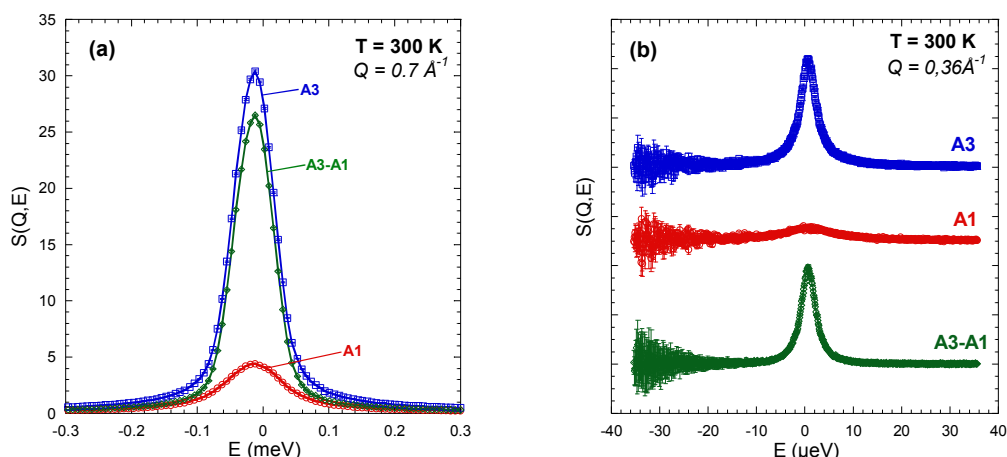


Figure 51 : Fonctions de diffusion pour les échantillons A1 (rouge), A3 (bleu) et A3-A1 (vert) tirées des mesures réalisées sur le DCS (a) et sur le HFBS (b) à 300 K.

### 5.1.3. Résultats

#### 5.1.3.1. DCS

Les fonctions de diffusion  $S(Q, E)$  corrigées ont été ajustées à l'aide de la combinaison de fonctions théoriques suivantes : une fonction delta, deux fonctions Lorentziennes  $L(W_i, E)$  et une ligne de base qui prend en compte le bruit de fond et autorise une légère déviation du signal incohérent. (Figure 52)

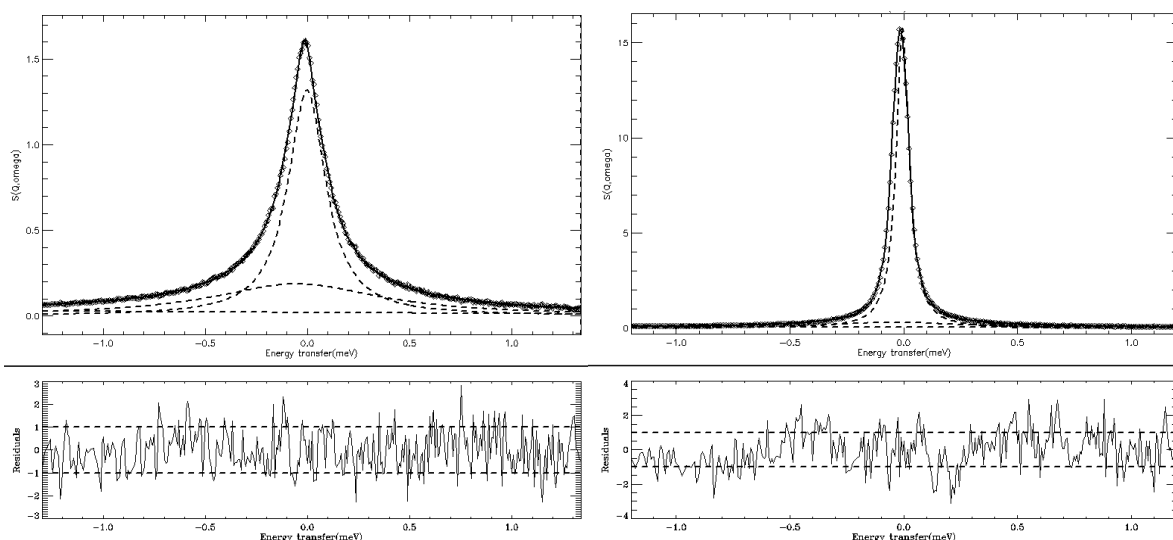
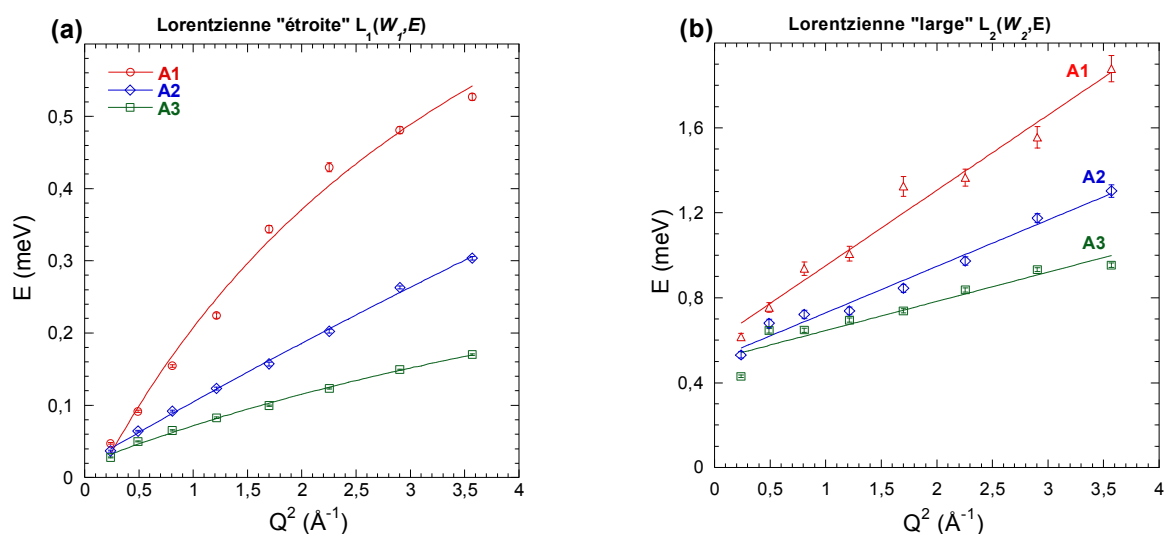


Figure 52 : Deux exemples d'ajustements des données du DCS composés de deux fonctions Lorentziennes et d'une ligne de base. Il s'agit ici du gel A1 à gauche et de la soustraction A3-A1 à droite à  $Q = 1,1 \text{ \AA}^{-1}$ . Les résidus sont présentés en dessous de chaque courbe.

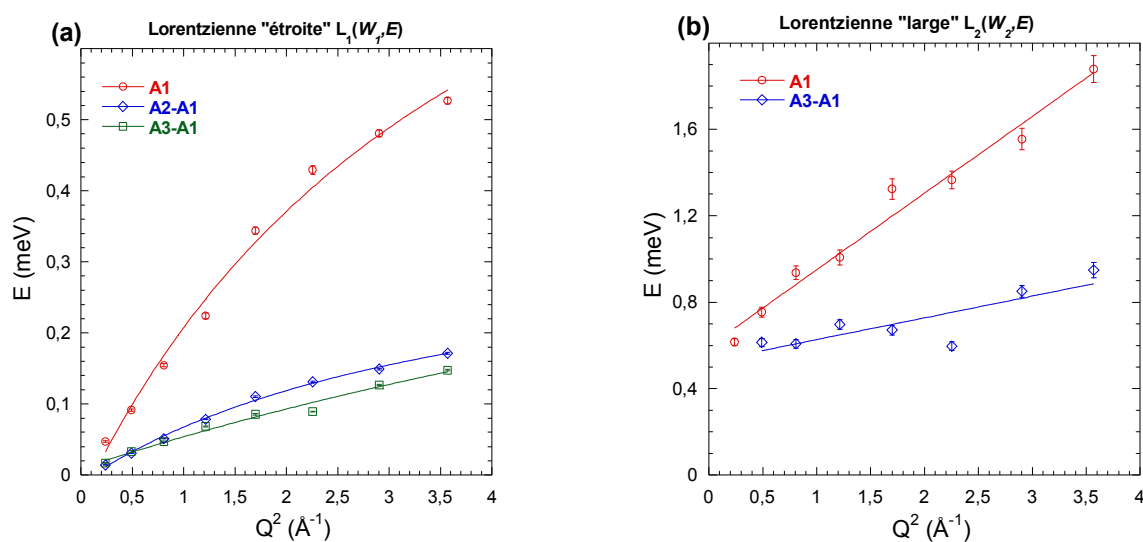
Les résidus précédents témoignent du très bon accord existant entre nos données expérimentales et la fonction de diffusion théorique  $S_{inc}(Q, E)$  déterminée dans le chapitre 2. Les largeurs à mi-hauteur  $W_1$  et  $W_2$  ainsi obtenues sont tracées en fonction de  $Q^2$ . (Figure 53).





**Figure 53 :** Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_1$  (a) et de la Lorentzienne large  $W_2$  (b) ajustées aux données des gels A1, A2 et A3. Les courbes représentent les ajustements effectués à partir des équations 13 et 14.

Il devient alors évident que la largeur des deux Lorentziennes rétrécit lorsque la concentration augmente, ce qui se traduit physiquement par un ralentissement général de la dynamique des espèces présentes en solution. Afin de voir l'effet de la concentration sur la dynamique des molécules de sucre, nous avons tracé  $W_1$  et  $W_2$  en fonction de  $Q^2$  pour le gel A1 et pour les soustractions A2-A1 et A3-A1.



**Figure 54 :** Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_1$  (a) et de la Lorentzienne large  $W_2$  (b) ajustées aux données des gels A1, A2-A1 et A3-A1. Les courbes représentent les ajustements.

Les ajustements présentés sur les figures 53 et 54 ont permis de déterminer les valeurs des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$ ,  $\gamma_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\beta_2^*$  regroupées dans le tableau 26.

Echantillons	wt.% en D-glucose	$W_1$			$W_2$	
		$\alpha_1$ (meV)	$\beta_1$ (meV Å <sup>2</sup> )	$\gamma_1$ (Å <sup>2</sup> )	$\alpha_2$ (meV)	$\beta_2$ (meV Å <sup>2</sup> )
A1	0%	-0,04 ± 0,03	0,30 ± 0,06	0,24 ± 0,09	0,59 ± 0,04	0,35 ± 0,02
A2	14,2%	0,019 ± 0,005	0,088 ± 0,007	0,03 ± 0,02	0,51 ± 0,03	0,22 ± 0,01
A3	31,6%	0,018 ± 0,004	0,059 ± 0,007	0,11 ± 0,04	0,51 ± 0,04	0,14 ± 0,02
A2-A1	14,2%	-0,01 ± 0,005	0,098 ± 0,011	0,26 ± 0,05	...	...
A3-A1	31,6%	0,004 ± 0,002	0,061 ± 0,004	0,15 ± 0,02	0,05 ± 0,03	0,11 ± 0,01

**Tableau 26 : Valeurs des paramètres d'ajustement pour la Lorentzienne étroite  $W_1$  et pour la Lorentzienne large  $W_2$  à partir des mesures réalisées sur le DCS à 300 K.**

Comme pour les solutions massiques, les paramètres d'ajustement nous permettent de calculer les constantes physiques qui décrivent la dynamique des molécules de D-glucose. (Tableau 27)

Echantillons	wt.% en D-glucose	$D$ (10 <sup>-5</sup> cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	$l$ (Å)	$\tau_R$ (ps)
A1	0%	2,3 ± 0,5	1,2 ± 0,2	0,74 ± 0,06
A2	14,2%	0,66 ± 0,05	0,4 ± 0,2	0,86 ± 0,05
A3	31,6%	0,45 ± 0,05	0,8 ± 0,2	0,86 ± 0,06
A2-A1	14,2%	0,74 ± 0,08	1,3 ± 0,1	...
A3-A1	31,6%	0,46 ± 0,03	0,93 ± 0,08	8 ± 4

**Tableau 27 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$  et  $W_2$ .**

### 5.1.3.2. HFBS

En raison de la fenêtre spectrale plus réduite ( $\pm 36 \mu\text{eV}$ ) dans le cas du HFBS, le meilleur ajustement des fonctions de diffusion a été obtenu avec une fonction delta, une unique fonction Lorentzienne et une ligne de base. Les largeurs à mi-hauteur de la Lorentzienne pour les gels A2-A1 et A3-A1 sont présentées dans la figure 55.

\* Nous rappelons ici les expressions paramétrées de  $W_1$  et  $W_2$  :  $W_1 = \alpha_1 + \frac{\beta_1 Q^2}{1 + \gamma_1 Q^2}$  -  $W_2 = \alpha_2 + \beta_2 Q^2$

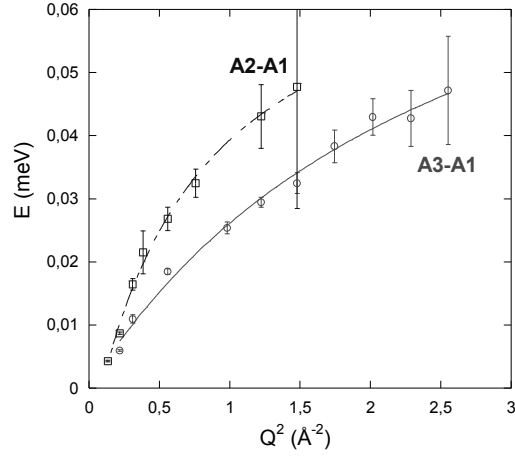


Figure 55 : Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_1$  pour les gels A2-A1 et A3-A1. Les courbes représentent les ajustements.

Les paramètres des ajustements et les constantes physiques qui en découlent sont répertoriés dans les tableaux 28 et 29.

Echantillons	wt.% en D-glucose	$W_1$		
		$\alpha_1$ ( $\mu\text{eV}$ )	$\beta_1$ ( $\mu\text{eV } \text{Å}^2$ )	$\gamma_1$ ( $\text{Å}^2$ )
A1	0%	$-0,1 \pm 0,9$	$77 \pm 8$	$-1,2 \pm 0,2$
A2	14,2%	$-3 \pm 2$	$100 \pm 30$	$1,7 \pm 0,7$
A3	31,6%	$0,08 \pm 1,06$	$38 \pm 5$	$0,6 \pm 0,1$
A2-A1	14,2%	$-4 \pm 2$	$80 \pm 10$	$0,8 \pm 0,3$
A3-A1	31,6%	$-1,3 \pm 1,1$	$41 \pm 6$	$0,7 \pm 0,2$

Tableau 28 : Valeurs des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  et  $\gamma_1$  pour la Lorentzienne étroite  $W_1$ .

Echantillons	wt.% en D-glucose	$D^{\text{glucose}}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ ( $\text{Å}$ )
A1	0%	$0,59 \pm 0,06$	...
A2	14,2%	$0,8 \pm 0,2$	$3,2 \pm 0,6$
A3	31,6%	$0,29 \pm 0,04$	$1,9 \pm 0,2$
A2-A1	14,2%	$0,6 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,4$
A3-A1	31,6%	$0,31 \pm 0,05$	$2,0 \pm 0,2$

Tableau 29 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$ .

## 5.1.4. Discussion

### 5.1.4.1. Dynamique translationnelle

Ce qui frappe tout d'abord, c'est l'écart d'intensité, qui existe entre les données du DCS et du HFBS, qui est due aux grandes différences de résolution et de gammes énergétiques des deux instruments. Néanmoins, dans les deux cas, la valeur du coefficient de diffusion  $D$  est divisée par  $\sim 2$  lorsque l'on passe d'une solution contenant 14wt.% de D-glucose (A2-A1) à une solution à 30wt.% (A3-A1). Cette diminution ressemble à celle observée dans le cas des solutions volumiques.<sup>75</sup> (Cf. chapitre 2)

Considérons maintenant l'effet du confinement, c'est-à-dire les variations de la valeur du coefficient de diffusion  $D$  engendrées par la réduction d'espace. Pour ce faire, il nous faut comparer ces valeurs à celles trouvées précédemment. Malheureusement, les mesures précédentes, réalisées sur des solutions volumiques de D-glucose ont toutes été menées à 280 K, au lieu de 300 K. Cependant, il est possible d'estimer l'effet de ces 20 K sur la dynamique moléculaire de trois manières :

- (1) Dans leurs travaux par RMN sur une solution de glucose à 40wt.%, Moran *et al.*<sup>77</sup> trouvent une énergie d'activation pour la diffusion des molécules de glucose de 27,8 kJ.mol<sup>-1</sup>, ce qui correspond à une augmentation d'un facteur 2,2 lorsque l'on passe de 280 à 300 K.
- (2) Moran *et al.* ont également montré que les énergies d'activation pour la diffusion des molécules d'eau et des molécules de glucose sont très voisines. Il est alors possible d'estimer la variation de  $D$  en utilisant l'énergie d'activation pour la diffusion des molécules d'eau  $E_a = 15,5$  kJ.mol<sup>-1</sup> déterminée précédemment par Talon *et al.*<sup>76</sup> Ainsi, pour les solutions à 15 et 33wt.% en sucre, nous trouvons une hausse proche de 1,6 lorsque la température passe de 280 à 300 K.
- (3) Nos mesures sur les solutions de D-fructose nous donnent également une augmentation voisine de 1,6 - 1,7 entre 280 et 300 K selon que l'on regarde la dynamique du solvant ou celle du soluté.

Tous ces résultats pris ensemble nous permettent d'estimer à une valeur proche de 2 l'augmentation de la dynamique moléculaire du D-glucose liée à la hausse en température. Si l'on applique ce coefficient aux solutions volumiques à 14wt.% et 33wt.% mesurées sur HFBS, nous trouvons que les coefficients de diffusion de ces solutions valent respectivement 0,62 et  $0,2 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup> à  $T = 300$  K. En comparant ces valeurs à celles trouvées dans les gels (Tableau 29), nous trouvons qu'il n'y a pas de changements significatifs du coefficient de diffusion des molécules de glucose.

De la même manière, la distance de saut effective  $l$ , qui n'est pas ou peu dépendante de la concentration, présente des valeurs de l'ordre de 1 à 2 Å, valeurs très similaires à celles obtenues dans les travaux précédents.

#### 5.1.4.2. Dynamique rotationnelle

Pour l'échantillon A2-A1 sur le DCS, seul échantillon pour lequel il a été possible de placer une seconde fonction Lorentzienne durant l'ajustement, un temps de relaxation rotationnel  $\tau_R = 8,2$  ps a été obtenu. Si l'on compare cette valeur à  $\tau_R \sim 9$  ps trouvée dans le cas d'une solution volumique à 33wt.%<sup>75</sup>, nous trouvons que la dynamique rotationnelle, à son tour, n'est pas significativement affectée par le confinement dans le gel.

#### 5.1.5. Conclusion partielle sur la dynamique du D-glucose sous confinement

L'étude des solutions aqueuses de D-glucose confinées dans un gel de silice par diffusion quasi-élastique des neutrons, nous a permis de démontrer que les dynamiques, aussi bien translationnelle que rotationnelle, du sucre présentent un comportement similaire aux dynamiques observées en solution volumique. Cette observation nous conduit à la conclusion que les dynamiques du sucre ne sont pas significativement affectées par un confinement de 18 nm. Ce résultat n'est cependant pas si surprenant si l'on considère la taille du confinement. En effet, une molécule de D-glucose mesure en moyenne un peu moins de 1 nm, il apparaît donc, que même avec plusieurs couches de solvation, la taille d'une molécule de ce monosaccharide reste bien en deçà du diamètre moyen des pores. C'est pour cette raison, et à la vue de ces résultats, que nous nous sommes tournés vers un sucre de taille supérieure et qui présente un fort intérêt dans le domaine de la biopréservation : l' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose. (Figure 56)

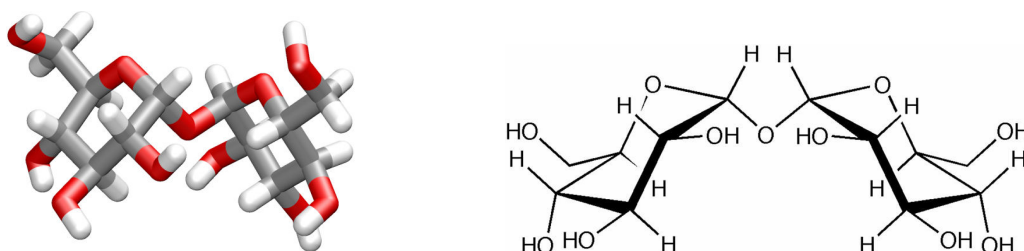


Figure 56 : Molécule d' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose et sa représentation chaise-bateau. (les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont respectivement représentés en gris, rouge et blanc)

## 5.2. DYNAMIQUE DU TREHALOSE DANS LES GELS DE SILICE

Des gels de silice contenant des solutions d' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose ont été préparés avec le même protocole expérimental que pour les gels précédents. Nous avons choisi de n'étudier que la dynamique des molécules de tréhalose. Pour ce faire, nous avons procédé à titre préventif à une deutération partielle

du tréhalose avec le même protocole que pour le D-glucose. Le gel de silice renfermera donc une solution de tréhalose partiellement deutéré ( $C_{12}H_{14}D_8O_{11}$ ). Trois concentrations ont été sélectionnées : 0, 14,2 et 31,6 wt.% en ne prenant en compte que l'eau et le tréhalose. Les trois gels correspondants seront dénommés **AT1** (Gel sans sucre), **AT2** (gel + solution 1:55)\* et enfin **AT3** (gel + solution 1:20)\*.

### 5.2.1. Conditions expérimentales

Les expériences de QENS ont été réalisées sur le spectromètre à rétrodiffusion IRIS sur la source de spallation ISIS du RAL.<sup>95</sup> Les sols ont été placés dans des porte-échantillons annulaires en aluminium présentant un espace annulaire de 0,4mm. Après avoir été scellés à l'indium, ils ont été positionnés dans un cryostat dans lequel la température est réglée à  $\pm 1$  K.

Les mesures sur le spectromètre IRIS ont été réalisées avec une longueur d'onde incidente de 6,7 Å, correspondant à un transfert de vecteur d'onde  $Q$  de 0,46 à 1,84 Å<sup>-1</sup>. Tous les échantillons ont été mesurés à 300 K, à l'exception de l'échantillon AT2, qui a été mesuré à 270, 300 et 330 K. Les temps de comptage avoisinaient les 4 heures. (Tableau 30) La résolution instrumentale a été trouvée égale à 17,5µeV à partir de la largeur à mi-hauteur du pic élastique du vanadium (Les cristaux analyseurs étaient dans la configuration PG002, c'est-à-dire dans le plan de réflexion 002 du graphite pyrolytique).

Nom	Type d'échantillon	wt.% en tréhalose	Epaisseur (mm)	Température (K)
AT1	Gel de Silice (D <sub>2</sub> O)	0%	0,4	300
AT2	Gel de Silice (1:55)	14,2%	0,4	270, 300 et 330
AT3	Gel de Silice (1:20)	31,6%	0,4	300

**Tableau 30 : Tableau récapitulatif des conditions expérimentales pour les gels contenant des solutions de tréhalose mesurés sur le spectromètre IRIS.**

### 5.2.2. Traitement des données

Le logiciel MODES<sup>96</sup> a été utilisé pour traiter les spectres obtenus. (normalisations, correction de la cellule vide, regroupement). Pour de plus amples détails, nous vous amenons à consulter le chapitre 2 à la page 40.

Comme dans le cas précédent, et afin d'extraire le signal provenant des molécules de tréhalose, le gel sans sucre AT1 a été soustrait des gels contenant du sucre (A2 et A3). Les spectres résultants

\* Le ratio correspond au nombre de molécules d'eau par molécule de sucre – sucre:eau.

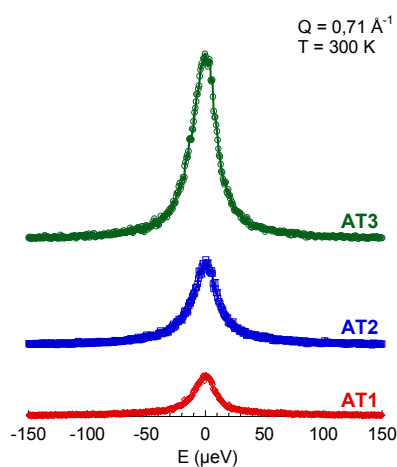
s'appelleront respectivement AT2-AT1 et AT3-AT1. Afin de prendre en compte les différents facteurs d'atténuation du gel pur (AT1) et des gels contenant du sucre (AT2 et AT3), la diffusion de AT1 a été multipliée par le facteur d'atténuation du tréhalose avant la soustraction. Encore une fois, cette démarche repose sur l'hypothèse que l'effet du tréhalose sur la dynamique de la matrice hôte est négligeable. (Tableau 31)

Echantillons	wt.% en $\alpha$ - $\alpha$ tréhalose	Diffusion Incohérente			Diffusion Cohérente		
		du tréhalose	de l'eau	du gel	du tréhalose	de l'eau	du gel
AT1	0%	...	0,009	0,00006	...	0,03	0,02
AT2	14,2%	2,66	0,01	0,00007	0,47	0,04	0,03
AT3	31,6%	6,14	0,02	0,0002	1,08	0,09	0,06

**Tableau 31 : Contributions relatives de la diffusion cohérente et incohérente émanant du tréhalose, de l'eau lourde et du gel.**

### 5.2.3. Mesures

Les fonctions de diffusion des échantillons AT1, AT2 et AT3 à 300 K sont présentées sur la figure 57 pour une valeur de  $Q = 0,71 \text{ \AA}^{-1}$ .



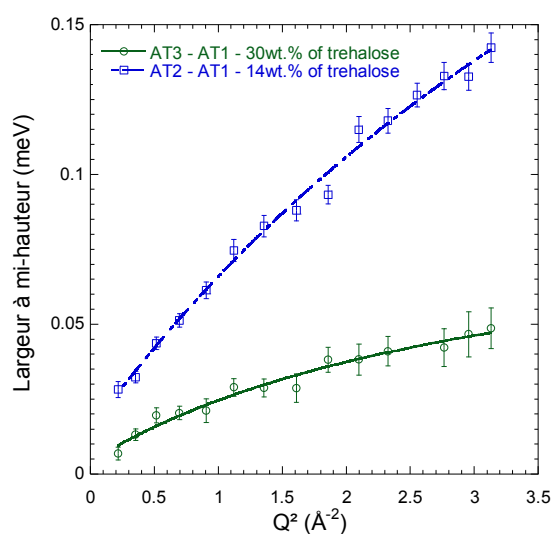
**Figure 57 : Fonctions de diffusion pour les échantillons AT1 (rouge), AT2 (bleu) et AT3 (vert) tirées des mesures réalisées sur le spectromètre IRIS à 300 K.**

Les fonctions de diffusion  $S(Q, E)$  ont été ajustées à l'aide de la combinaison de fonctions théoriques suivantes convoluées avec la résolution de l'instrument: une fonction delta, une ou deux fonctions Lorentziennes  $\mathcal{L}(W_n, E)$  suivant la concentration et la température utilisée, et enfin une ligne de base. Les informations sur la dynamique translationnelle ont été extraites de la dépendance quadratique des  $W_n$ . Les valeurs des paramètres  $\alpha_1$ ,  $\beta_1$  et  $\gamma_1$  sont présentées dans le tableau 32.

Température (K)	Echantillons	wt.% en tréhalose	$W_l$		
			$\alpha_1$ ( $\mu\text{eV}$ )	$\beta_1$ ( $\mu\text{eV \AA}^2$ )	$\gamma_1$ ( $\text{\AA}^2$ )
270	AT2	14,2%	$-0,003 \pm 0,005$	$0,03 \pm 0,01$	$0,01 \pm 0,29$
	AT1	0%	$-0,02 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,05$	$0,25 \pm 0,07$
	AT2	14,2%	$0,02 \pm 0,008$	$0,1 \pm 0,02$	$0,21 \pm 0,07$
	AT3	31,6%	$0,005 \pm 0,003$	$0,032 \pm 0,007$	$0,4 \pm 0,1$
	AT2-AT1	14,2%	$0,015 \pm 0,003$	$0,058 \pm 0,005$	$0,14 \pm 0,04$
300	AT3-AT1	31,6%	$0,03 \pm 0,01$	$0,026 \pm 0,007$	$0,3 \pm 0,1$
	AT2	14,2%	$0,03 \pm 0,01$	$0,12 \pm 0,02$	$0,09 \pm 0,05$

**Tableau 32 : Valeurs des paramètres d'ajustement pour la Lorentzienne étroite  $W_l$ .**

Les ajustements de la fonction Lorentzienne étroite sont présentés sur la figure 58. L'effet de la concentration en tréhalose sur la largeur à mi-hauteur  $W_n$  est clairement mis en évidence, et montre ainsi le ralentissement des mouvements diffusifs des molécules de tréhalose.



**Figure 58 : Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_l$  ajustée aux données des soustractions AT2-AT1 et AT3-AT1. Les courbes représentent les ajustements.**

Comme nous avons pu le voir dans les paragraphes et chapitres précédents, les paramètres d'ajustement nous permettent de remonter aux valeurs des différentes constantes physiques qui caractérisent le système : le coefficient de diffusion  $D$  et la longueur de saut effective  $l$ . Toutes ces constantes sont répertoriées dans le tableau 33.



Température (K)	Echantillons	wt.% en tréhalose	$D_{\text{tréhalose}}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$l$ (Å)
270	AT2	14,2%	$0,2 \pm 0,1$	$0,3 \pm 2,9$
300	AT1	0%	$2,43 \pm 0,04$	$1,2 \pm 0,2$
	AT2	14,2%	$0,8 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,2$
	AT3	31,6%	$0,25 \pm 0,06$	$1,5 \pm 0,3$
	AT2-AT1	14,2%	$0,44 \pm 0,04$	$0,9 \pm 0,1$
	AT3-AT1	31,6%	$0,2 \pm 0,05$	$1,3 \pm 0,3$
330	AT2	14,2%	$0,9 \pm 0,1$	$0,73 \pm 0,02$

Tableau 33 : Constantes physiques calculées à partir des ajustements de  $W_1$

### 5.2.4. Résultats et discussions

Tout d'abord, avant de passer à l'interprétation des constantes physiques proprement dites, il est intéressant de jeter un œil sur les valeurs du paramètre d'ajustement  $\beta_l$  de l'échantillon AT2. Il apparaît que  $\beta_l$  présente une dépendance en température qui suit une loi d'Arrhénius, comme en témoigne la figure 59. L'énergie d'activation correspondante pour la diffusion translationnelle est de  $(17,5 \pm 1,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$ , soit  $(4,2 \pm 0,4) \text{ kcal.mol}^{-1}$ . Cette énergie est relativement proche de celles trouvées pour des solutions de D-fructose ( $(4,0 \pm 0,4) \text{ kcal.mol}^{-1}$ ) ou pour les solutions de D-glucose ( $(3,6 \pm 0,2) \text{ kcal.mol}^{-1}$ ).<sup>76</sup> Ce paramètre nous donne ainsi un aperçu de l'évolution de la dynamique du tréhalose en fonction de la température, sans pour autant être suffisant pour conclure de manière définitive sur la molécule de sucre. En effet, les gels étant des systèmes multicomposants, leur étude sans soustraction du gel AT1 ne peut être considérée que comme une approximation. Cette valeur de l'énergie d'activation doit donc être maniée avec précaution si l'on parle de la dynamique moléculaire du tréhalose.

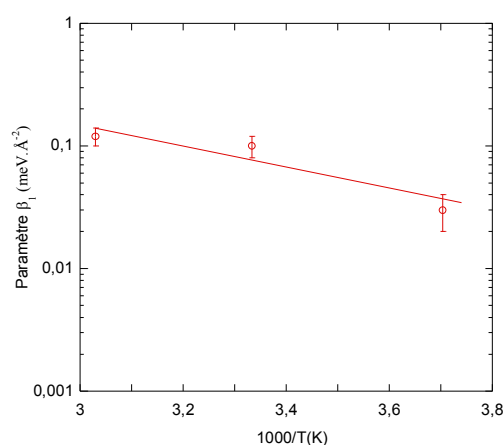


Figure 59 : Valeurs de  $\beta_l$  pour l'échantillon AT2 en fonction de  $1000/T(K)$ . La droite représente l'ajustement de la loi d'Arrhénius aux données.

Considérons les valeurs des coefficients de diffusion des molécules de tréhalose  $D^{trehalose}$ . A 300 K, le coefficient de diffusion translationnel diminue d'un facteur 2 lorsque la concentration passe de 14,2 à 31,6wt.%.  $D^{trehalose}$  passe ainsi de  $0,42 \times 10^{-5}$  à  $0,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Cet abaissement d'un facteur 2 coïncide avec des travaux réalisés sur des solutions volumiques de tréhalose.<sup>40,62-70,132</sup> Le tableau 34 répertorie tous ces résultats.

Echantillons	wt.% en tréhalose		$D^{trehalose}$ ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
Engelsen <i>et al.</i> (RMN) <sup>132</sup>	4%	(1:241)	$0,393 \pm 0,007$
<b>AT2-AT1</b>	<b>14,2%</b>	<b>(1:60)</b>	<b><math>0,44 \pm 0,04</math></b>
Köper <i>et al.</i> (QENS) <sup>67</sup>	30,2%	(1:23)	$0,22 \pm \dots$
Magazù <i>et al.</i> (QENS) <sup>68</sup>	30,2%	(1:23)	$0,16 \pm \dots$
Branca <i>et al.</i> (QENS) <sup>63</sup>	30,2%	(1:23)	$0,11 \pm \dots$
<b>AT3-AT1</b>	<b>33,3%</b>	<b>(1:20)</b>	<b><math>0,2 \pm 0,05</math></b>
Affouard <i>et al.</i> (QENS) <sup>39</sup>	40%	(1:15)	$0,04 \pm \dots$

**Tableau 34 : Comparatif des coefficients de diffusion du tréhalose confiné (en gras) avec ceux trouvés dans la littérature.**

Si l'on compare nos valeurs avec celles dans la littérature, nous trouvons qu'il n'existe pas de changements marqués du coefficient de diffusion translationnelle pour un confinement estimé à une vingtaine de nanomètres. Ces résultats viennent d'être très récemment corroborés par des simulations de dynamique moléculaire réalisées par Drs A. Lerbret et J.W. Brady de l'Université de Cornell.<sup>133</sup>

Ce résultat montre qu'un confinement de 20 nm ne semble pas être suffisant pour affecter de manière significative la dynamique du tréhalose. Le diamètre moyen des pores est vraisemblablement trop important. En effet, si l'on ajoute à une molécule de tréhalose une sphère d'hydratation, son diamètre moyen atteindra 12-13 Å, une valeur quinze fois inférieure à la porosité moyenne. Sachant que l'épaisseur d'une sphère d'hydratation n'est en moyenne que de 5-8 Å, et qu'en milieu dilué, le nombre de sphères atteint facilement le nombre de 3, une molécule de tréhalose hydratée mesurera donc au maximum entre 2 et 3 nm, une valeur bien inférieure au diamètre des pores. Par voie de conséquence, la dynamique du sucre ne sera que très faiblement affectée par un tel confinement. Il est intéressant de noter également que cette conservation de la dynamique implique donc des interactions silice-sucre relativement faibles, voire négligeables.

### 5.2.5. Conclusion partielle pour la dynamique du tréhalose confiné

L'étude des solutions aqueuses d' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose confinées dans un gel de silice par diffusion quasi-élastique des neutrons, nous a permis de démontrer que la dynamique translationnelle du disaccharide présente un comportement similaire aux dynamiques observées en solution volumique. Cette observation nous conduit à la conclusion que les dynamiques du tréhalose, bien que de taille supérieure au glucose, ne sont pas significativement affectées par un confinement de 18 nm.

## 5.3. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 5

Nous pouvons résumer ci-dessous les résultats et les principales conclusions obtenus pour des solutions confinées de D-glucose et d' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose par diffusion quasi-élastique des neutrons :

- *La dynamique translationnelle du monosaccharide et du disaccharide est ralentie par l'augmentation en concentration du sucre*
  
- *Pour les gels de silice aqueux contenant une solution D-glucose allant de 14 à 33 wt.% :*
  - *la dynamique translationnelle du sucre est divisée par 2 comme dans les solutions volumiques*
  - *la dynamique du sucre n'est pas significativement différente de celle existante dans une solution volumique de même concentration*
  
- *Pour les gels de silice aqueux contenant une solution  $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose allant de 14 à 33 wt.% :*
  - *la dynamique translationnelle du sucre est divisée par ~ 2,2*
  - *la dynamique du sucre n'est pas significativement différente de celle existante dans une solution volumique de même concentration*
  - *la dynamique translationnelle du gel AT2 présente une dépendance en température qui suit une loi de type Arrhénius*

Le tableau 35 liste toutes les valeurs numériques des constantes physiques obtenues pour le D-glucose et l' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose confinés dans un gel de silice aqueux.

Sucre	Gels	wt.% en sucre	T (K)	D ( $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )	l (Å)	
D-glucose	<b>A1</b>	<b>0%</b>	300K (DCS)	$D = 2,3 \pm 0,5$	$l = 1,2 \pm 0,2$	
			300K (HFBS)	$D = 0,59 \pm 0,06$	$l = \dots$	
	<b>A2</b>	<b>14,2%</b>	300K (DCS)	$D = 0,66 \pm 0,05$	$l = 0,4 \pm 0,2$	
			300K (HFBS)	$D = 0,8 \pm 0,2$	$l = 3,2 \pm 0,2$	
	<b>A3</b>	<b>31,6%</b>	300K (DCS)	$D = 0,45 \pm 0,05$	$l = 0,8 \pm 0,2$	
			300K (HFBS)	$D = 0,29 \pm 0,04$	$l = 1,9 \pm 0,2$	
	<b>A2-A1</b>	<b>14,2%</b>	300K (DCS)	$D = 0,74 \pm 0,08$	$l = 1,3 \pm 0,1$	
			300K (HFBS)	$D = 0,6 \pm 0,1$	$l = 2,2 \pm 0,4$	
	<b>A3-A1</b>	<b>31,6%</b>	300K (DCS)	$D = 0,46 \pm 0,03$	$l = 0,93 \pm 0,08$	
			300K (HFBS)	$D = 0,31 \pm 0,05$	$l = 2,0 \pm 0,2$	
	$\alpha$ - $\alpha$ tréhalose	<b>AT1</b>	<b>0%</b>	300K	$D = 2,43 \pm 0,04$	$l = 1,2 \pm 0,2$
				270K	$D = 0,2 \pm 0,1$	$l = 0,3 \pm 2,9$
<b>AT2</b>		<b>14,2%</b>	300K	$D = 0,8 \pm 0,1$	$l = 1,1 \pm 0,2$	
			330K	$D = 0,9 \pm 0,1$	$l = 0,73 \pm 0,02$	
<b>AT3</b>		<b>31,6%</b>	300K	$D = 0,25 \pm 0,06$	$l = 1,5 \pm 0,3$	
<b>AT2-AT1</b>		<b>14,2%</b>	300K	$D = 0,44 \pm 0,04$	$l = 0,9 \pm 0,1$	
<b>AT3-AT1</b>		<b>31,6%</b>	300K	$D = 0,20 \pm 0,05$	$l = 1,3 \pm 0,3$	

**Tableau 35 : Récapitulatif des différentes constantes déterminées dans ce chapitre pour les gels de silice contenant des solutions de D-glucose ou de l' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose**

Ces valeurs du coefficient de diffusion des molécules de sucre sous confinement sont les toutes premières en la matière, et bien que surprenantes, ces valeurs de  $D$  fournissent des informations essentielles pour l'étude des systèmes protéine-eau-sucre, pour lesquels les molécules de sucre à la surface des protéines sont considérées comme confinées. Ces premiers résultats donnent donc une limite supérieure en deçà de laquelle nous pouvons espérer observer un quelconque effet de confinement. Mais pour ce faire, il est absolument nécessaire de réduire la taille des pores de la matrice hôte vers l'échelle moléculaire. C'est ce que nous allons chercher à faire dans les chapitres suivants, qui traiteront de la synthèse de la matrice hôte, et des premiers résultats émanant des mesures de QENS réalisées sur ces systèmes.



# *Chapitre 6*

## *SYNTHESE DE NANOSPHERES DE SILICE DE TYPE MCM-41*

---

<i>6.1. Etat de l'art.....</i>	<i>133</i>
<i>6.2. Sphères mésoporeuses .....</i>	<i>137</i>
<i>6.2.1. Synthèse</i>	
<i>6.2.2. Caractérisations</i>	
<i>6.3. Discussion sur le mécanisme de formation .....</i>	<i>151</i>
<i>6.4. Conclusion générale du chapitre 6.....</i>	<i>152</i>



## CHAPITRE 6

---

### *SYNTHESE DE NANOSPHERES DE SILICE DE TYPE MCM-41*

Les gels de silice sont une matrice hôte tout à fait bien adaptée au confinement des solutions de sucre. Cependant, il reste que le diamètre moyen des pores proposé par ces gels ne permet pas de réduire de manière significative la dynamique moléculaire des sucres. En modifiant les conditions de synthèse, il est possible de réduire la taille des pores, mais en contrepartie la diminution du ratio H<sub>2</sub>O/TEOS génère une quantité beaucoup trop importante d'alcool, rendant difficile la dissolution du sucre. C'est pour toutes ces raisons, que nous avons dû abandonner ces gels au profit des matériaux inorganiques organisés, qui présentent l'énorme avantage de proposer une grande variété de diamètres de pores. Il nous faut donc synthétiser un matériau mésoporeux adapté à nos contraintes instrumentales et qui permet de répondre à nos impératifs de concentration. La famille des M41S, et plus particulièrement le sous-groupe des MCM-41, répond à nos attentes par les tailles de pore accessibles d'une part, et aux impératifs liés aux mesures de diffusion de neutrons d'autre part (transparence, volume d'échantillon, nombre limité de protons, ...). La silice mésoporeuse conventionnelle s'étend sur de grands domaines et présente par conséquent des longueurs de pores beaucoup trop importantes pour espérer confiner une solution de sucre sans gradient de concentration. C'est en partie pour cette raison, que nous avons synthétisé des nanosphères de silice avec une mésoporosité de type MCM-41, mais présentant une longueur de pore acceptable. Ce chapitre traitera donc de la synthèse et de la caractérisation de ces nanosphères de silice mésoporeuse, précédé d'un court état de l'art sur les matériaux mésoporeux de type MCM-41.

#### **6.1. ETAT DE L'ART**

Ce petit état de l'art non exhaustif sur la synthèse des matériaux mésoporeux et plus particulièrement sur celle des sphères de silice mésoporeuses nous donnera un aperçu des techniques de synthèse utilisées et des mécanismes mis en jeu.

##### **6.1.1. Historique**

Au début des années 90 au Japon, Kuroda et son équipe ont développé des complexes d'intercalation argile-alkylammonium, qui ont été soumis à différents traitements hydrothermaux, puis calcinés. Le matériau final, dit FSM 16, se présente sous la forme d'une poudre très poreuse et avec une organisation des pores en nid d'abeille.<sup>134,135</sup> En parallèle de ces recherches, le groupe Mobil a développé toute une série de nouveaux matériaux poreux, regroupés sous le nom générique de M41S,<sup>136,137</sup> et dont les méthodes de synthèse ont fait l'objet de différents brevets publiés en 1991 et 1992.<sup>138,139,140</sup> Il est assez intéressant de constater que ces deux matériaux, japonais et américain, présentent de fortes ressemblances. De manière assez surprenante, Chiola *et al.*<sup>141</sup> ont décrit, dans un



brevet américain de 1971, la synthèse d'une silice de faible densité basée sur l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur de silice en présence d'un tensio-actif cationique. Les propriétés mésoporeuses tout à fait uniques de ce matériau sont restées méconnues jusqu'en 1997 lorsque Di Renzo *et al.*,<sup>142</sup> en reproduisant les expériences décrites dans le brevet, ont démontré que le produit final présente toutes les caractéristiques et propriétés des MCM-41. Même si la paternité de cette découverte semble être remise en cause par ces travaux récents, il apparaît néanmoins que les nombreuses découvertes de Mobil ont donné un remarquable essor à cette branche de la chimie des matériaux.<sup>143,144,145,146,147,148</sup>

### 6.1.2. La famille M41S

La famille des M41S est divisée en 4 sous-groupes représentés schématiquement dans la figure 60. Le premier d'entre eux se rapporte à des bâtonnets désordonnés\*, tandis que les trois autres correspondent à des mésostructures bien définies : (i) les MCM-41 avec leur arrangement hexagonal de pores unidirectionnels et non-interconnectés, (ii) les MCM-48 avec une structure cubique tridimensionnelle, (iii) les MCM-50 avec leur structure lamellaire instable. Les MCM-41 sont très utilisés en raison de leur unique architecture qui fait d'eux un matériau mésoporeux modèle pour l'étude de molécules ou de fluides confinés.

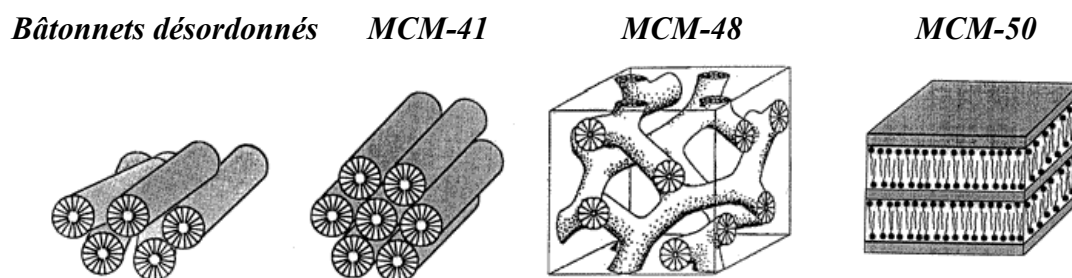


Figure 60 : Les quatre phases principales formées à partir du  $C_{16}TMA/SiO_2/H_2O$ <sup>149</sup>

### 6.1.3. Principes de la synthèse

Une synthèse typique de MCM-41 requiert au minimum quatre réactifs principaux : un solvant (eau et/ou éthanol), un précurseur de silice, une molécule « template » et un catalyseur. Une méthode générale de synthèse consiste à dissoudre la molécule « template » dans le solvant, puis à ajouter le précurseur de silice. Après une période d'agitation à une température déterminée pour permettre l'hydrolyse et la précondensation, la température est ensuite remontée pour favoriser le processus de condensation. Le produit est ensuite lavé, séché, et les molécules organiques éliminées par une méthode d'extraction ou par calcination.

\* En anglais, « rod »

Les méthodes de synthèse sont, pour la plupart, basées sur l'ajout de molécules organiques dites «template». Le précurseur inorganique ajouté au mélange viendra alors s'organiser autour des structures formées par ces molécules, générant ainsi la mésostructure du matériau.<sup>150</sup> Ces molécules « template » sont des molécules organiques amphiphiles composées d'une tête hydrophile (ionique ou non-ionique) et d'une queue hydrophobe, et ont la particularité de s'agréger entre elles pour former des structures tridimensionnelles organisées. Prenons l'exemple des alkyltriméthylammonium bromides ( $(C_nH_{2n+1})(CH_3)_3NBr$ , CTMABr), qui sont utilisées de manière très fréquente dans la synthèse des matériaux de la famille des M41S. (Figure 61) Au-delà de la concentration micellaire critique (CMC 1), les molécules de CTMABr s'assemblent pour former des phases micellaires isotropes. Lorsque la concentration augmente, les structures hexagonales apparaissent (CMC 2), puis, avec la coalescence des cylindres, il y a formation d'une phase lamellaire, et dans certaines conditions, d'une phase cubique intermédiaire. L'ordre et les structures formées par les molécules dépendent des interactions au sein de la molécule, mais également avec le solvant.

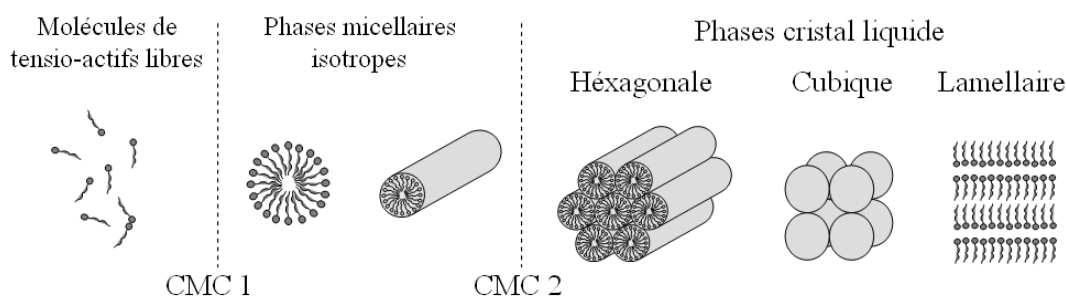


Figure 61 : Evolution de l'organisation des molécules de tensioactif pour des concentrations croissantes.<sup>151</sup>

D'une manière générale, une bonne connaissance des paramètres ajustables (tensioactif, pH, concentration, précurseur de silice, solvant, température, ...) et des chemins réactionnels permettent de contrôler assez finement la forme globale, mais également la structure interne et la taille des pores.<sup>152,153,154</sup>

#### 6.1.4. Mécanismes de formation

Différents mécanismes de formation permettent d'accéder à des matériaux mésoporeux de type MCM-41 : le liquid crystal templating (LCT), l'auto-assemblage et l'auto-assemblage coopératif.

##### 6.1.4.1. Liquid crystal templating

La formation de la structure est basée sur le mécanisme LCT proposé par Kresge *et al.*<sup>136</sup>, dans lequel une espèce organique s'organise pour former une structure centrale entourée d'une ou plusieurs couches d'oxydes inorganiques.<sup>155,156</sup> Comme l'illustre la figure 62, les molécules de tensioactif s'organisent en micelles pour former une phase cristal-liquide (1), la tête hydrophile du tensioactif se

placant à la surface externe des micelles. Les produits de l'hydrolyse du précurseur vont alors interagir avec les têtes polaires des micelles et se condenser autour du cristal-liquide (2). Le matériau obtenu après calcination est la réplique inverse du cristal-liquide (3).

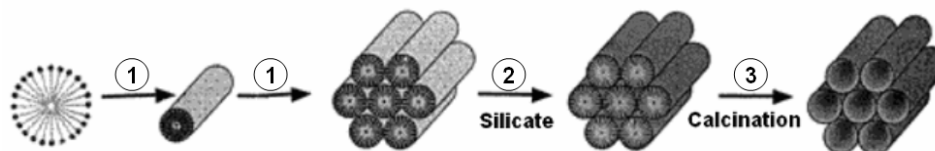


Figure 62 : Mécanisme LCT proposé par Kresge et al.<sup>136</sup>

#### 6.1.4.2. Auto-assemblage

Le phénomène d'auto-assemblage, quant à lui, se produit lorsque les concentrations en tensioactifs présents dans le mélange sont inférieures à celles utilisées dans le mécanisme LCT, et notamment à la concentration micellaire critique (CMC 2). Ainsi, seules des micelles isolées et dispersées sont présentes dans le milieu réactionnel (1). Quelques couches de silice vont alors se déposer sur ces micelles isolées après l'ajout du précurseur inorganique (2). La condensation de la phase siliceuse résultera de l'agrégation de ces cylindres (3), et donnera naissance à un matériau mésoporeux présentant une taille de pore régulière (4). (Figure 63)

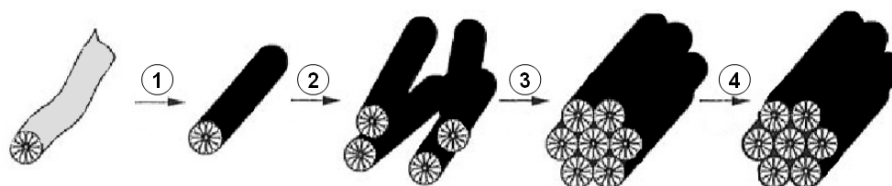


Figure 63 : Représentation schématique du processus d'auto-assemblage.

#### 6.1.4.3. Auto-assemblage coopératif

Ce mécanisme se met en place lorsque la concentration en tensioactif est faible comparée aux deux mécanismes précédents ( $< \text{CMC } 1$ ). Dans ce cas, aucune micelle cylindrique n'est présente dans le milieu. La condensation de la phase silicatée induit alors la formation et l'agrégation des micelles. Le processus d'assemblage des molécules de tensioactif est piloté par la densité de charge présente à l'interface entre la phase organique et la phase inorganique. Les ions silicatés chargés se compensent alors avec les têtes chargées des molécules de tensioactif. Avec la condensation de la silice, la densité de charge diminue, et fait augmenter la surface par tête polaire, conduisant à un réarrangement des charges pour respecter l'électroneutralité. Ces changements entraînent une augmentation de la courbure de la phase organique, produisant ainsi une mésostructure similaire à celle obtenue avec le mécanisme d'auto-assemblage.

## 6.2. SPHERES MESOPOREUSES

A la suite de la découverte des matériaux mésoporeux, la synthèse d'objets présentant une structure hiérarchiquement ordonnée et une forme choisie a nécessité de gros efforts fondamentaux et expérimentaux. Le contrôle simultané de la morphologie et de la texture est un véritable défi dans la synthèse des particules mésoporeuses de type M41S.<sup>157,158,159,160,161,162</sup>

Grün et al., en adaptant la non moins fameuse synthèse de Stöber<sup>163</sup>, ont démontré la faisabilité de synthétiser des particules sphériques de type MCM-41 en milieu basique.<sup>164</sup> Le TEOS\*, fraîchement distillé est ajouté à une solution alcoolique de tensioactif dilué et d'ammoniaque. Le solide obtenu est calciné à 550°C à l'air pour produire le matériau mésoporeux, et présente les pics de diffraction caractéristiques des MCM-41, et un isotherme d'absorption de type IV.<sup>165</sup> Depuis lors, différentes voies, basées sur une procédure où le TEOS est utilisé comme précurseur de silice, le CTMABr comme tensioactif, l'alcool comme solvant et l'ammoniaque comme catalyseur, ont été utilisées pour produire des sphères de silice mésoporeuses.<sup>166,167,168,169,170</sup> Notons que des sphères de silice peuvent également être obtenues en milieu acide en remplaçant l'ammoniaque par l'acide chlorhydrique.<sup>171</sup>

Différentes morphologies et textures peuvent être obtenues en faisant varier la quantité de tensioactif et de solvant. Huo *et al.*<sup>172</sup> ont ainsi fabriqué des sphères d'un diamètre de 1 µm en utilisant la chimie des émulsions biphasiques. En milieu basique, le butyl alcool (BuOH), qui est le produit de l'hydrolyse du TBOS\*\*, est immiscible dans l'eau. L'émulsion de type huile dans l'eau, qui s'est formée dès les premières étapes de la réaction, contient du BuOH (phase aqueuse) et les résidus partiellement hydrolysés du TBOS (phase huile). Le tensioactif joue un rôle très important dans la stabilisation de l'émulsion. Les liaisons hydrogène entre le BuOH et les molécules d'eau fournissent un chemin de diffusion aux molécules d'eau et de tensioactif pour pénétrer dans les gouttelettes de TBOS/BuOH, et permettent l'hydrolyse du TBOS. Le silicate polymérise alors sous l'influence du tensioactif qui dirige l'assemblage et le transforme en sphères solides. Très récemment, les processus de formation de ces sphères ont été étudiés<sup>173</sup> : les gouttelettes d'eau dans le TBOS ont été trouvées connectées les unes aux autres, formant une nanostructure organisée grâce à l'auto-assemblage du tensioactif.

L'effet de l'alcool sur la morphologie des sphères a également été examiné en détail.<sup>174,175,176</sup> L'augmentation de la concentration en éthanol dans le système TEOS-CTMABr-ammoniaque-eau à la température ambiante conduit à la formation d'une succession de mésophases dans l'ordre MCM-41

---

\* TEOS = tétraéthylorthosilicate

\*\* TBOS = tétrabutylorthosilicate

(hexagonal), MCM-48 (cubique) et MCM-50 (lamellaire). Pour expliquer une telle succession de phases, il a été postulé que l'éthanol jouait le rôle d'un co-tensioactif. A faible concentration en alcool, les structures ne sont pas ou que très faiblement sphériques. Quand la concentration augmente, l'éthanol va alors agir comme un co-solvant et former des particules sphériques. Il a alors été suggéré que l'augmentation de la quantité d'alcool modifie le paramètre d'arrangement du tensioactif  $g$ <sup>177,178</sup> donné par :

$$g = \frac{V}{a_0 l}$$

où  $V$  est le volume total des chaînes de tensioactif plus les molécules de co-solvant entre les chaînes,  $a_0$  la surface effective du groupement de tête à l'interface organique-inorganique, et  $l$  la longueur de la chaîne du tensioactif.

Le paramètre  $g$  dirige la configuration de la phase pendant la synthèse. Des petites valeurs de  $g$  stabilisent des surfaces plutôt courbées tels que les MCM-41 ( $1/3 < g < 1/2$ ), tandis que les plus grandes valeurs stabilisent des structures présentant moins de courbure comme les MCM-48 ( $1/2 < g < 2/3$ ).

Une autre méthode pour synthétiser des sphères mésoporeuses est d'utiliser la technique de pulvérisation-séchage.\* Après que Lu *et al.*<sup>179</sup> aient démontré la faisabilité de la méthode, de récents travaux<sup>180,181,182,183</sup> montrent que le procédé d'auto-assemblage induit par évaporation (EISA)<sup>184,185</sup> peut donner naissance à des sphères de silice mésoporeuses. Un sol, composé généralement d'un précurseur de silice (TEOS), d'un tensioactif cationique (CTMABr) et/ou d'un copolymère à blocs (PEO-PPO-PEO), un solvant (<sup>i</sup>PrOH, éthanol) et de l'eau en milieu acide est atomisé dans une chambre de séchage. Récemment, Alonso *et al.*<sup>186</sup> ont proposé un schéma pour la formation de ces sphères à partir de l'atomisation d'un sol alcoolique. En utilisant la RMN du solide du <sup>29</sup>Si et du <sup>1</sup>H, ils ont ainsi pu déterminer que le mécanisme de formation se compose tout d'abord d'une fragmentation des gouttelettes causé par l'évaporation rapide du solvant, suivi des processus d'agrégation et d'auto-assemblage des molécules de tensioactif avec les oxo-oligomères. La mésophase résultante se propage alors dans la particule pour former une texture ordonnée.

### 6.2.1. Synthèse

#### Réactifs utilisés

Cette synthèse, inspirée des travaux de Grün *et al.*<sup>167</sup>, a nécessité les produits chimiques suivants : du tétraéthylorthosilicate Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> (TEOS, 99%) comme source de silice, le cetyltriméthylammonium bromide (CTMABr, 99%) comme tensioactif cationique et du NH<sub>3</sub> aqueux (reagent grade, 30wt.%) comme catalyseur. Tous ces produits ont été utilisés sans purification supplémentaire.

---

\* pulvérisation-séchage = *spray-drying*

## Echantillons

Cinq échantillons ont été préparés avec des concentrations en CTMABr allant de 0,1% à 5% massique.\* Les différents ratios molaires sont présentés dans le tableau 36.

Echantillons	Composition
MCM - 5%	141,2(H <sub>2</sub> O) 2,8(NH <sub>3</sub> ) <b>0,37</b> (CTMABr) 1(TEOS)
MCM - 2,3%	141,2(H <sub>2</sub> O) 2,8(NH <sub>3</sub> ) <b>0,15</b> (CTMABr) 1(TEOS)
MCM - 1%	141,2(H <sub>2</sub> O) 2,8(NH <sub>3</sub> ) <b>0,07</b> (CTMABr) 1(TEOS)
MCM - 0,5%	141,2(H <sub>2</sub> O) 2,8(NH <sub>3</sub> ) <b>0,035</b> (CTMABr) 1(TEOS)
MCM - 0,1%	141,2(H <sub>2</sub> O) 2,8(NH <sub>3</sub> ) <b>0,007</b> (CTMABr) 1(TEOS)

*Tableau 36 : Conditions de synthèse des différents MCM-41. (Ratios molaires)*

## Procédure

Tous les échantillons répertoriés ci-dessus ont été synthétisés dans les mêmes conditions, seule la concentration en tensioactif variait. Nous ne détaillerons donc qu'une seule de ces synthèses. L'échantillon MCM-0,1% a été préparé de la manière suivante : 0,025 g de CTMABr a été dissout dans 25 mL d'eau distillée sous agitation (~ 400 rpm) à 60°C. Une fois que la solution est redevenue transparente, c-à-d quasi immédiatement pour cette concentration, 1,56 g de NH<sub>4</sub>OH sont ajoutés. Après quelques minutes, la température est alors remontée à 80-90°C, et 2,08 g de TEOS sont alors ajoutés goutte à goutte. La solution prend alors un aspect laiteux. Après 1h d'agitation, le produit est alors placé en autoclave statique pendant une nuit, filtré, rincé à l'eau, séché à 100°C et enfin calciné à 550°C pendant 3 heures à l'air.

### **6.2.2. Caractérisations**

#### ***6.2.2.1. Microscopie électronique en transmission***

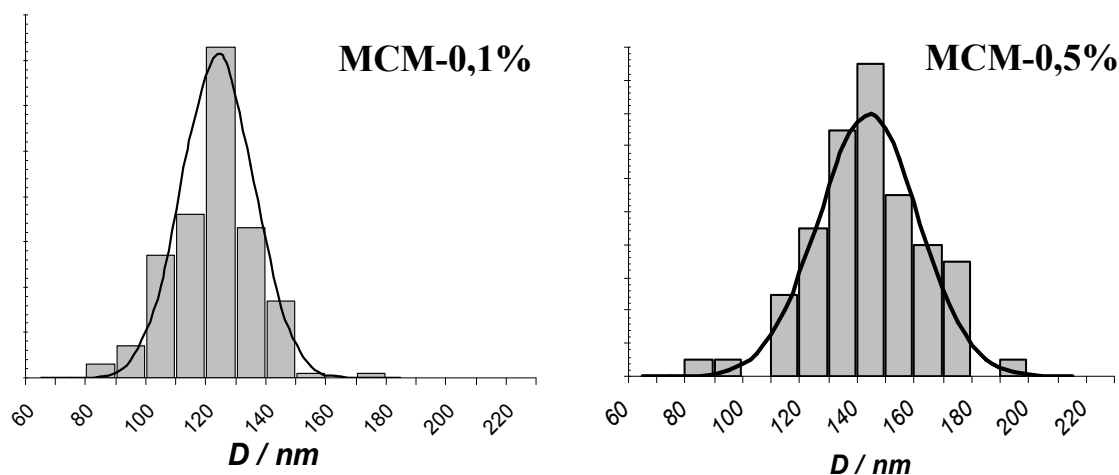
Les différents échantillons de silice mésoporeuse ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (MET), sur un microscope Philips CM20 à une tension de 200 kV. Les poudres placées dans l'éthanol absolu ont été déposées sur des grilles en cuivre recouvertes d'une membrane à lacets de carbone.

\* Les pourcentages massiques ont été calculés à partir de la masse d'eau et de la masse de CTMABr utilisés:

$$q\% = 100 \times \left( \frac{m_{C_{16}TMABr}}{m_{eau} + m_{C_{16}TMABr}} \right)$$

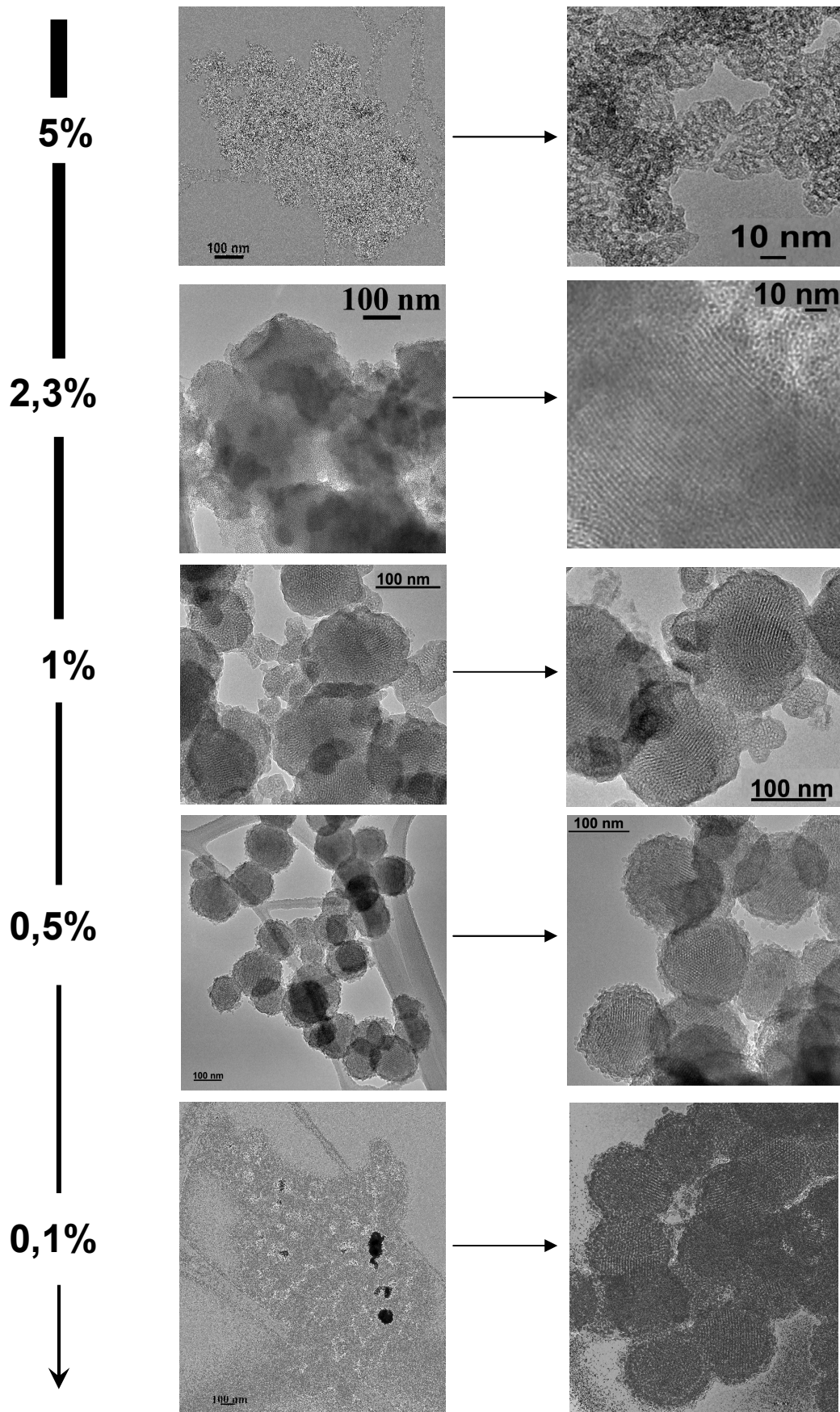
Les clichés MET de la figure 65, pris à différents grossissements, montrent l'évolution de la morphologie et de la texture en fonction de la concentration en CTMABr.

Pour une concentration massique en CTMABr de 5%, la silice présente une forte porosité de type « worm » non-organisée. En abaissant la concentration à 2,3%, nous retombons alors sur des grands domaines constitués de pores cylindriques ( $\text{\O} \sim 3 \text{ nm}$ ) organisés en nid d'abeille tout à fait typiques des échantillons de MCM-41.<sup>167</sup> Pour des concentrations plus faibles encore, les grands domaines disparaissent au profit de particules au diamètre plus petit et aux formes beaucoup plus arrondies. Les pores, qui ont conservé leurs dimensions, présentent une légère courbure dans leur longueur. Vers 0,5%, les particules prennent alors une forme sphérique avec des diamètres plus ou moins variables pouvant aller de 80 à 200 nm. Un comptage statistique sur plusieurs dizaines de particules a été réalisé sur ces clichés MET, et la distribution en taille obtenue a été ajustée à l'aide d'une fonction gaussienne centrée sur 139 nm avec une largeur à mi-hauteur de 35 nm. (Figure 64) Lorsque l'on diminue la concentration à 0,1%, c-à-d pour une valeur proche de la CMC 1 du CTMABr, les sphères présentent alors un diamètre moyen plus petit ( $\sim 125 \text{ nm}$ ), et une dispersion en taille de type gaussienne relativement faible (largeur à mi-hauteur  $\sim 20 \text{ nm}$ ). (Figure 64) L'échantillon devient donc beaucoup plus homogène du point de vue de la morphologie. La structure interne, quant à elle, est composée de pores cylindriques non-courbés, dont l'organisation en nid d'abeille est tout à fait remarquable. Notons également qu'une gangue de silice amorphe semble recouvrir la surface de ces billes.



**Figure 64 : Dispersion en taille des échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5%. Les lignes noires représentent les ajustements.**

Dans la suite de cette étude, nous nous intéresserons principalement aux particules présentant une géométrie sphérique.



*Figure 65 : Clichés MET de la silice montrant l'évolution de la morphologie et de la structure en fonction de la concentration en CTMABr.*



### 6.2.2.2. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée sur un microscope Hitachi S4500 à effet de champ. Les échantillons ont été déposés sur un adhésif en carbone, puis recouverts d'un film d'or ou de carbone d'épaisseur 5 nm. Le MEB nous permet de caractériser, à une tout autre échelle et en volume, la forme et la taille des particules. Les micrographies présentées dans la figure 66 présentent des particules sphériques d'un diamètre moyen inférieur à 150 nm dans le cas des MCM-0,1% et inférieur à 200 nm dans le cas des MCM-0,5%. Le diamètre des sphères est assez homodisperse en taille, ce qui corrobore ainsi nos observations effectuées par MET. Nous pouvons remarquer également, que les micrographies MEB, qui sondent une plus grande quantité de matière que le MET, sont composées dans leur grande majorité de sphères.

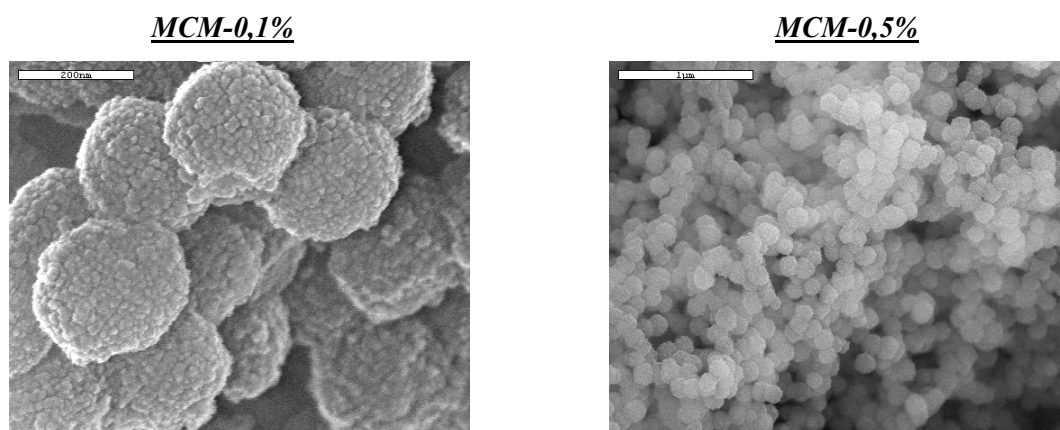
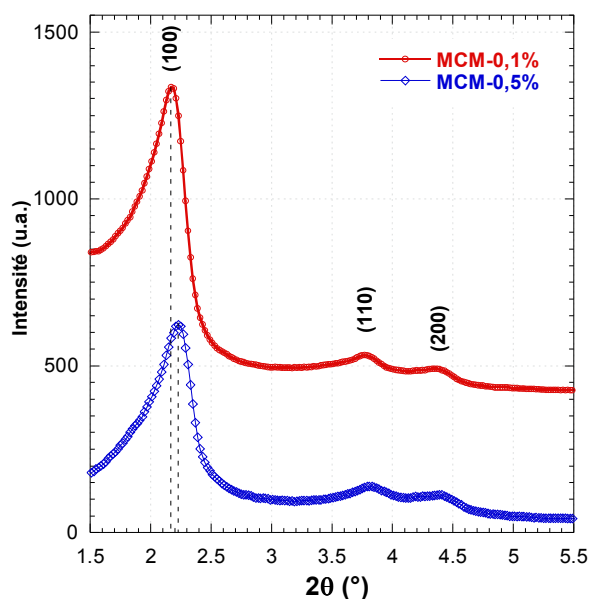


Figure 66 : Clichés MEB représentatifs des échantillons MCM-0,1% (Echelle 200 nm) et MCM-0,5% (Echelle 1µm).

### 6.2.2.3. Diffraction des rayons X

Afin de déterminer la structure interne de nos silices, nous avons mesuré ces poudres sur un diffractomètre de poudres Philips, Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,154$  nm, permettant des mesures entre 1° et 30° (en  $2\theta$ ) avec un pas de 0,02° et un temps de comptage par point de 20 s. Les diffractogrammes des échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% sont montrés dans la figure 67. Les deux échantillons présentent trois pics de Bragg distincts dans la région des petits angles, correspondant aux plans (100), (110) et (200) d'un arrangement hexagonal des pores. Nos deux silices présentent donc une structure de type MCM-41, ce qui corrobore parfaitement nos observations par MET. La seule différence notable se situe dans la position des pics de Bragg qui diffèrent légèrement. En effet, les pics de l'échantillon MCM-0,5% sont décalés vers les plus grands angles de 0,06° par rapport à MCM-0,1%, ce qui traduit un resserrement des pores. Nous pouvons noter également que l'intensité du pic (100) diminue avec la concentration, ce qui implique une plus grande cristallinité de MCM-0,1%.



**Figure 67 : Diffractogrammes sur poudre des échantillons MCM-0,1% (cercles) et MCM-0,5% (carrés). Les valeurs entre parenthèses correspondent aux indexations des pics.**

La longueur de corrélation  $a_0$  entre deux milieux de pores successifs dans les MCM-41 peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$a_0 = (2/\sqrt{3})d_{100}$$

La position des pics en  $2\theta$ , les distances  $d$  équivalentes calculées à partir de la relation de Bragg ainsi que les valeurs de  $a_0$  sont présentées dans le tableau 37.

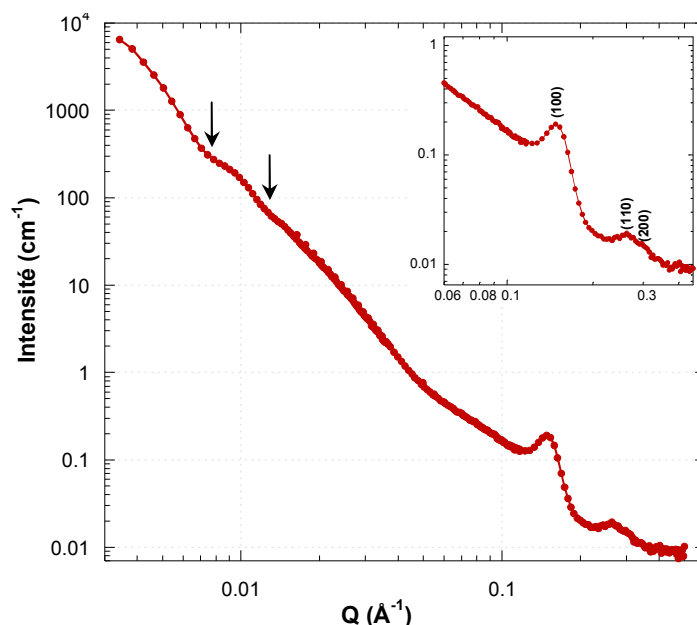
Echantillons	hkl	$2\theta$	$d$ (nm)	$a_0$ (nm)
MCM - 0,1%	100	2,17°	4,07	4,69
	110	3,77°	2,34	...
	200	4,35°	2,03	...
MCM - 0,5%	100	2,23°	3,96	4,57
	110	3,82°	2,31	...
	200	4,40°	2,01	...

**Tableau 37 : Récapitulatif des positions des pics de Bragg et des distances interréticulaires  $d$  correspondantes pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5%.**

#### 6.2.2.4. Diffusion des neutrons aux petits angles

La diffusion des neutrons aux petits angles a également été utilisée afin de déterminer la microstructure interne, ainsi que la morphologie des particules.<sup>187,188,189</sup> Les expériences ont été menées sur les spectromètres NG-3 et NG-7<sup>129</sup> au NIST Center for Neutron Research à une longueur

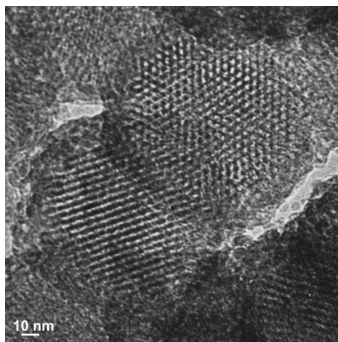
d'onde incidente de 6 Å. Afin de couvrir une grande gamme de  $Q$  comprise entre 0,0035 et 0,47 Å<sup>-1</sup>, trois distances échantillon-détecteur de 1,3, 4 et 13 m ont été utilisées séquentiellement. Cette technique présente le grand avantage d'être non-destructrice, mais surtout de sonder une très importante quantité de matière, donnant ainsi une vraie image de l'échantillon dans sa globalité. La fonction de diffusion de l'échantillon MCM-0,1% est présentée dans la figure 68.



**Figure 68 : Spectre SANS de l'échantillon MCM-0,1%. L'encart représente un agrandissement de la zone des pics de Bragg à grands  $Q$  correspondant à un arrangement hexagonal des pores.**

Une étude minutieuse du spectre montre des détails qui corroborent nos clichés MET et nos mesures de DRX. Dans la région des petites valeurs de  $Q$ , c-à-d jusqu'à 0,08 Å<sup>-1</sup>, la fonction de diffusion présente deux minima indiqués par des flèches à  $Q = 0,0075$  Å<sup>-1</sup> et à  $Q = 0,012$  Å<sup>-1</sup>. La présence même de ces oscillations, qui est liée à la présence d'objets sphériques, témoigne de la faible dispersion en taille de nos particules. Dans la région des relativement grandes valeurs de  $Q$ , trois pics sont clairement visibles à  $Q = 0,15$ , 0,26 et 0,3 Å<sup>-1</sup>. A titre de comparaison, les pics de Bragg, obtenus en DRX, apparaissent pour des angles de 2,17°, 3,77° et 4,35°, ce qui correspond à des valeurs de  $Q$  de 0,154, 0,268 et 0,309 Å<sup>-1</sup> respectivement. Ces pics sont donc attribuables aux plans (100), (110) et (200) d'un arrangement hexagonal des pores.<sup>190,191</sup> Le SANS, qui présente une résolution plus limitée que les rayons X pour ce type d'échantillon, ne permet pas de définir avec précision les positions des pics de Bragg, et il est alors difficile de conclure sur le déplacement du pic (100) avec la concentration. Signalons, que la fonction de diffusion de l'échantillon MCM-0,5%, qui n'est pas montrée ici, présente également trois pics de Bragg, mais les oscillations à petits  $Q$  n'apparaissent pas ou que très faiblement, prouvant ainsi la moins bonne dispersion en taille de l'échantillon.

A la vue des différentes formes (billes, cylindres), du nombre de longueurs de corrélation différentes mises en jeu, et de l'organisation tridimensionnelle des pores (Figure 69), un ajustement global de la fonction de diffusion sur une grande gamme de  $Q$  est assez compliqué à réaliser. Néanmoins en superposant les facteurs de forme des différents objets formant la structure, il est possible d'en déduire de nombreuses informations structurales.



**Figure 69 : Cliché MET des nanosphères (MCM-0,1%). Ces deux sphères montrent la longueur des pores cylindriques ( $\sim 120$  nm) et leur arrangement hexagonal.**

Les facteurs de forme ont été calculés de la manière la plus simple qu'il soit, c'est-à-dire dans le cas de sphères et de cylindres « idéaux », homodisperses en taille et non-interagissant.

- Le facteur de forme d'une sphère de rayon  $r$  est donné par l'équation suivante<sup>118,192</sup> :

$$P_{\text{sphères}}(Q) = 9(\Delta\rho)^2 v_{\text{sphère}}^2 \left( \frac{\sin(Qr) - Qr \cos(Qr)}{(Qr)^3} \right)^2 + C^{te}$$

- Le facteur de forme des cylindres de rayon  $r$  et de longueur  $2H$  est donné par la relation<sup>192</sup> :

$$P_{\text{cylindres}}(Q) = \frac{1}{v_{\text{cyl}}} \int_0^{\pi/2} \left( 2(\Delta\rho)v_{\text{cyl}} j_0(QH \cos \alpha) \frac{J_1(Qr \sin \alpha)}{(Qr \sin \alpha)} \right)^2 \sin \alpha d\alpha + C^{te}$$

dans lesquelles  $v_{\text{sphère}}$  et  $v_{\text{cyl}}$  sont les volumes des particules sphériques et cylindriques,  $(\Delta\rho)^2$  le contraste,  $J_1(x)$  la fonction de Bessel au premier ordre,  $\alpha$  l'angle entre l'axe du cylindre et le vecteur de diffusion  $Q^*$ , et  $C^{te}$  le background incohérent.

Les clichés MET nous permettent donc de calculer effectivement ces facteurs pour des sphères d'un rayon de 60nm, et pour des cylindres d'un rayon de 1,7 nm et de longueur 120 nm. Les pics de Bragg ont été simulés grâce à des fonctions gaussiennes  $G(Q, \sigma)$  centrées sur  $0,15 \text{ \AA}^{-1}$ ,  $0,26 \text{ \AA}^{-1}$  et  $0,3 \text{ \AA}^{-1}$ , et

---

\* L'intégrale sur  $\alpha$  moyenne ainsi le facteur de forme sur toutes les orientations du cylindre.

ce d'après les mesures de DRX. La fonction de diffusion de l'échantillon MCM-0,1%, les facteurs de forme des cylindres et des sphères, ainsi que les trois pics de Bragg correspondant à la structure tridimensionnelle des pores sont présentés sur la figure 70(a).

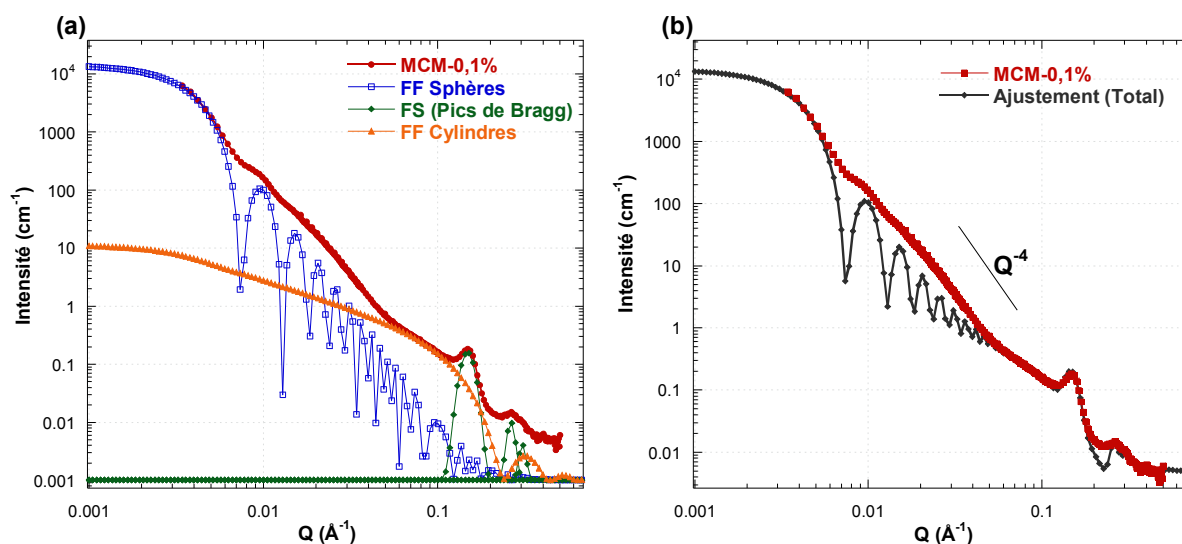


Figure 70 : Ajustement des différents facteurs de forme des sphères, des cylindres et des pics de Bragg au spectre expérimental (a). La figure (b) présente l'intensité totale de toutes ces contributions comparée à celle de l'échantillon MCM-0,1%.

### Facteur de forme des sphères

Il apparaît très clairement que la première partie du spectre ( $Q < 0,03 \text{ \AA}^{-1}$ ) concerne principalement les plus gros objets, en l'occurrence les sphères dans leur globalité. Nous remarquons que les deux premiers minima coïncident avec les oscillations visibles du spectre expérimental. Le fait que ces oscillations ne soient pas plus marquées provient du fait que les particules, bien que très régulières, ne présentent pas une dispersion en taille idéale. Ainsi, la dispersion en taille va se traduire par un lissage du spectre. Néanmoins, cette valeur du diamètre (120 nm) est bien plus représentative de l'échantillon que les images MET puisqu'elle constitue une moyenne sur plusieurs centaines de milliards de particules, prouvant ainsi la validité et la grande qualité de la synthèse.

### Facteur de forme des cylindres

Le facteur de forme des cylindres semble influencer le spectre dans la région des moyennes et grandes valeurs de  $Q$  ( $0,03 < Q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ ). Il faut noter que l'utilisation de cylindres identiques n'est pas tout à fait exacte. En fait, les cylindres ont des longueurs variables pour pouvoir former un objet sphérique. Néanmoins, l'approximation d'une longueur de cylindre fixe n'est cependant pas si fautive à la vue du peu d'influence que peut avoir la longueur  $L$  sur le facteur de forme  $P(Q)$ .

### **Pics de Bragg**

Les pics de Bragg, déterminés par rayons X, coïncident parfaitement avec ceux présents sur le spectre SANS. Les deux techniques nous donnent donc des résultats en bonne adéquation.

### **Résultante**

L'intensité résultante  $I(Q)$  est le produit du facteur de forme  $P(Q)$  par le facteur de structure  $S(Q)$  :

$$I(Q) = P(Q)S(Q)$$

Or, les différentes formes en présence dans l'échantillon, c-à-d des sphères et des cylindres, se situent dans des échelles de longueur assez différentes. Le facteur de forme des cylindres n'intervient vraiment que dans le Porod du facteur de forme des sphères. Ce décalage nous permet alors d'approximer le produit des facteurs de forme à une addition. L'équation totale de  $I(Q)$ , tenant compte de cette approximation, prend alors la forme suivante :

$$I(Q) \approx [P_{Sphères}(Q) + P_{Cylindres}(Q)] [1 + G(Q_1, \sigma_1) + G(Q_2, \sigma_2) + G(Q_3, \sigma_3)]$$

dans laquelle le premier terme correspond au facteurs de forme, et le deuxième au facteur de structure, qui correspond ici aux pics de Bragg provenant de l'organisation hexagonale.

L'intensité résultante  $I(Q)$  est présentée et comparée au spectre expérimental dans la figure 70(b). L'ajustement réalisé par  $I(Q)$  est plutôt correct sur toute la gamme de  $Q$  considérée. Pour  $0,1 < Q < 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ , l'intensité simulée est plus faible, indiquant que l'on sous-estime légèrement la surface des sphères. Cette différence peut s'expliquer par le fait que notre facteur de forme des sphères ne prend pas en compte une légère polydispersité en taille. Par conséquent, une petite variation du diamètre des sphères va alors avoir une influence non-négligeable sur la surface totale.

Cette tentative d'ajustement, bien que sommaire, permet de valider les grandeurs caractéristiques que nous avons déterminées par microscopie et par diffraction. Un ajustement global permettrait notamment de conclure avec beaucoup plus de précision sur les valeurs numériques, mais la complexité du système ne nous permet pas, à l'heure actuelle, de réaliser un ajustement de la sorte.

#### **6.2.2.5. Adsorption / désorption de $N_2$ (BET)**

Les isothermes d'adsorption/désorption de  $N_2$  ont été mesurées à 77 K en utilisant un appareil de physisorption ASAP 2010 M (Micromeritics). Les échantillons ont été dégazés à 250 °C pendant 12 h avant la mesure. Les surfaces spécifiques et les diamètres des pores ont été calculés à l'aide du modèle DFT. Les isothermes d'adsorption des échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% et leurs distributions porales respectives sont montrées dans la figure 71.

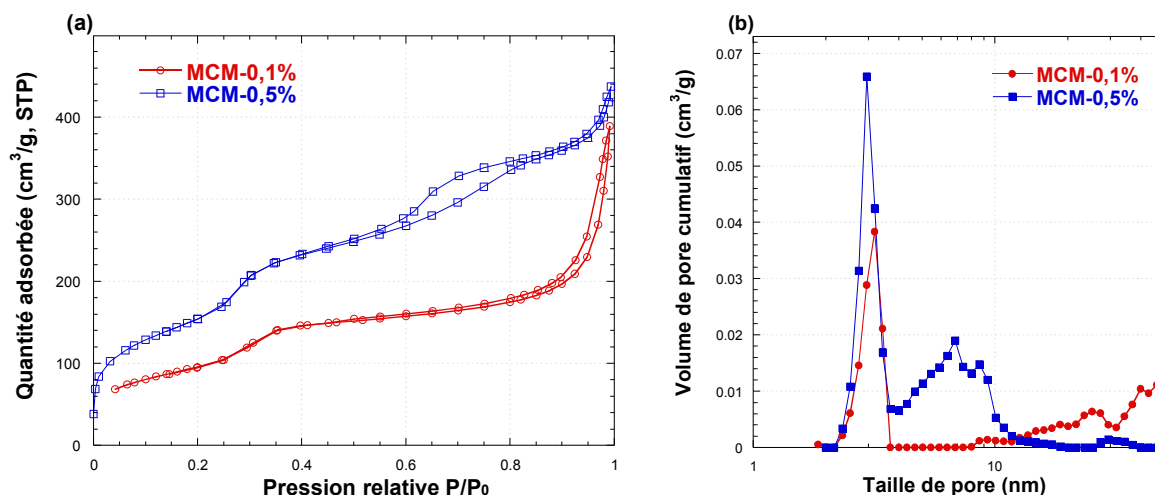


Figure 71 : Isothermes de sorption de  $N_2$  (a) et distributions des pores d'après la méthode DFT (b) pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% obtenus à 77K.

Les isothermes ci-dessus, qui présentent des hystèreses d'adsorption-desorption, peuvent donc être classifiés comme étant des isothermes de type IV en accord avec la classification BDDT<sup>193</sup> et la nomenclature de l'IUPAC<sup>194</sup>, ce qui est caractéristique des matériaux mésoporeux. Les deux échantillons présentent une première condensation capillaire pour une pression relative voisine de 0,3 liée à la présence des mésopores. Dans notre cas, cette marche est totalement réversible. Cette gamme de pression relative est liée à la taille des mésopores. Si l'on compare nos deux échantillons, nous remarquons que cette condensation ne se produit pas exactement dans la même gamme de pression relative, indiquant une légère différence dans le diamètre des pores. Pour des pressions relatives élevées ( $P/P_0 > 0,9$ ), une autre condensation capillaire, plus prononcée cette fois, apparaît. Cette nouvelle marche est habituellement attribuée à l'espace vide entre les particules sphériques. Entre ces deux régimes ( $0,4 < P/P_0 < 0,9$ ), les deux échantillons présentent chacun un comportement particulier :

- **Echantillon MCM-0,1%** : la pente de l'isotherme ne présente pas d'accroissement réel dans cette région des pressions relatives, et reste quasiment parallèle à l'axe des abscisses jusqu'à  $P/P_0 \sim 0,7$ . Ceci signifie que la distribution en taille des pores est étroite et unimodale. La distribution porale présentée dans la figure 71(b) corrobore cette interprétation. La seconde condensation capillaire pour  $P/P_0 > 0,9$  est due à l'adsorption de  $N_2$  dans l'espace vide entre les particules sphériques. Par conséquent, ce type de pore ne peut pas être considéré comme une porosité intrinsèque au matériau.
- **Echantillon MCM-0,5%** : dans ce cas, une légère augmentation graduelle de la pente de l'isotherme est visible après la marche de la première condensation capillaire. Cet accroissement indique que la distribution en taille des mésopores n'est pas uniforme. Bien que la plupart des mésopores se situent dans la même gamme de pression relative ( $P/P_0 \sim$

0,4), de plus grands mésopores coexistent dans la gamme  $0,6 < P/P_0 < 0,8$ . La boucle d'adsorption - désorption présente même une hystérèse. Tout ceci indique donc la présence d'une distribution bimodale des pores, distribution corroborée par la figure 71(b). Cette seconde porosité, à la différence de l'échantillon précédent, apparaît comme étant une porosité intrinsèque du matériau.

Le tableau 38 présente le récapitulatif des surfaces BET, des volumes des pores et le diamètre moyen des pores calculés à partir de la méthode DFT. Les surfaces BET sont de l'ordre de 400-500 m<sup>2</sup>/g ce qui est relativement faible en comparaison des MCM-41 conventionnels, pour lesquels une valeur de 1000 m<sup>2</sup>/g est courante.<sup>195,196</sup> Il faut tout de même signaler ici que l'isotherme de l'échantillon MCM-0,1% commence à des valeurs de P/P<sub>0</sub> relativement élevées ( $P/P_0 \sim 4 \times 10^{-2}$ ), ce qui ne permet pas de calculer avec précision le volume des micropores d'une part, et la surface BET d'autre part qui se retrouve par conséquent sous-estimée.

Echantillons	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>total</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>micropores</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	V <sub>mésopores</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	Diamètre moyen des pores (nm)
MCM - 0,1%	347	0,36	...	0,23	3,2
MCM - 0,5%	563	0,58	0,07	0,35	2,9

**Tableau 38 : Caractéristiques porales et surfaces spécifiques des échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5%. (micropores = pores d'un diamètre < 2 nm, mésopores = pores d'un diamètre compris entre 2 et 50 nm)**

Ces calculs montrent également qu'il existe une petite différence de diamètre de pores entre ces deux échantillons. Les MCM-0,1% présentent un diamètre moyen de pore de 3,2 nm contre 2,9 nm pour les MCM-0,5%. Cette différence de diamètre corrobore les mesures DRX qui montraient un déplacement des pics de Bragg vers les plus grands angles lorsque la concentration augmente.

Ces valeurs du diamètre moyen des pores, accompagnées des longueurs de corrélation  $a_0$  obtenues par DRX, nous permettent de calculer l'épaisseur des parois de silice entre deux pores adjacents.\*

Nous obtenons des épaisseurs de parois de 1,49 et de 1,67 nm pour les échantillons MCM-0,1% et MCM-0,5% respectivement. Les murs de silice sont donc plus épais que la moyenne habituellement estimée à 1 nm, expliquant en partie la faible valeur de surface BET. En effet, en plus de présenter une densité générale moins élevée, nos silices sont également composées de murs plus épais, ce qui se traduit par une densité de pores cylindriques par unité de volume beaucoup moins importante que dans les MCM conventionnels.

\* L'épaisseur de la paroi se déduit en réalisant la soustraction suivante :  $Epaisseur = a_0 - 2r$ .

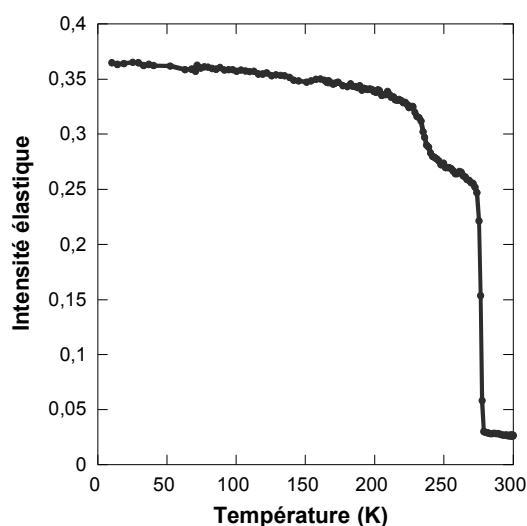


### 6.2.2.6. Accessibilité des solutions aqueuses

Comme nous venons de le voir, cette silice mésoporeuse de morphologie sphérique présente une texture contrôlée de type MCM-41 tout à fait régulière. Cependant, les clichés MET ont également mis en évidence la présence d'une gangue de silice amorphe autour de ces sphères, une gangue qui pourrait obstruer l'accès aux pores. Les mesures d'adsorption/désorption de  $N_2$  nous ont permis de déterminer la taille des mésoporosités, prouvant du même coup l'accessibilité des pores aux gaz. Néanmoins, pour s'assurer de la complète accessibilité de la porosité, les pores de ces silices ont été imprégnés d'eau, puis étudiées par diffusion des neutrons afin d'observer les transitions de phase de l'eau.

Des scans en énergie à fenêtre fixe\* ont été réalisés en collaboration avec Dr M. Gonzalez de l'Institut Laue-Langevin (Grenoble) sur le spectromètre à rétrodiffusion IN16. Les échantillons ont été mesurés à une longueur d'onde  $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ , pour une résolution en énergie  $\Delta E = 0,9 \text{ \mu eV}$  (largeur à mi-hauteur) et une gamme de  $Q$  comprise entre  $0,4$  et  $2 \text{ \AA}^{-1}$ . L'intensité élastique, mesurée en fonction de la température, est proportionnelle au nombre de diffuseurs qui ne bougent pas ou qui apparaissent immobiles dans la fenêtre temporelle correspondante à la résolution du spectromètre ( $\tau < \sim 2 \text{ ns}$ ).

L'échantillon MCM-0,5% a été imprégné par de l'eau lourde tout de suite après étuvage et a été placé dans un porte échantillon plat en aluminium. Le scan élastique complet, intégré sur la totalité de la gamme de  $Q$ , est présenté sur la figure 72.



**Figure 72 : Scan élastique obtenu pour l'échantillon MCM-0,5% imprégné de  $D_2O$ . Deux transitions sont clairement observées à 235 et 276 K.**

\* Scans en énergie à fenêtre fixe = Elastic Scans

L'échantillon a été préalablement refroidi à 10 K et stabilisé à cette température pendant 30 minutes. La remontée en température s'est ensuite réalisée en utilisant une rampe de 1,4 K/min. entre 10 et 180 K, suivie d'une rampe beaucoup plus lente (0,4 K/min.) entre 180 et 300 K, pour laisser le temps au système de s'équilibrer.

Lorsque l'on augmente la température, l'intensité élastique décroît lentement jusqu'à 230 K témoignant ainsi de l'augmentation de la mobilité des diffuseurs dans l'échantillon. Au-delà de 230 K, deux transitions bien marquées apparaissent : une vers 235 K, et une seconde, très abrupte, vers 276 K. La transition à 276 K peut immédiatement être reliée à la température de fusion de la glace deutérée. La transition aux alentours de 235 K correspond, quant à elle, à une transition vitreuse d'eau lourde amorphe confinée dans les pores. De fait, le confinement de l'eau induit une diminution de 40 K de la température de fusion. Un comportement similaire a déjà été décrit dans la littérature,<sup>197,198,199</sup> ce qui confirme l'accessibilité des pores. Notons que les espaces interparticulaires, qui pourraient également être responsables de cette  $T_f$ , présentent des diamètres trop important (~ 10-20 nm) et une distribution trop inhomogène pour pouvoir être à l'origine de cette transition. Au-delà de 280 K, le signal élastique finit ensuite par disparaître quasi-totalement. Seuls subsistent les signaux élastiques du bruit de fond et de la matrice de silice.

Cette mesure permet de conclure que l'eau, et *a fortiori* les solutions aqueuses, peuvent pénétrer à l'intérieur même des pores cylindriques qui composent ces sphères.

### 6.3. DISCUSSION SUR LE MECANISME DE FORMATION

Toutes ces caractérisations nous ont donc permis de connaître de manière beaucoup plus précise le produit final et ses propriétés physico-chimiques. Intéressons nous maintenant à la manière dont ont pu se former ces sphères.

Dans les cas des silicates préparés à partir de la plus faible concentration en tensioactif (0,1%), l'arrangement hexagonal des pores et la morphologie sont beaucoup mieux définis que ceux des échantillons contenant des teneurs en surfactant plus élevées. Lorsque la concentration se rapproche de la concentration micellaire critique (CMC), les molécules de tensioactif sont libres ou très faiblement organisées en micelles sphériques ou cylindriques. Dans un système biphasique, comme c'est le cas ici, l'hydrolyse du TEOS se produit à l'interface. A cause des interactions de type électrostatiques entre les oligomères silicatés et la tête chargée du CTMABr, les micelles faiblement assemblées se brisent alors en libérant leurs molécules. Les molécules libres de tensioactif chargées positivement présentes dans la phase aqueuse sont électrostatiquement adsorbées par les oligomères silicatés chargés négativement et présents dans la phase du TEOS. (Figure 73(a)) Une microémulsion de type eau-dans-l'huile se forme alors. Les premières agrégations de composites organique-inorganiques

apparaissent à l'interface, où un mécanisme d'auto-assemblage coopératif se produit.<sup>200</sup> La petite quantité d'éthanol générée par l'hydrolyse du TEOS va alors agir comme un co-surfactant, amenant les agrégats de micelles à s'organiser sous forme sphérique afin de minimiser leur énergie de surface. (Figure 73(b)) La croissance des particules conduit à une forme sphérique qui présente la plus haute symétrie et la plus basse énergie de surface. Ceci est corroboré par la variété des longueurs des pores cylindriques, qui sont assez courts à la périphérie et plus longs au centre de la sphère.

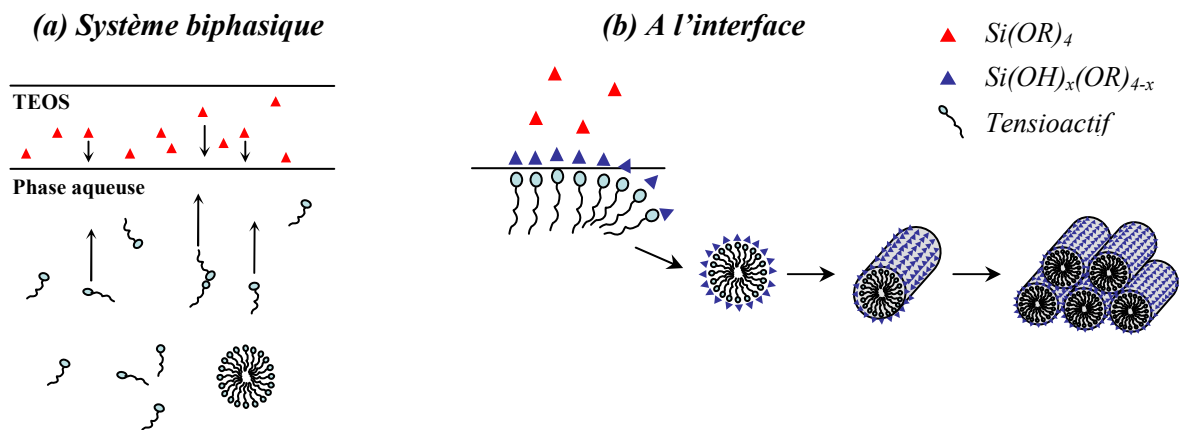


Figure 73 : Représentations schématiques du système biphasique Phase TEOS/Phase aqueuse (a), et du mécanisme d'auto-assemblage coopératif (b).

#### 6.4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 6

Dans ce chapitre sur la synthèse de silice mésoporeuse, nous avons évalué les effets de la concentration en tensioactif sur la morphologie et la texture du produit final. Cette étude nous a permis d'optimiser nos technique de synthèse afin d'obtenir des nanosphères de silice présentant une mésoporosité contrôlée. Parmi toutes les méthodes d'élaboration répertoriées jusqu'alors, aucune synthèse ne présente un tel résultat dans un milieu 100% aqueux, avec des concentrations en tensioactif aussi faibles, et en milieu ammoniacal.<sup>164,172,201,202</sup>

Résumons ici les principaux résultats obtenus :

- **Morphologie :**
  - *La diminution en concentration nous a conduit à la formation d'objets sphériques,*
  - *Des nanosphères de silice mésoporeuse homodisperses en taille ( $\varnothing \sim 125$  nm) ont été synthétisées pour la plus faible concentration en tensioactif.*

- **Texture :**
  - *La mésoporosité est de type MCM-41 ( $\text{\O} \sim 3 \text{ nm}$ ,  $L \sim 100\text{-}120 \text{ nm}$ ),*
  - *Les murs de silice entre les pores ( $E_p \sim 1,5 \text{ nm}$ ) sont plus épais que dans les MCM conventionnels,*
  - *L'accessibilité des pores aux gaz et aux solutions aqueuses a été démontrée.*



# *Chapitre 7*

## *DYNAMIQUE MOLECULAIRE DU SUCRE DANS DES PORES DE TAILLE ET DE MORPHOLOGIE CONTROLEES*

---

<i>7.1. Remplissage des pores</i> .....	<i>157</i>
<i>7.2. Mesures élastiques</i> .....	<i>158</i>
<i>7.3. Résultats préliminaires de dynamique moléculaire</i> .....	<i>167</i>
<i>7.4. Conclusion générale du chapitre 7</i> .....	<i>169</i>



## Chapitre 7

---

### *DYNAMIQUE MOLECULAIRE DU SUCRE DANS DES PORES DE TAILLE ET DE MORPHOLOGIE CONTROLEES*

Les matériaux mésoporeux et leurs pores réguliers ont ouvert la voie à de nouveaux et nombreux champs d'investigation pour l'étude des solutions sous confinement. Les silices de la famille des M41S, les SBA-15 ou encore le Vycor ont contribué grandement à la compréhension des modifications des propriétés physico-chimiques liées à la réduction d'échelle, comme en témoigne la très grande activité scientifique depuis cinq ans autour de l'eau confinée dans des nanopores.<sup>97,98,99,100,203,204,205,206,207,208</sup> Si des longueurs de pores de plusieurs centaines de nanomètres ne présentent pas un problème majeur dans l'étude de l'eau, il n'en est pas de même avec les systèmes binaires eau-sucre. De tels pores augmentent de manière importante les risques de gradients de concentration ou de démixtion. Les nanosphères, grâce à leurs pores cylindriques de longueur relativement faible, sont de bien meilleurs candidats. Dans ce chapitre, il sera donc question de confiner des solutions de sucres dans les mésopores cylindriques de ces sphères, puis d'étudier la dynamique de ces molécules sous confinement par diffusion quasi-élastique des neutrons comme nous avons pu le faire dans les chapitres précédents.

#### **7.1. REMPLISSAGE DES PORES**

Afin de confiner des solutions dans les MCM-41, plusieurs techniques de remplissage sont habituellement utilisées :

##### ***(i) l'évaporation de la solution, puis condensation dans la matrice hôte :***

Cette technique, très performante dans le cas de l'eau ou de certains alcools, est irréalisable dans notre cas en raison de la trop grande pression de vapeur du sucre. Par conséquent, seule l'eau s'évaporerait.

##### ***(ii) l'imprégnation de la matrice par une solution :***

La matrice, préalablement déshydratée par étuvage, est ensuite plongée dans une solution de sucre à une concentration donnée. La solution va alors pénétrer dans les pores et les remplir.

Cette dernière solution, c-à-d l'imprégnation, a été retenue pour sa simplicité de mise en œuvre et pour sa faisabilité. Il faut tout de même garder en tête, que l'imprégnation ne garantit pas totalement une homogénéité en concentration de la solution et un remplissage intégral des pores. Néanmoins, nos résultats d'imprégnation de l'eau lourde dans cette même silice (*Cf. Chapitre 6*) sont plutôt encourageants et la transition plutôt abrupte de l'eau confinée témoigne de l'homogénéité de l'imprégnation.



Du glucose ou du tréhalose partiellement deutérés ont été dissous dans de l'eau lourde dans des proportions adéquates pour atteindre des concentrations de 11% et 30% massiques en sucre. Les sphères de silice, calcinées et préalablement déshydratées à 100°C dans une étuve à vide, ont ensuite été placées dans la solution en boîte à gants. Après une imprégnation de plusieurs heures, le mélange a été filtré et rincé au D<sub>2</sub>O afin de ne recueillir que la silice mésoporeuse. La liste des différents échantillons est présentée dans le tableau 39.

Sucre	Echantillons	Concentration
Glucose	MCM - A2	11,0%
	MCM - A3	30,0%
Tréhalose	MCM - AT1	D2O
	MCM - AT2	11,0%
	MCM - AT3	30,0%

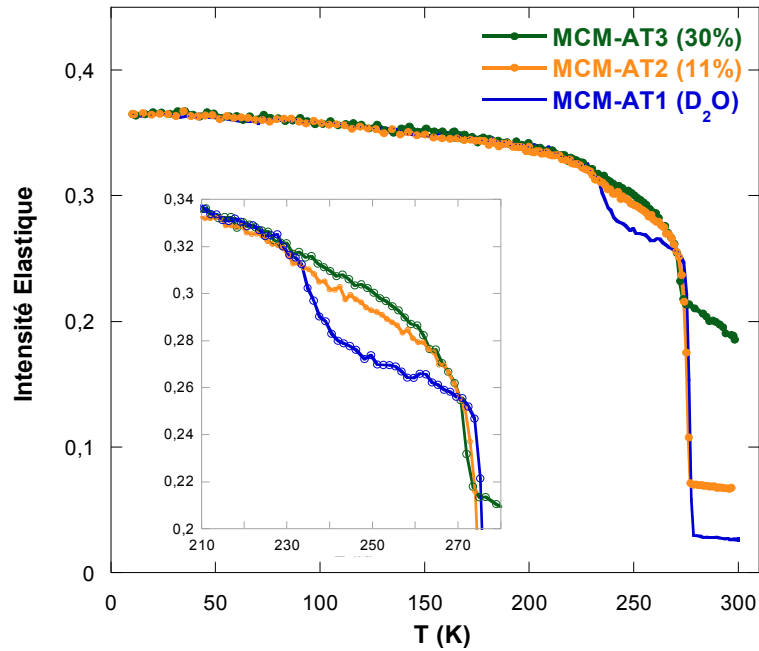
*Tableau 39 : Liste des échantillons sur lesquels des scans élastiques ont été réalisés.*

## 7.2. MESURES ELASTIQUES

### 7.2.1. Confinement de solutions d' $\alpha$ - $\alpha$ tréhalose

Des scans en énergie à fenêtre fixe ont été réalisés sur le spectromètre à rétrodiffusion IN16 de l'Institut Laue-Langevin. Les échantillons ont été mesurés à une longueur d'onde  $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ , pour une résolution en énergie  $\Delta E = 1,2 \text{ \mu eV}$  (largeur à mi-hauteur) et une gamme de  $Q$  comprise entre 0,36 et  $1,52 \text{ \AA}^{-1}$ . L'intensité élastique, mesurée en fonction de la température, est proportionnelle au nombre de diffuseurs qui ne bougent pas ou qui apparaissent immobiles dans la fenêtre temporelle correspondante à la résolution du spectromètre ( $\tau < \sim 2 \text{ ns}$ ).

Les différents échantillons ont été préalablement refroidis à 10 K et stabilisés à cette température pendant 30 minutes. La remontée en température s'est faite ensuite en utilisant une rampe de 1,4 K/min. entre 10 et 180 K, suivie d'une rampe beaucoup plus lente (0,4 K/min.) entre 180 et 300 K, pour laisser le temps au système de s'équilibrer. Les scans élastiques des échantillons MCM-AT1, MCM-AT2 et MCM-AT3 mesurés entre 10 et 300K sont présentés dans la figure 74.



**Figure 74 : Scans élastiques des échantillons MCM-AT1, MCM-AT2 et MCM-AT3 mesurés entre 10 et 300K. L'encart présente un grossissement de la transition située vers 230 K.**

Le spectre de l'échantillon MCM-AT1, déjà présenté dans le paragraphe précédent, permet de mieux apprécier les différents régimes thermodynamiques. (1) A température ambiante, les trois échantillons présentent un plateau correspondant à l'intensité élastique du bruit de fond et de la matrice de silice. Les différences en intensité proviennent des quantités d'échantillons utilisées, auxquelles s'ajoute l'augmentation du signal cohérent qui augmente avec la concentration. (2) Vers 270-275 K, une transition relativement abrupte, liée vraisemblablement à la fusion du solide non confiné, apparaît. Elle conduit à un second plateau dans le cas de l'eau lourde ou à une augmentation de l'intensité élastique dans le cas des solutions de sucre. (3) Aux alentours de 230-235 K, une seconde transition intervient. Dans le cas de l'eau, cette transition est bien marquée et assez abrupte. Dans le cas des solutions de tréhalose, cette transition est beaucoup moins marquée, et il apparaît que pour des concentrations en sucre croissantes, cette transition devient de plus en plus graduelle.

Afin de mettre en valeur les différentes transitions et de déterminer avec plus de précisions leurs positions, nous avons procédé à un ajustement succinct de ces données par des fonctions sigmoïdales pour ces trois échantillons. (Figure 75)

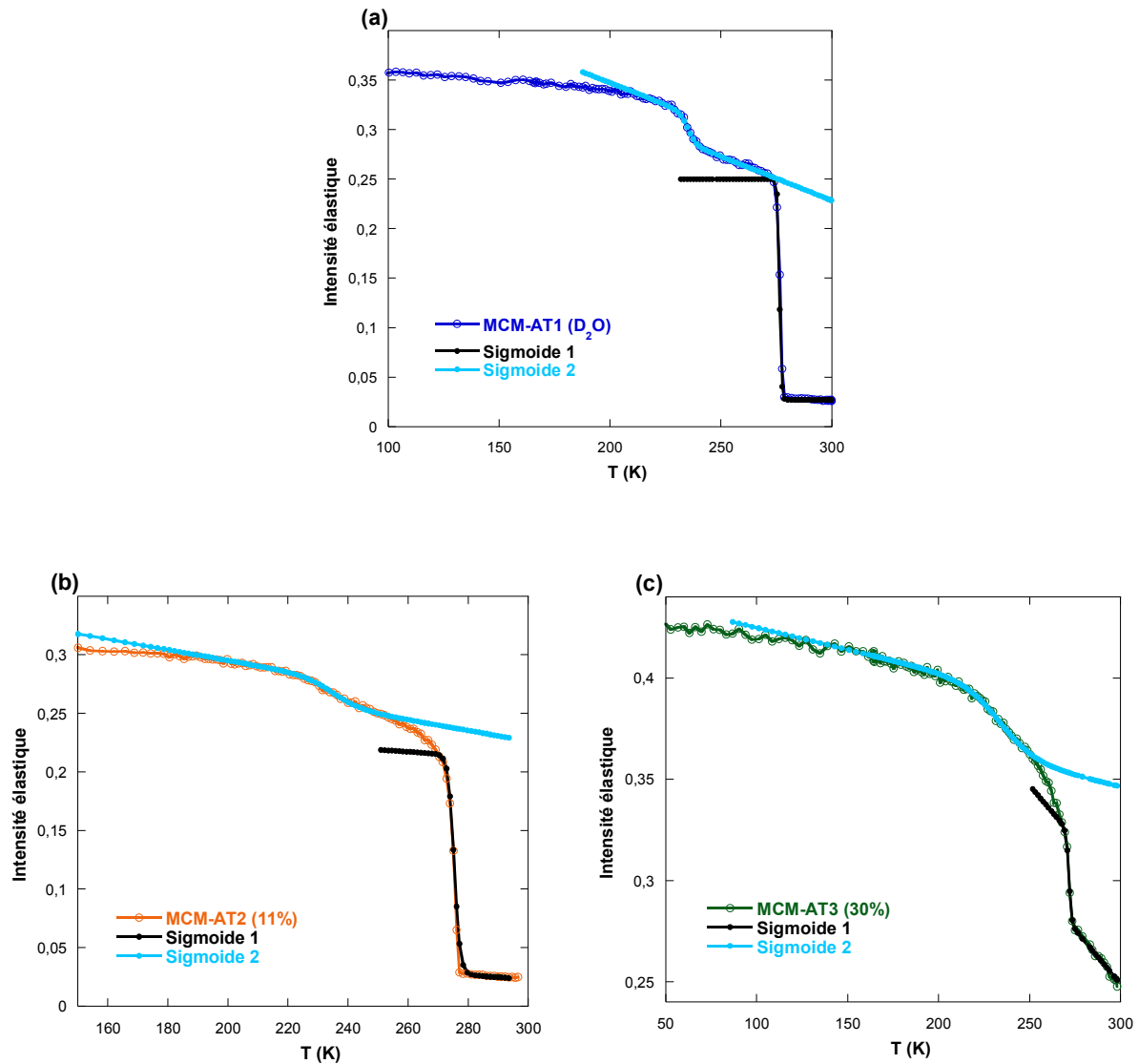


Figure 75 : Ajustements des transitions observées dans les scans élastiques des échantillons MCM-AT1 (a), MCM-AT2 (b) et MCM-AT3 (c). Les fonctions d’ajustements utilisées ici sont des sigmoïdes.

La fonction sigmoïdale utilisée pour ces ajustements est donnée ci-dessous :

$$f(x) = A \left( 1 - \frac{1}{1 + e^{-B(x-x_0)}} \right) + (C - Dx)$$

dans laquelle les paramètres  $A$ ,  $B$  et  $x_0$  ajustent respectivement la hauteur de la marche, l’aspect plus ou moins abrupte de la transition, et la position de la transition (au niveau du point d’inflexion). Le deuxième terme est l’équation d’une droite utilisée ici pour positionner la sigmoïde en hauteur mais également pour jouer sur son inclinaison. Les valeurs des paramètres  $B$  et  $x_0$  sont présentées dans le tableau 40.

Echantillons		$x_0$ (K)	$B$
MCM-AT1 (D <sub>2</sub> O)	Sigmoïde 1	277	1,8
	Sigmoïde 2	235	0,5
MCM-AT2 (11%)	Sigmoïde 1	275	1,7
	Sigmoïde 2	235	0,2
MCM-AT3 (30%)	Sigmoïde 1	272	1,3
	Sigmoïde 2	234	0,1

**Tableau 40 : Récapitulatif des valeurs des paramètres  $x_0$  et  $B$  tirées des ajustements réalisés sur les transitions observées sur les scans élastiques.**

### **MCM-AT1 (D<sub>2</sub>O)**

Deux transitions ont été clairement mises en évidence par les ajustements présentés sur la figure 75(a). La première, située à  $T = 277$  K, correspond à la fusion de la glace deutérée volumique,<sup>209</sup> alors que la deuxième, aux environs de 235 K, est due à la fusion de la glace confinée dans les nanopores des MCM-41.<sup>197,198,199,208</sup> (Cf. Chapitre 6) Le paramètre  $B$  est très intéressant, car il donne une information sur le caractère plus ou moins abrupte de la transition, ainsi, plus  $B$  est grand, plus la transition est abrupte, et inversement, plus  $B$  se rapproche de 0, plus elle est graduelle. Ce paramètre témoigne donc de la coopérativité du système, et donc de son pouvoir à plus ou moins cristalliser. Il apparaît ici très nettement, que ce caractère change nettement avec le confinement, puisque  $B$  passe de 1,8 à 0,5 lorsque l'on confine la solution dans des pores de 3 nanomètres. Cette chute témoigne donc de la perte de coopérativité du système, qui passe donc d'un état cristallisé ( $T = 275$  K) à un état que l'on pourrait qualifier de vitreux lorsque l'on place la solution dans un état de confinement ( $T = 235$  K).

### **MCM-AT2 (11%)**

L'ajustement de cet échantillon montre deux transitions positionnées à 275 et 235 K. (Figure 75(b)) Comme précédemment, la première est à relier à la fusion du solide volumique. La transition vers 235 K correspond, quant à elle, à une température de fusion ou de transition vitreuse, similaire à celle observée pour l'eau lourde confinée. Le type de la transition est assez difficile à déterminer pour l'instant, et des mesures thermiques complémentaires (DSC, ATD) sont nécessaires. Cependant, l'importante chute de  $B$  tend à indiquer une perte de coopérativité générale par rapport à la solution volumique, mais également par rapport au D<sub>2</sub>O confiné. Ainsi, cette valeur semble montrer que, confinée, la solution de tréhalose présente plutôt une structure assez peu structurée, du type verre.

### MCM-AT3 (30%)

La figure 75(c) montre une transition à  $T = 272$  K, qui correspond à la  $T_{\text{fus}}$  du mélange  $D_2O$ /tréhalose non-confiné. La diminution de 3 K de  $T_{\text{fus}}$ , par rapport à MCM-AT2, est corroborée par le diagramme de phase. (Figure 76) La seconde transition (234 K), mis en exergue par la sigmoïde, correspond à la fusion de la glace contenue dans les pores de la silice. Cette valeur de  $T_{\text{fus}}$  est cohérente avec les valeurs précédentes. Notons également que la coopérativité du solide confiné semble disparaître à la vue de la valeur de  $B$  dans le cas confiné.

### Comparatif de MCM-AT1, MCM-AT2 et MCM-AT3

Si l'on compare les différents échantillons volumiques, nous remarquons une légère diminution de  $T_{\text{fus}}$  avec la concentration. Maintenant, si l'on regarde le diagramme de phase du système binaire  $H_2O$ -tréhalose<sup>210</sup> présenté en figure 76, nous pouvons remarquer que nos valeurs de  $T_{\text{fus}}$  sont en parfait accord\*, dans l'approximation où le diagramme de phase du mélange  $D_2O$ /tréhalose diffère assez peu de celui du mélange  $H_2O$ /tréhalose.

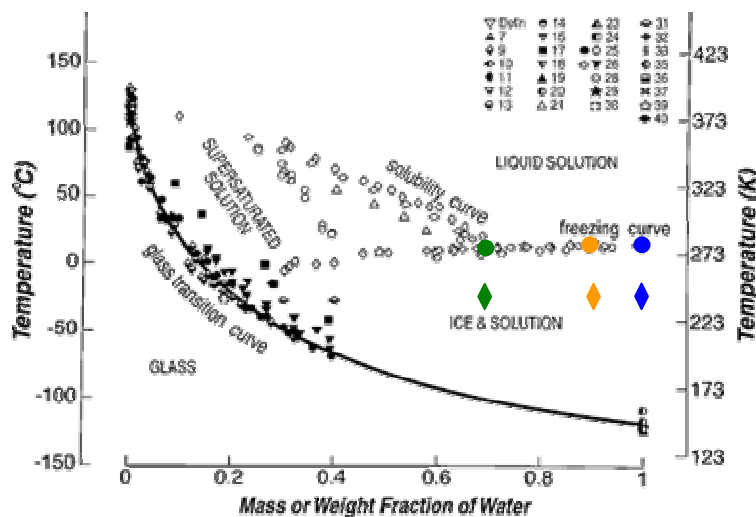


Figure 76 : Diagramme de phase du système binaire  $H_2O$ /tréhalose. (● :  $T_{\text{fus}}$  des solutions volumiques, ◆ :  $T_{\text{fus}}$  des solutions confinées).<sup>210</sup>

En comparant les différentes valeurs de  $T_{\text{sol}}$  des solutions confinées avec celles des solutions volumiques, nous trouvons donc une diminution de  $\sim 40$  K dans les trois cas. Il apparaît donc que le confinement est responsable du décalage en température de  $T_{\text{sol}}$ . Notons également, que la position du liquidus est décalé vers les plus basses températures et que sa forme n'est pas modifiée par le confinement. (Figure 76)

Le paramètre  $B$  montre une évolution certaine de la coopérativité du réseau. Pour les solutions

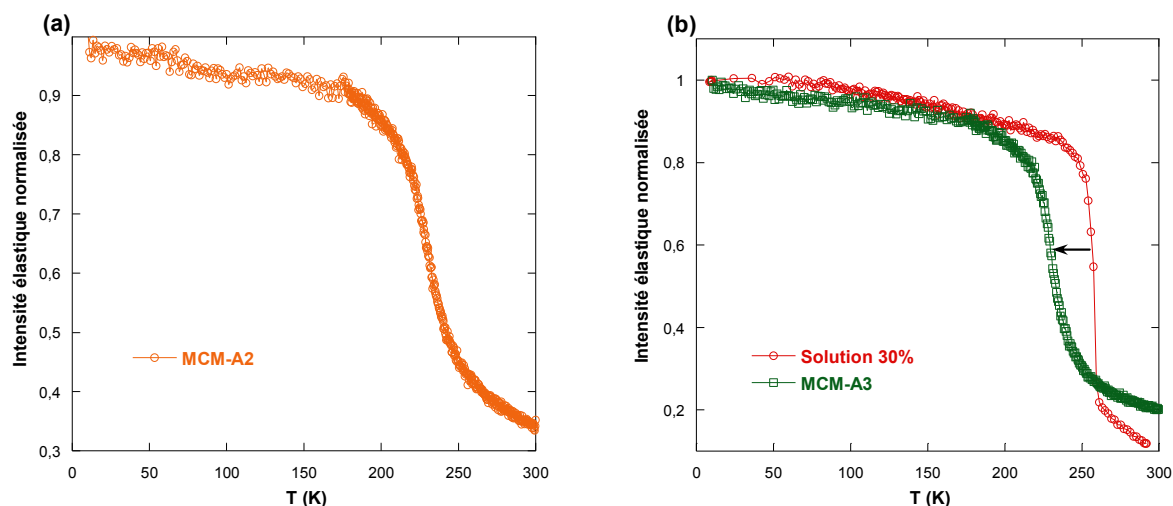
\* Nous avons tenu compte du décalage des valeurs de la température de fusion entre l'eau légère et l'eau lourde. Le diagramme est utilisé ici uniquement pour connaître l'évolution générale du liquidus.

volumiques, il présente des valeurs élevées, attestant de la cristallisation de la solution, alors que les solutions confinées présentent elles des valeurs beaucoup plus proches de 0, témoignant de l'aspect plus vitreux du solide obtenu.

### 7.2.2. Confinement de solutions de D-glucose

Des scans en énergie à fenêtre fixe ont été réalisés au NCNR sur le spectromètre à rétrodiffusion HFBS<sup>86</sup>. Les échantillons ont été mesurés à une longueur d'onde  $\lambda = 6,27 \text{ \AA}$ , pour une résolution en énergie  $\Delta E = 1,2 \text{ \mu eV}$  (largeur à mi-hauteur) et une gamme de  $Q$  comprise entre  $0,36$  et  $1,52 \text{ \AA}^{-1}$ . L'intensité élastique, mesurée en fonction de la température, est proportionnelle au nombre de diffuseurs qui ne bougent pas ou qui apparaissent immobiles dans la fenêtre temporelle correspondante à la résolution du spectromètre ( $\tau < \sim 2 \text{ ns}$ ).

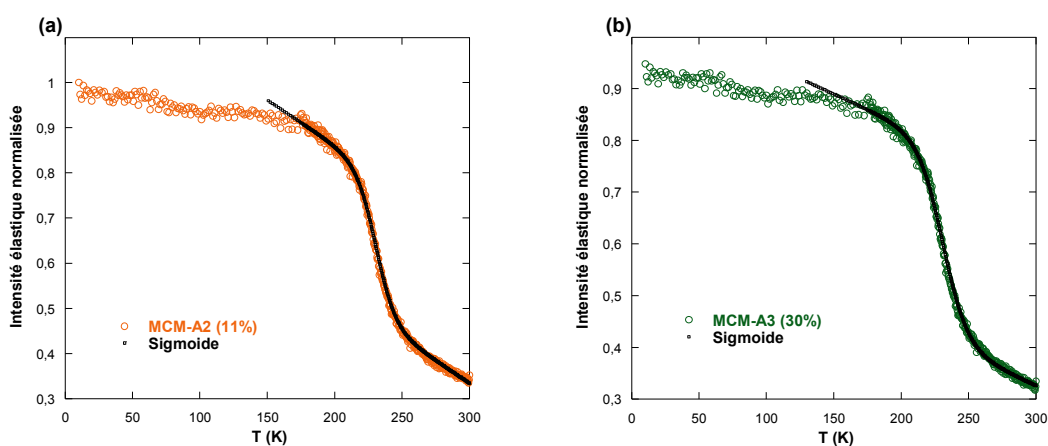
Comme précédemment, les échantillons ont été préalablement refroidis à  $10 \text{ K}$ , puis stabilisés à cette température. La remontée en température s'est faite selon deux rampes : une première de  $1,4 \text{ K/min}$  entre  $10$  et  $180 \text{ K}$ , suivie d'une seconde de  $0,22$  ou  $0,33 \text{ K/min}$  pour les échantillons MCM-A2 et MCM-A3 respectivement. Seule la solution de glucose ( $30\%$ ) a été mesurée pendant la descente en température. Les spectres de la solution à  $30\%$  et de MCM-A2 et MCM-A3 sont présentés dans la figure 77.



**Figure 77 :** Scans élastiques des échantillons MCM-A2 (a), MCM-A3 et d'une solution à 30% (b) mesurés entre 10 et 300 K.

A la différence des échantillons contenant du tréhalose, la préparation a permis cette fois d'éliminer la transition vers  $275 \text{ K}$  provenant de la fusion de la glace contenue entre les particules. Seule persiste désormais la transition liée à la fusion du solide confiné. Comme le signal provient, dans ce cas, à  $100\%$  de la solution confinée, les transitions nous apparaissent alors plus marquées. A titre comparatif, pour l'échantillon MCM-AT1, la solution confinée n'était responsable que de  $25\%$  de l'intensité

élastique totale. La figure 77(a) présente l'évolution de l'échantillon MCM-A2 avec la température. Une première transition ( $\sim 220-230$  K), bien marquée, correspond à la température de fusion de la glace confinée. Notons qu'il apparaît entre 50 et 100 K, une deuxième petite chute, dont l'origine nous est, pour l'instant, inconnue. La figure 77(b) présente un comparatif de l'échantillon MCM-A3 avec une solution volumique de même concentration (30%). Il apparaît ici très nettement, que la réduction d'échelle conduit à un abaissement de la température de fusion d'au moins de  $\sim 30-40$  K. Pour plus de précision, nous avons utilisé une nouvelle fois des fonctions sigmoïdes pour ajuster les transitions. Les ajustements sont présentés dans la figure 78.



*Figure 78 : Ajustements des transitions observées dans les scans élastiques des échantillons MCM-A2 (a), et MCM-A3 (b). Les fonctions d'ajustements utilisées ici sont des sigmoïdes.*

### MCM-A2 (11%)

La sigmoïde s'ajuste parfaitement à la courbe expérimentale. (Figure 78(a)) La transition a ainsi été trouvée à  $T = 231$  K. Le paramètre  $B$  est égal à 0,11, une valeur assez proche de celles déterminées pour le tréhalose, et qui indique une faible coopérativité du système.

### MCM-A3 (30%)

De la même manière, l'échantillon MCM-A3 a été ajusté à l'aide d'une fonction sigmoïdale centrée à  $T = 231$  K, et avec un paramètre de coopérativité  $B \sim 0,14$ .

### Comparatif MCM-A2 / MCM-A3

Les valeurs de la température de fusion déterminées pour les deux solutions confinées sont égales ( $\sim 231$  K). A la vue du diagramme de phase  $H_2O$ /glucose<sup>211</sup> présenté dans la figure 79, nous pouvons dire que ces résultats suivent la forme du liquidus. Il apparaît ici, que comme pour les solutions de tréhalose confinées, la réduction stérique conduit à un abaissement de la branche du liquidus d'une quarantaine de degré.

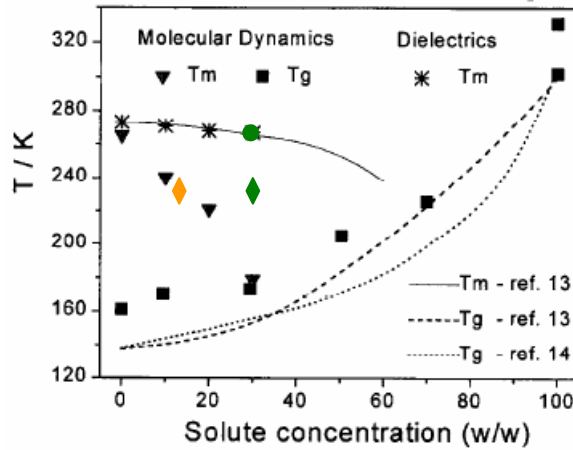


Figure 79 : Diagramme de phase du mélange binaire  $H_2O/D$ -glucose en fonction de la concentration en monosaccharide. (● :  $T_{fus}$  des solutions volumiques, ◆ :  $T_{fus}$  des solutions confinées).<sup>211</sup>

Comme nous avons pu le voir, dans les différents chapitres précédents traitant des neutrons, durant une expérience de diffusion de neutrons incohérente, la fonction mesurée est le facteur de structure dynamique incohérent  $S_{inc}(Q, \omega)$ , qui présente deux contributions :

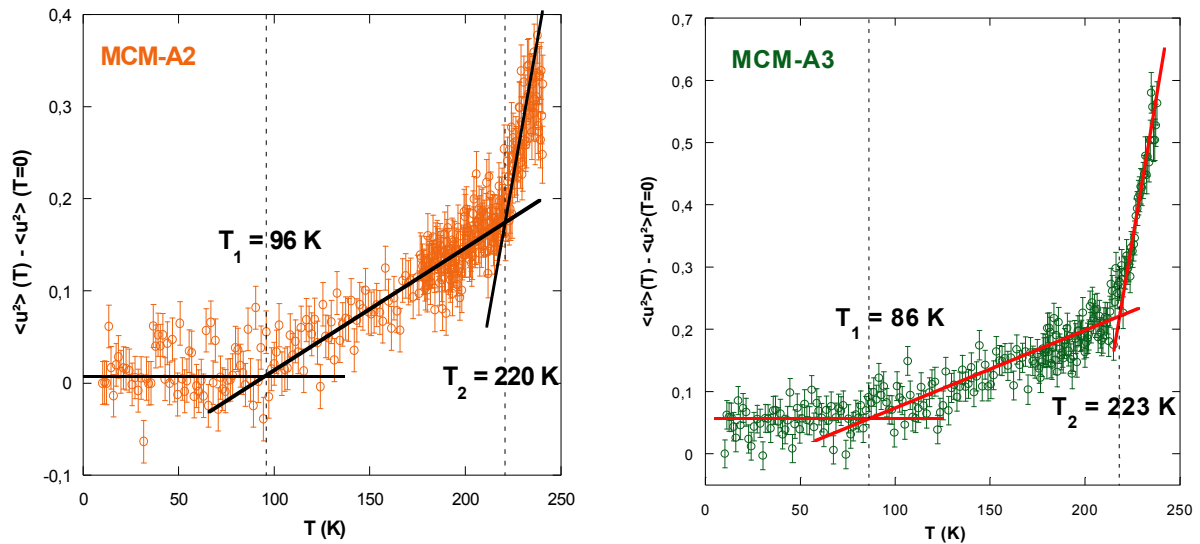
- une élastique :  $S_{inc}^{el}(Q) = S_{inc}(Q, \omega = 0)$
- une quasi-élastique, qui prend en compte des énergies  $\hbar\omega > 0$ .

Le déplacement carré moyen,  $\langle u^2 \rangle$ , qui prend en compte les fluctuations de toutes les particules du système étudié, est donné par :

$$\langle u^2 \rangle = -3 \left. \frac{d \{ \ln(S_{inc}^{el}(Q)) \}}{dQ^2} \right|_{Q=0}$$

Une autre manière donc de déterminer l'existence de transitions dans un scan élastique est de tracer les différentes valeurs du déplacement carré moyen  $\langle u^2 \rangle$  en fonction de la température.<sup>212,213</sup> La figure 80 présente ces tracés pour les échantillons MCM-A2 et MCM-A3.





**Figure 80 :** Tracé du déplacement quadratique moyen  $\langle u^2 \rangle$  en fonction de  $T$  pour les échantillons MCM-A2 et MCM-A3.

Les tracés ci-dessus montrent l'augmentation des fluctuations dans le système avec la montée en température. A basse température, entre 0 et 80 K, les vibrations sont quasiment nulles, tout le système est figé. Vers 90 K, les fluctuations atomiques augmentent alors brusquement, indiquant l'apparition d'une transition. L'augmentation des fluctuations dans cette gamme de température peut provenir du gain de mobilité de certains groupements chimiques ou encore d'une transition vitreuse, qui paraît malgré tout peu probable à ces températures... Si l'on augmente encore la température, nous trouvons alors une deuxième cassure assez nette dans les variations de  $\langle u^2 \rangle$ . L'augmentation brutale de la pente suggère que les molécules ont une grande mobilité, comme dans un liquide... Beaucoup plus marquée que la première, cette transition est due à la fusion du solide présent dans les pores des sphères de silice. La différence de température observée avec celles déterminées avec les ajustements provient du fait que la température de transition n'a pas été mesurée au même endroit. Dans le cas précédent,  $T_{\text{fus}}$  était pris au niveau du point d'inflexion, dans ce cas ci, elle a été mesurée au début de la chute de l'intensité élastique.

Si l'on regarde maintenant le tracé de  $\langle u^2 \rangle$  en fonction de la température dans le cas de la solution volumique à 30% (Figure 81), il est intéressant de constater qu'une seule et unique transition n'est visible ( $\sim 240$  K). Cet échantillon témoin montre donc que la première transition n'est observée que dans le cas confiné, et que par conséquent son origine est vraisemblablement à rapprocher de la réduction d'échelle. Mais ces seuls résultats, sans mesures complémentaires, ne nous permettent pas de conclure sur le type de transition mis en jeu.

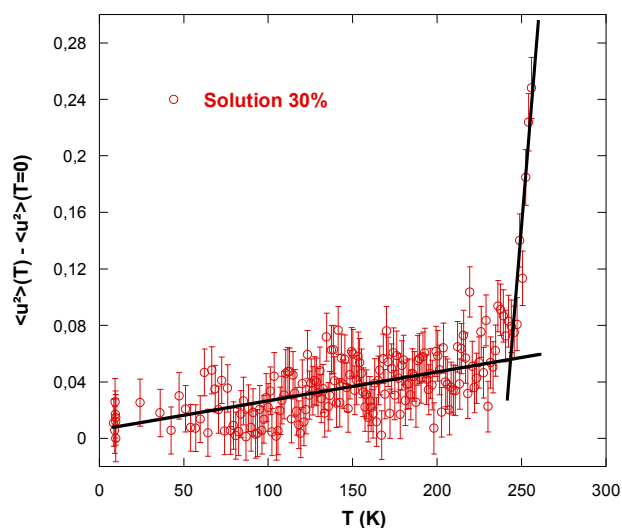


Figure 81 : Tracé du déplacement quadratique moyen  $\langle u^2 \rangle$  en fonction de  $T$  pour la solution de glucose à 30%. Une unique transition est visible.

### 7.2.3. Conclusion

L'étude de la variation de l'intensité élastique en fonction de la température de ces solutions confinées a permis de mettre en évidence la présence de 2 ou 3 transitions selon l'échantillon :

- la première vers 270 K correspond à la fusion du solide non-confiné,
- la seconde vers 230 K correspond à la fusion du solide confiné,
- la troisième vers 90 K n'a pas encore été déterminée.

Des mesures thermiques complémentaires (DSC, ATG, ...) restent malgré tout nécessaires afin d'asseoir nos conclusions sur les deux premières transitions et de définir l'origine de la troisième.

Les variations de la dynamique des molécules d'eau et de sucre en fonction de la température sont directement responsables de ces transitions. Et une étude complète de la dynamique moléculaire de ces systèmes par diffusion quasi-élastique des neutrons va nous permettre d'obtenir quelques indications sur les changements de propriétés liés à la réduction de l'espace....

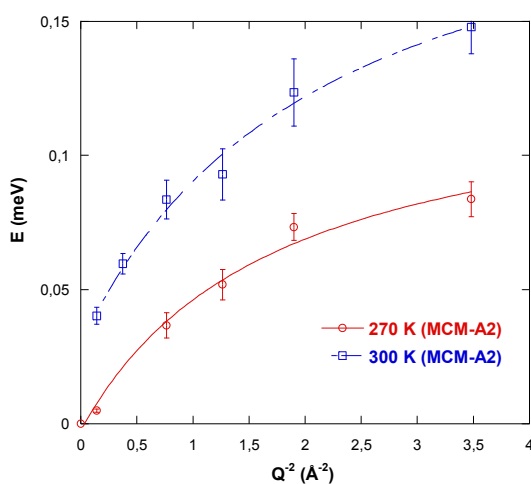
## 7.3. RESULTATS PRELIMINAIRES DE DYNAMIQUE

Les mesures de dynamique moléculaire du D-glucose confiné dans des MCM-41, par QENS, ont été réalisées au NCNR sur les spectromètres DCS<sup>85</sup> et HFBS<sup>86</sup>. Les poudres, introduites dans des porte-échantillons cylindriques d'espace annulaire 0,4 mm, ont été scellées, puis placées dans un cryostat dans lequel la température est régulée à  $\pm 1$  K.

Les trois échantillons MCM-A1, MCM-A2 et MCM-A3 ont été mesurés sur le DCS à 270 et 300 K avec une longueur d'onde incidente de 6 Å, correspondant à une gamme de  $Q$  comprise entre 0,25 et 1,93 Å<sup>-1</sup>, et pour une résolution de 57 μeV.

Ces mesures, que nous avons réalisées récemment, sont encore en cours de traitement, mais nous avons fait le choix de présenter ici quelques résultats préliminaires tirés des mesures réalisées sur l'échantillon MCM-A2.

Les fonctions de diffusion  $S(Q,E)$  de l'échantillon MCM-A2 à 270 et 300 K ont été ajustées à l'aide de la combinaison de fonctions théoriques suivantes : une fonction delta, deux fonctions Lorentziennes  $L(W, E)$  et une ligne de base. La largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_1$  tirées de ces ajustements sont tracées en fonction de  $Q^2$ . (Figure 82)



**Figure 82 : Largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite  $W_1$  en fonction de  $Q^2$ .**

Ce qui ressort ici avant tout, c'est un rétrécissement de la largeur à mi-hauteur de la Lorentzienne étroite lorsque la température diminue, ce qui se traduit physiquement par un ralentissement général de la dynamique des espèces présentes en solution. Les coefficients de diffusion du D-glucose à 270 et 300 K ont été trouvés égaux à  $(0,6 \pm 0,3) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  et  $(0,46 \pm 0,99) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  respectivement. Si l'on compare ces valeurs à celles déterminées dans le cas des solutions à 280 K,  $D^{\text{solution}} = (0,31 \pm 0,06) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , ou dans le cas des gels à 300 K,  $D^{\text{gel}} = (0,6 \pm 0,1) \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , nous pouvons alors remarquer une diminution de la dynamique translationnelle d'au moins 20%. Ces valeurs déterminées pour l'échantillon le moins concentré (14,2%), sont les toutes premières présentes dans la littérature. Cette diminution marque ainsi une première étape intéressante puisqu'elle définit une limite minimale de taille de pore en dessous de laquelle un effet sur la dynamique est observé. Il faut tout de même garder en tête qu'il ne s'agit là que de résultats préliminaires, et que ces valeurs du coefficient de diffusion doivent être affinées.

#### 7.4. CONCLUSION GENERALE DU CHAPITRE 7

Nous pouvons résumer ci-dessous les résultats principaux obtenus dans ce chapitre pour des solutions confinées de D-glucose et d' $\alpha$ - $\alpha$  tréhalose :

- *Les scans en énergie ont mis en évidence trois transitions distinctes :*
  - *vers 270 K : fusion du solide non-confiné,*
  - *vers 230 K : fusion du solide confiné,*
  - *vers 90 K : origine à déterminer.*
  
- *L'aspect coopératif des transitions a pu être estimé et a mis en évidence un caractère plus vitreux des solides confinés dans les MCM-41.*
  
- *L'étude préliminaire de dynamique moléculaire du D-glucose confiné dans ces mésoporeux a montré une chute de la diffusion translationnelle d'au moins 20%.*



# *Conclusion*

---

## *Comme toute chose a une fin ...*

L'anhydrobiose est un phénomène d'une incroyable complexité et les processus mis en jeu ne sont à ce jour pas encore compris de manière précise comme nous l'avons vu. Néanmoins, toutes les hypothèses évoquées permettent de comprendre le rôle crucial des interactions entre l'eau et le sucre, via la formation de liaisons hydrogène. A l'origine du phénomène de cristallisation, de la vitrification, des variations de viscosité..., les liaisons hydrogène sont responsables de toutes les propriétés remarquables évoquées dans ces systèmes biologiques complexes. Les études de dynamique moléculaire réalisées sur des mélanges binaires eau/sucre permettent donc de suivre indirectement l'évolution du réseau de liaisons hydrogène et par conséquent d'en apprécier la coopérativité.

La diffusion quasi-élastique des neutrons s'est avérée être un outil particulièrement bien adapté à nos systèmes hydrogénés puisqu'ils nous ont permis de sonder sélectivement la dynamique du solvant et du soluté. L'étude de solutions de glucose et de fructose a conduit à la détermination des constantes physiques caractéristiques du mélange, comme le coefficient de diffusion, le temps de relaxation, ou encore la longueur de saut effective. Un effet de la concentration en sucre sur les dynamiques du D-glucose, comme celles du D-fructose, a clairement été mis en évidence. Une réduction significative de la dynamique translationnelle de l'eau ( $\sim 3$ ) est notée lorsque l'on augmente la concentration en sucre. Un comportement complètement similaire a été constaté pour la dynamique translationnelle du D-glucose, qui subit une diminution d'un facteur comparable ( $\sim 3$ ). La température

s'est avérée jouer un rôle crucial, puisqu'elle abaisse les dynamiques du fructose d'un facteur 3 lorsque la température diminue de 40 K. Ces effets de la concentration ou de la température relatent donc les interactions qui se produisent dans le mélange entre l'eau et le monosaccharide. Mais de tels résultats montrent bien qu'une augmentation en concentration du sucre est équivalente à une baisse en température en terme d'interactions et de dynamiques moléculaires. Notons également que les différences stéréochimiques de ces deux monosaccharides, qui influent sur leur hydrophobicité et donc sur leurs interactions avec l'eau, sont à l'origine des différences de dynamique observées.

Cette étude, qui n'a pas l'ambition de copier le vivant mais seulement de l'imiter d'une certaine manière, tente néanmoins d'apporter quelques réponses aux questions liées au confinement de solutions aqueuses de sucres. Cette problématique, tout à fait nouvelle d'un point de vue expérimental, était assez difficile à mettre en oeuvre en raison des très nombreuses contraintes inhérentes au système : concentration, évaporation, matrice, ... Le choix de la matrice a d'ailleurs été l'une des plus grandes difficultés. Malgré cela, deux matrices ont été sélectionnées et synthétisées par nos soins : un gel de silice aqueux (ou hydrogel) et une silice mésoporeuse de type MCM-41 présentant une morphologie sphérique. L'originalité, dans le premier cas, a été d'intégrer le sucre dès la synthèse, permettant ainsi un confinement de la solution en une seule et même étape. L'étude structurale des gels par diffusion des neutrons aux petits angles a permis d'estimer la taille moyenne des pores à ~ 18-20 nm, et l'étude de la dynamique moléculaire du D-glucose confiné dans ces gels a montré un ralentissement des mouvements de rotation et de translation lié à l'augmentation en concentration. Il est apparu également que le confinement ne modifiait que très faiblement la dynamique comparée à celle d'une solution non confinée de même concentration. La même observation a également été faite sur des solutions de tréhalose confinées dans les mêmes conditions. Des simulations de dynamique moléculaire très récentes sont même venues corroborer ces résultats. Cette conclusion, qui pourrait paraître assez surprenante au premier abord, indique finalement que les solutions de sucre confinées se comportent comme dans une solution « normale », permettant ainsi une protection active des tissus. Ce résultat, tout à fait nouveau, apporte une information importante, utilisable notamment par la communauté des théoriciens qui considèrent les molécules de sucre comme confinées à la surface des protéines...

Mais, le gel s'est également révélé être une excellente matrice pour étudier la déformation de la structure siliceuse sous l'effet de la perte en eau. Les déshydratations réalisées *in-situ* sur ces gels ont été suivies par diffusion des neutrons aux petits angles. Alors que les gels sans sucre présentaient des fissurations importantes dans leur structuration, les gels contenant du glucose conservaient leur structure interne alors même que le taux d'hydratation était extrêmement faible. Cette étude expérimentale a donc montré une résistance accrue des gels contenant du sucre. L'effet protecteur du sucre a alors été clairement mis en évidence.

L'étude s'est ensuite tournée vers le confinement de solutions de sucre dans des pores de taille et de morphologie contrôlées. Pour ce faire, il a fallu synthétiser des silices mésoporeuses adaptées à nos besoins et nos contraintes. La diminution de la concentration en tensioactif a ainsi permis de former des particules sphériques mésoporeuses pour des concentrations en CTMABr jamais utilisées jusqu'alors. L'optimisation des conditions de synthèse a notamment permis d'obtenir des sphères de silice mésoporeuses de type MCM-41 homodisperses en taille. Les multiples caractérisations (MET, MEB, DRX, SANS, BET) ont permis de déterminer le diamètre moyen des particules ( $\text{\AA} \sim 125$  nm), mais également le diamètre des pores ( $\text{\AA} \sim 3$  nm), et l'épaisseur des parois (1,5 nm). Nous avons pu mettre en évidence un élargissement des pores lorsque la concentration du tensioactif diminue. Le très bon accord des différentes techniques de caractérisation est également à noter. L'accessibilité des pores aux solutions aqueuses a également été démontrée.

L'étude de la variation de l'intensité élastique en fonction de la température des solutions de sucre confinées a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs transitions selon l'échantillon : une première vers 270 K correspondant à la fusion du solide non confiné, une seconde vers 230 K pour la fusion du solide confiné, et enfin une troisième vers 90 K qui n'a pas encore été déterminée. Dans le même temps, une perte de la coopérativité a été observée lorsque l'on passe d'une solution à une solution confinée. Une diminution de la dynamique translationnelle des molécules de sucre confinées dans la silice mésoporeuse a également pu être mise en évidence.

## Perspectives

Avant toute chose, il convient de finaliser le traitement des mesures de dynamique moléculaire des solutions de D-glucose confinées dans des MCM-41. Les résultats obtenus seront ensuite comparés avec ceux obtenus pour les solutions et pour les gels. Les expériences portant sur l'évolution de la structure en fonction de la déshydratation nous semblent assez prometteuses, et il serait donc intéressant de poursuivre ces expériences en élargissant l'étude à des systèmes biologiques comme des membranes par exemple. Une étude, qui pourrait être complétée par des expériences de dynamique moléculaire mais également par des mesures thermiques.

De nombreuses pistes sont envisagées pour étendre les recherches sur le sujet, comme l'étude de la dynamique dans un autre milieu confinant comme des structures carbonées par exemple. Les carbones présentant des interfaces plutôt hydrophobes, les interactions de l'eau ou du sucre avec la surface en seront profondément modifiées. D'autres pistes sont également envisageables, comme l'étude de solutions confinées dans une matrice lamellaire comme des argiles ou des membranes. Ce confinement bidimensionnel pourrait ainsi induire des effets inattendus ou rendre anisotrope les mouvements diffusifs si l'épaisseur atteinte est suffisamment faible. L'utilisation d'autres techniques



expérimentales est également envisagée pour étudier les effets du confinement. La RMN à gradient de champ pulsé, par exemple, serait particulièrement intéressante car tout comme la diffusion de neutrons, elle permet de sonder les dynamiques moléculaires, et permet également d'accéder à des échelles temporelles différentes. Des mesures Raman sont également envisagées. L'étude de films minces de mono- ou de disaccharides nous paraît également intéressante en raison de l'aspect bidimensionnel, mais également en raison du très faible taux d'hydratation. Des mesures thermiques (DSC, ATD) ou de diffusion de neutrons (scans élastiques) nous permettraient de déterminer la température de transition vitreuse de ces films en fonction de l'épaisseur.

Enfin, les nanosphères de silice méritent encore de nombreuses investigations pour caractériser pleinement leur structure. Des mesures de RMN du solide pourraient nous aider à comprendre de manière plus détaillée les mécanismes de formation lors de la synthèse. Une continuation des mesures de DRX et de BET sur les échantillons non sphériques serait également intéressante. Nous envisageons maintenant de réduire la taille des sphères ( $< 100$  nm), mais également de modifier le diamètre des pores.

# *Annexe*



## ***Annexe: Les spectromètres***

### **Les spectromètres à temps de vol**

Le temps-de-vol (TOF) est une méthode générale pour déterminer l'énergie d'un neutron en mesurant le temps qu'il met pour « voler » entre deux points. Des neutrons de différentes énergies, et donc de différentes longueurs d'onde, se déplacent à différentes vitesses :  $\lambda = h/mv$  où  $m$  est la masse du neutron et  $v$  sa vitesse.

Ainsi, les neutrons de plus haute énergie se déplacent plus rapidement et arrivent par conséquent dans un temps plus court sur le détecteur que ceux d'énergie inférieure. En mesurant le temps mis par un neutron pour atteindre le détecteur, et en connaissant la distance échantillon-détecteur, il est alors possible de calculer sa vitesse et sa longueur d'onde (énergie). Ce calcul simple est à la base même du TOF.

Deux types de spectromètres existent :

- les spectromètres en géométrie directe dans lesquels l'énergie des neutrons incidents est définie par un dispositif tel qu'un cristal ou un chopper, et l'énergie finale est déterminée par le temps-de-vol.

- les spectromètres à géométrie indirecte dans lesquels l'échantillon est éclairé par un faisceau incident blanc. L'énergie des neutrons incidents est déterminée par le temps-de-vol et celle finale par un cristal ou un filtre.

#### **(1) les spectromètres en géométrie directe**

Dans ce type d'instrument, les neutrons provenant de la source sont envoyés sur l'échantillon, non pas de manière continue, mais pulsés. Le faisceau incident est « haché » à l'aide d'un ou plusieurs chopper(s). Des pulses de neutrons monocinétiques atteignent l'échantillon à un temps  $t_s$ . Parmi l'infime partie des neutrons diffusés, la majorité est diffusée *élastiquement* c'est-à-dire sans échange d'énergie, et une minorité est diffusée *inélastiquement*, c'est-à-dire avec une perte ou un gain en énergie. Les neutrons arrivent au niveau des détecteurs au temps  $t_D$  où ils sont accumulés. Comme chaque neutron présente un temps de parcours différent selon son historique, une distribution de temps de vol est observée en fonction de l'angle. Les temps de vol sont utilisés pour déterminer l'énergie des neutrons en mesurant le temps qu'ils mettent, à chaque pulse, pour parcourir la distance échantillon - détecteur. La vitesse des neutrons froids, de l'ordre de 1000 à 2000 m.s<sup>-1</sup>, autorise la mesure de leur temps de parcours sur des distances de quelques mètres avec une précision suffisante pour en déduire

un spectre en énergie présentant trois domaines distincts (Figure 83) :

- Entre 0 et 1000  $\mu\text{s/m}$  : diffusion inélastique (vibrations),
- Entre 1000 et 2000  $\mu\text{s/m}$  : diffusion quasi-élastique (réorientations, translations),
- Au niveau du pic : diffusion élastique.

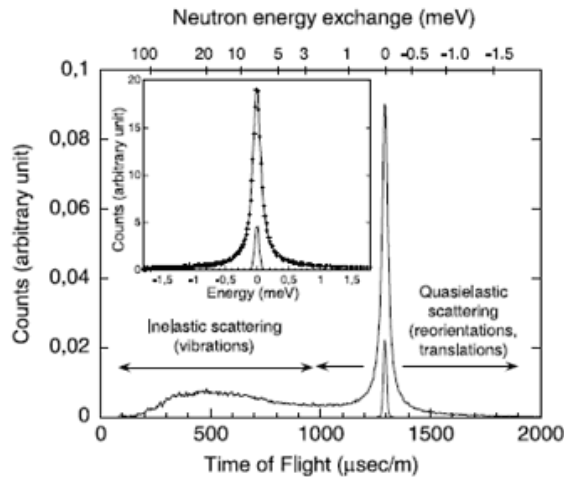


Figure 83 : Spectre typique obtenu sur un spectromètre à temps de vol. L'encart présente le pic élastique.

Pour de plus amples détails concernant le spectromètre à géométrie directe DCS (NIST) utilisé dans cette thèse, nous vous invitons à consulter le site suivant : <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/dcs/>

## (2) les spectromètres à géométrie indirecte ou à rétrodiffusion

Les spectromètres à rétrodiffusion sont des instruments à géométrie indirecte dans lesquels seuls les neutrons d'une énergie finale donnée sont détectés. Les mouvements dans l'échantillon sont sondés en modifiant l'énergie des neutrons incidents et en mesurant le gain ou la perte en énergie qu'ils subissent lorsqu'ils entrent en interaction avec la matière. Ces spectromètres comportent un analyseur et un monochromateur, qui sont des cristaux parfaits fonctionnant en rétrodiffusion. (Figure 84)

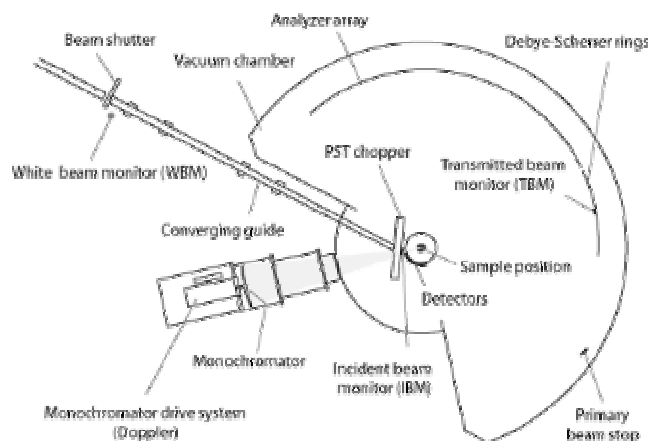


Figure 84 : Schéma d'un spectromètre à rétrodiffusion

La spectroscopie de rétrodiffusion est basée sur le fait que la dispersion en longueur d'onde d'un faisceau de neutrons diffractés diminue lorsque l'angle de diffusion  $2\theta$  avoisine  $180^\circ$ . Ceci apparaît clairement lorsque l'on différencie la loi de Bragg et si l'on divise le résultat par  $\lambda$  :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta d}{d} + \frac{\Delta\theta}{\tan\theta}$$

Lorsque  $\theta \rightarrow 90^\circ$ , le terme angulaire disparaît. Ainsi, pour cette valeur la dispersion est minimale et ne dépend plus que de  $\Delta d$  et de la valeur moyenne  $d$  correspondant à l'espacement entre deux plans cristallins.

Pour de plus amples détails concernant les spectromètres à rétrodiffusion utilisés dans cette thèse, nous vous amenons à consulter les pages web suivantes :

- IN16 (*ILL*) : <http://www.ill.fr/YellowBook/IN16/>
- IRIS (*ISIS*) : <http://www.isis.rl.ac.uk/molecularspectroscopy/iris/>
- HFBS (*NCNR*) : [http://www.ncnr.nist.gov/instruments/hfbs/HFBS\\_detailsNew.html](http://www.ncnr.nist.gov/instruments/hfbs/HFBS_detailsNew.html)

## Les spectromètres de diffusion de neutrons aux petits angles

Dans un spectromètre de diffusion, le faisceau incident est focalisé par deux diaphragmes espacés d'une distance  $D$ . A la sortie du collimateur, le faisceau est diffusé par l'échantillon, puis traverse un tube à vide (non-représenté sur le schéma), avant d'arriver au détecteur. Le détecteur comptabilise le nombre de neutrons détectés pour chaque angle de diffusion correspondant à chaque anneau.

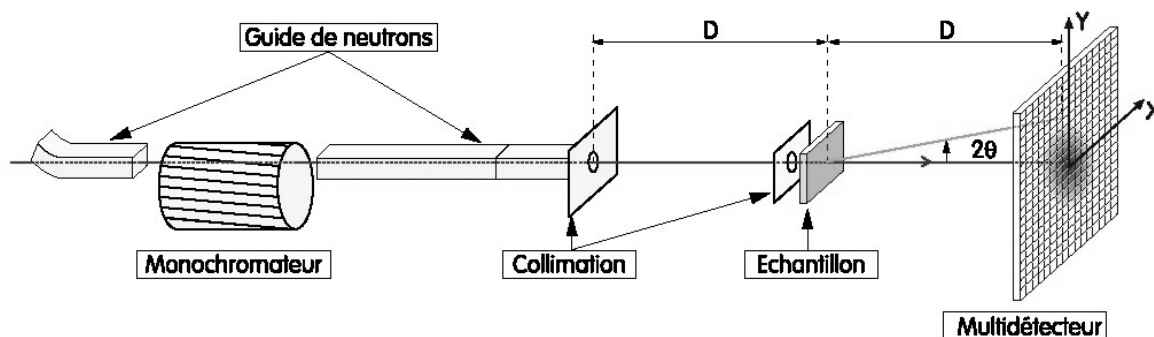


Figure 85 : Schéma d'un spectromètre pour diffusion aux petits angles.<sup>214</sup>

Pour de plus amples détails concernant les spectromètres SANS utilisés dans cette thèse, nous vous invitons à consulter les pages web suivantes :

- NG-3 (*NIST*) : <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/ng3sans/>
- NG-7 (*NIST*) : <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/ng7sans/>
- PAXE (*LLB*) : <http://www-llb.cea.fr/spectros/spectro/g5-4.html>

# *Bibliographie*





- 
- <sup>1</sup> P. Scott. Resurrection plants and the Secrets of Eternal Leaf. *Annals of Botany* **85**, 159, (2000).
- <sup>2</sup> M. Watanabe. Anhydrobiosis in invertebrates. *Appl. Entomol. Zool.* **41** (1), 15, (2006).
- <sup>3</sup> J.C. Wright. Cryptobiosis 300 years on from van Leuwenhoek: what have we learned about Tardigrades ? *Zool. Anz.* **240**, 563, (2001).
- <sup>4</sup> F.A. Hoekstra, E.A. Golovina, J. Buitink. Mechanisms of plant desiccation tolerance. *Trends in Plant Science* **6** (9), 431, (2001).
- <sup>5</sup> D.K. Hinch, M. Hagemann. Stabilization of model membranes during drying by compatible solutes involved in the stress tolerance of plants and microorganisms. *Biochem. J.* **383**, 277, (2004).
- <sup>6</sup> L.M. Crowe. Lessons from nature: the role of sugars in anhydrobiosis. *Comparative Biochemistry and Physiology Part A* **131**, 505, (2002).
- <sup>7</sup> A. Cesaro. All dried up. *Nature Materials "News & Views"* **5**, 593, (2006).
- <sup>8</sup> J. Lehmann. Carbohydrates: Structure and Biology, p.8, Thieme, (1998).
- <sup>9</sup> A. Patist, H. Zoerb. Preservation mechanisms of trehalose in food and biosystems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **40**, 107, (2005).
- <sup>10</sup> D.P. Miller, J.J. de Pablo. Calorimetric Solution Properties of Simple Saccharides and Their Significance for the Stabilization of Biological Structure and Function. *J. Phys. Chem. B* **104**, 8876, (2000).
- <sup>11</sup> J.L. Green, C.A. Angell. Phase relations and vitrification in saccharide-water solutions and the trehalose anomaly. *J. Phys. Chem.* **93**, 2880, (1989).
- <sup>12</sup> Cf. le site Web de la London South Bank University dédié à l'eau et ses propriétés à l'adresse suivante: <http://www.lsbu.ac.uk/water/anmlies.html>
- <sup>13</sup> D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005, <http://www.hbcpnetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- <sup>14</sup> P. G. Debenedetti. Supercooled and glassy water. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R1669, (2003).
- <sup>15</sup> H.S. Frank, W.A.P. Luck (Ed.). Structure of water and aqueous solutions. p. 10-47, Weinheim: Verlag Chemie, (1974).
- <sup>16</sup> M. Mathlouthi. Water content, water activity, water structure and the stability of foodstuffs. *Food Control* **12**, 409, (2001).
- <sup>17</sup> J. Israelachvili, H. Wennerstrom. Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions. *Nature* **379** (6562), 219, (1996).
- <sup>18</sup> A. Tongraar, B.M. Rode. Ab Initio QM/MM dynamics of anion-water hydrogen bonds in aqueous solution. *Chem. Phys. Lett.* **403**, 314, (2005).
- <sup>19</sup> R. Chitra, P.E. Smith. Molecular Association in Solution : A Kirkwood-Buff Analysis of Sodium Chloride, Ammonium, Sulfate, Guanidium Chloride, Urea and 2,2,2-Trifluoroethanol in Water. *J. Phys. Chem. B* **106**, 1491, (2002).

- 
- <sup>20</sup> C.W. Bock, G.D. Markham, A.K. Katz, J.P. Glusker. The arrangement of first- and second-shell water molecules around metal ions: effects of charge and size. *Theor. Chem. Acc.* **115**, 100, (2006).
- <sup>21</sup> H.S. Frank, W.Y. Wen. Structural aspects of ion-solvent interactions in aqueous solutions: a suggested picture of water structure. *Disc. Farad. Soc.* **24**, 133, (1957).
- <sup>22</sup> G. Barone, V. Crescenzi, V. Vitagliano. Potassium Chloride Conductance in Aqueous Solution of a Structure-Forming Nonionic Solute, Hexamethylenetetramine. *J. Phys. Chem.* **72**, 2588, (1968).
- <sup>23</sup> K. Buijs, G.R. Choppin. Near-Infrared Studies of the Structure of Water. I. Pure Water. *J. Chem. Phys.* **39** (8), 2035, (1963).
- <sup>24</sup> C. Branca, S. Maccarrone, S. Magazù, G. Maisano, S.M. Bennington, J. Taylor. Tetrahedral order in homologous disaccharide-water mixtures. *J. Chem. Phys.* **122**, 174513, (2005).
- <sup>25</sup> S.L. Lee, P.G. Debenedetti, J.R. Errington. A computational study of hydration, solution structure, and dynamics in dilute carbohydrate solutions. *J. Chem. Phys.* **122**, 204511, (2005).
- <sup>26</sup> S. Lawrence, P.G. Debenedetti, J.R. Errington. A computational study of hydration, solution structure, and dynamics in dilute carbohydrate solutions. *J. Chem. Phys.* **122**, 204511, (2005).
- <sup>27</sup> R. Giangiacomo. Study of water-sugar interactions at increasing sugar concentration by NIR spectroscopy. *Food Chemistry* **96**, 371, (2006).
- <sup>28</sup> M.E. Gallina, P. Sassi, M. Paolantoni, A. Morresi, R.S. Cataliotti. Vibrational Analysis of Molecular Interactions in Aqueous Glucose Solutions. Temperature and Concentration Effects. *J. Phys. Chem. B* **110**, 8856, (2006).
- <sup>29</sup> J.L. Dashnau, K.A. Sharp, J.M. Vanderkooi. Carbohydrate Intramolecular Hydrogen Bonding Cooperativity and its Effects on Water Structure. *J. Phys. Chem. B* **109**, 24152, (2005).
- <sup>30</sup> Q. Liu, J.W. Brady. Anisotropic Solvent Structuring in Aqueous Sugar Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 12276, (1996).
- <sup>31</sup> C. Branca, S. Magazù, F. Migliardo, P. Migliardo. Destructuring effect of trehalose on the tetrahedral network of water: a Raman and neutron diffraction comparison. *Physica A*. **304**, 314, (2002).
- <sup>32</sup> J. Wolfe, G. Bryant. Freezing, Drying, and/or Vitrification of Membrane-Solute-Water Systems. *Cryobiology* **39**, 103, (1999).
- <sup>33</sup> T. Sei, T. Gonda, Y. Arima. Growth rate and morphology of ice crystals growing in a solution of trehalose and water. *J. Crystal Growth* **240**, 218, (2002).
- <sup>34</sup> A. Lerbret, P. Bordat, F. Affouard, Y. Guinet, A. Hédoux, L. Paccou, D. Prévost, M. Descamps. Influence of homologous disaccharides on the hydrogen-bond network of water: complementary Raman scattering experiments and molecular dynamics simulations. *Carbohydrate Research* **340**, 881, (2005).
- <sup>35</sup> C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, P. Migliardo. Anomalous cryoprotective effectiveness of trehalose: Raman scattering evidences. *J. Chem. Phys.* **111** (1), 281, (1999).
- <sup>36</sup> C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, P. Migliardo, A.K. Söper. Study on Destructuring effect of

---

trehalose on water by neutron diffraction. *Appl. Phys. A* **74**, S450, (2002).

<sup>37</sup> P. Bordat, A. Lerbret, J.-P. Demaret, F. Affouard, M. Descamps. Comparative study of trehalose, sucrose and maltose in water solutions by molecular modelling. *Europhys. Lett.* **65** (1), 41, (2004).

<sup>38</sup> Y. H. Yoon, J.M. Pope, J. Wolfe. The Effects of Solutes on the Freezing Properties and Hydration Forces in Lipid Lamellar Phases. *Biophys. J.* **74**, 1949, (1998).

<sup>39</sup> F. Affouard, P. Bordat, M. Descamps, A. Lerbret, S. Magazù, F. Migliardo, A.J. Ramirez-Cuesta, M.F.T. Telling. A combined neutron scattering and simulation study on bioprotectant systems. *Chem. Phys.* **317**, 258, (2005).

<sup>40</sup> A. Lerbret. Etude de l'action bioprotectrice des sucres: une investigation par dynamique moléculaire et spectroscopie Raman. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille, 2005.

<sup>41</sup> V. Molinero, T. Cagin, W.A. Goddard III. Sugar, water and free volume networks in concentrated sucrose solutions. *Chem. Phys. Lett.* **377**, 469, (2003).

<sup>42</sup> B. Leroux, H. Bizot, J.W. Brady, V. Tran. Water structuring around complex solutes: theoretical modeling of  $\alpha$ -D-glucopyranose. *Chem. Phys.* **216**, 349, (1997).

<sup>43</sup> K.S. Sidhu, J.M. Goodfellow, J.Z. Turner. Effect of molecular shape and electrostatic interactions on the water layer around polar and apolar groups in solution. *J. Chem. Phys.* **110** (16), 7943, (1999).

<sup>44</sup> P.E. Mason, G.W. Neilson, A.C. Barnes, J.E. Enderby, J.W. Brady, M.-L. Saboungi. Neutron diffraction studies on aqueous solutions of glucose. *J. Chem. Phys.* **119** (6), 3347, (2003).

<sup>45</sup> K. Fuchs, U. Kaatze. Molecular Dynamics of Carbohydrate Aqueous Solutions. Dielectric Relaxation as a Function of Glucose and Fructose Concentration. *J. Phys. Chem. B* **105**, 2036, (2001).

<sup>46</sup> R.K. Schmidt, M. Karplus, J.W. Brady. The Anomeric Equilibrium in D-Xylose: Free Energy and the Role of Solvent Structuring. *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 541, (1996).

<sup>47</sup> M.C. Donnamaria, E.I. Howard, J.R. Grigera. Interaction of Water with  $\alpha,\alpha$ -Trehalose in Solution: Molecular Dynamics Simulation Approach. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **90** (18), 2731, (1994).

<sup>48</sup> Y. Choi, K.W. Cho, K. Jeong, S. Jung. Molecular dynamics of trehalose as a "dynamic reducer" for solvent water molecules in the hydration shell. *Carbohydr. Res.* **341**, 1020, (2006).

<sup>49</sup> C.J. Roberts, P.G. Debenedetti. Structure and Dynamics in Concentrated, Amorphous Carbohydrate-Water Systems by Molecular Dynamics Simulation. *J. Phys. Chem. B* **103**, 7308, (1999).

<sup>50</sup> S.N. Timasheff. Protein Hydration, Thermodynamic Binding, and Preferential Hydration. *Biochemistry* **41** (6), 13474, (2002).

<sup>51</sup> J.H. Crowe, F.A. Hoekstra, L.M. Crowe. Anhydrobiosis. *Ann. Rev. Physiol.* **54**, 579, (1992).

<sup>52</sup> S. Chianta, N. Kahya, P. Schwille. Dehydration Damage of Domain-Exhibiting Supported Bilayers: An AFM Study on the Protective Effects of Disaccharides and Other Stabilizing Substances. *Langmuir* **21**, 6317, (2005).

<sup>53</sup> L.M. Crowe, J.H. Crowe, A. Rudolph, C. Wormersley, L. Appel. Preservation of freeze-dried liposomes by trehalose. *Arch. Biochem. Biophys.* **242**, 240, (1985).

- 
- <sup>54</sup> M.A. Villareal, S.B. Diaz, E. Anibal Disalvo, G.G. Montich. Molecular Dynamics Simulation of the Interaction of Trehalose with Lipid Membranes. *Langmuir* **20**, 7844, (2004).
- <sup>55</sup> C. Lambruschini, A. Relini, A. Ridi, L. Cordone, A. Gliozzi. Trehalose Interacts with Phospholipid Polar Heads in Langmuir Monolayers. *Langmuir* **16**, 5467, (2000).
- <sup>56</sup> B.W. Lee, R. Faller, A.K. Sum, I. Vattulainen, M. Patra, M. Karttunen. Structural effects of small molecules on phospholipid bilayers investigated by molecular simulations. *Fluid Phase Equilibria* **228-229**, 135, (2005).
- <sup>57</sup> C.S. Pereira, P.H. Hünenberger. Interaction of the Sugars Trehalose, Maltose and Glucose with a Phospholipid Bilayer: A Comparative Molecular Dynamics Study. *J. Phys. Chem. B* **110**, 15572, (2006).
- <sup>58</sup> T. Matsuoka, T. Okada, K. Murai, S. Koda, H. Nomura. Dynamics and hydration of trehalose and maltose in concentrated solutions. *J. Molecular Liquids* **98-99**, 317, (2002).
- <sup>59</sup> A.K. Sum, R. Faller, J.J. de Pablo. Molecular Simulation Study of Phospholipid Bilayers and Insights of the Interactions with Disaccharides. *Biophys. J.* **85**, 2830, (2003).
- <sup>60</sup> J.H. Crowe, J.F. Carpenter, L.M. Crowe. The role of vitrification in anhydrobiosis. *Annu. Rev. Physiol.* **60**, 73, (1998).
- <sup>61</sup> J.H. Crowe, A.E. Oliver, F.A. Hoekstra, L.W. Crowe. Stabilization of Dry Membranes by Mixtures of Hydroxyethyl Starch and Glucose: The role of vitrification. *Cryobiology* **35**, 20, (1997).
- <sup>62</sup> F. Affouard, P. Bordat, M. Descamps, A. Lerbret, S. Magazù, F. Migliardo, A.J. Ramirez-Cuesta, M.F.T. Telling. A combined neutron scattering and simulation study on bioprotectant systems. *Chem. Phys.* **317**, 258, (2005).
- <sup>63</sup> C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, P. Migliardo, E. Tettamanti. On the bioprotective effectiveness of trehalose: ultrasonic technique, Raman scattering and NMR investigations. *J. Molecular Structure* **480-481**, 133, (1999).
- <sup>64</sup> C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, P. Migliardo, M.T.F. Telling. Temperature Evolution of the Diffusive Dynamics of Disaccharide Aqueous Solutions by Quasielastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* **108**, 17069, (2004).
- <sup>65</sup> N. Ekdawi-Sever, J.J. de Pablo, E. Feick, E. von Meerwall. Diffusion of Sucrose and  $\alpha,\alpha$ -Trehalose in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. A* **107**, 936, (2003).
- <sup>66</sup> A. Faraone, S. Magazà, R.E. Lechner, S. Longeville, G. Maisano, D. Majolino, P. Migliardo, U. Wanderlingh. Quasielastic neutron scattering from trehalose aqueous solutions. *J. Chem. Phys.* **115** (7), 3281, (2001).
- <sup>67</sup> I. Köper, M.-C. Bellissent, W. Petry. Dynamics from picoseconds to nanoseconds of trehalose in aqueous solutions as seen by quasielastic neutron scattering. *J. Chem. Phys.* **122**, 014514, (2005).
- <sup>68</sup> S. Magazù, R.E. Lechner, S. Longeville, G. Maisano, D. Majolino, P. Migliardo, U. Wanderlingh. Diffusive dynamics in trehalose aqueous solutions by QENS. *Physica B* **276-278**, 475, (2000).

- 
- <sup>69</sup> S. Magazù, P. Migliardo, M.T.F. Telling.  $\alpha,\alpha$ -Trehalose-Water Solutions. VIII. Study of the Diffusive Dynamics of Water by High-Resolution Quasi Elastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* **110**, 1020, (2006).
- <sup>70</sup> S. Magazù, V. Villari, P. Migliardo, G. Maisano, M.T.F. Telling. Diffusive Dynamics of Water in the Presence of Homologous Disaccharides: A Comparative Study by Quasi Elastic Neutron Scattering. IV. *J. Phys. Chem. B* **105**, 1851, (2001).
- <sup>71</sup> D.P. Miller, J.J. de Pablo, H. Corti. Thermophysical Properties of Trehalose and Its Concentrated Aqueous Solutions. *Pharmaceutical Research* **14** (5), 578, (1997).
- <sup>72</sup> C. Branca, S. Magazù, G. Maisano, F. Migliardo, P. Migliardo, G. Romeo.  $\alpha,\alpha$ -Trehalose/Water Solutions. 5. Hydration and Viscosity in Dilute and Semidilute Disaccharide Solutions. *J. Phys. Chem. B* **105**, 10140, (2001).
- <sup>73</sup> N.C. Ekdawi-Sever, P.B. Conrad, J.J. de Pablo. Molecular Simulation of Sucrose Solutions near the Glass Transition Temperature. *J. Phys. Chem. A* **105**, 734, (2001).
- <sup>74</sup> P.B. Conrad, J.J. de Pablo. Computer Simulation of the Cryoprotectant Disaccharide  $\alpha,\alpha$ -Trehalose in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* **103**, 4049, (1999).
- <sup>75</sup> L.J. Smith, D.L. Price, Z. Chowdhuri, J.W. Brady, M.-L. Saboungi. Molecular dynamics of glucose in solution: A quasielastic neutron scattering study. *J. Chem. Phys.* **120** (8), 3527, (2004).
- <sup>76</sup> C. Talon, L.J. Smith, J.W. Brady, B.A. Lewis, J.R.D. Copley, D.L. Price, M.-L. Saboungi. Dynamics of Water Molecules in Glucose Solutions. *J. Phys. Chem. B* **108**, 5120, (2004).
- <sup>77</sup> G.R. Moran, K.R. Jeffrey. A study of the molecular motion in glucose/water mixtures using deuterium nuclear magnetic resonance. *J. Chem. Phys.* **110** (7), 3472, (1999).
- <sup>78</sup> M. Rampp, C. Buttersack, H.-D. Lüdemann.  $c,T$ -Dependence of the viscosity and the self-diffusion coefficients in some aqueous carbohydrate solutions. *Carb. Res.* **328**, 561, (2000).
- <sup>79</sup> M. Feeney, C. Brown, A. Tsai, D. Neumann, P.G. Debenedetti. Incoherent Quasi-elastic Neutron Scattering from Fructose/Water Solutions. *J. Phys. Chem. B* **105**, 7799, (2001).
- <sup>80</sup> K. Sköld, D.L. Price (Eds.) dans *Methods of Experimental Physics Volume 23 – Part A Neutron Scattering*. Chapitre 1: Introduction to Neutron Scattering. Academic Press, (1986).
- <sup>81</sup> G.L. Squires (Eds.) dans *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Chapitre 1: Introduction & Chapitre 2: Nuclear scattering – basic theory, Cambridge University Press, (1978).
- <sup>82</sup> D.L. Price. Inelastic and quasielastic neutron scattering. *Curr. Opinion in Solid State & Material Science* **2**, 477, (1997).
- <sup>83</sup> J.-P. Cotton. Diffraction et spectrométrie des neutrons. *Techniques de l'ingénieur*. **PE 1 095**, (1996).
- <sup>84</sup> A.-J. Dianoux, G. Lander (Eds.) dans *Neutron Data Booklet*. Institut Laue-Langevin, (2002).
- <sup>85</sup> J.R. Copley, J.C. Cook. The Disk Chopper Spectrometer at NIST: a new instrument for quasielastic neutron scattering studies. *Chem. Phys.* **292**, 477, (2003).
- <sup>86</sup> A. Meyer, R.M. Dimeo, P.M. Gehring, D.A. Neumann. The high-flux backscattering spectrometer

---

at the NIST Center for Neutron Research. *Rev. Sci. Instrum.* **74**, 2759, (2003).

<sup>87</sup> La série de programmes DAVE a été utilisée pour déterminer la fonction de diffusion  $S(Q,E)$ . DAVE est téléchargeable gratuitement à l'adresse <http://www.ncnr.nist.gov/dave/>.

<sup>88</sup> M. Bée dans *Quasielastic Neutron Scattering: Principles and applications in Solid State Chemistry, Biology, and Materials Science*. Adam Hilger, Bristol (1998).

<sup>89</sup> A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen von A. Einstein. *Ann. Phys. Leipzig* **17**, 549, (1905).

<sup>90</sup> C.T. Chudley, R.J. Elliott. Neutron Scattering from a Liquid on a Jump Diffusion Model. *Proc. Phys. Soc.* **77**, 353, (1961).

<sup>91</sup> K.S. Singwi, A. Sjölander. Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering. *Phys. Rev.* **119** (3), 863, (1960).

<sup>92</sup> J. Teixeira, M.-C. Bellissent-Funel, S.-H. Chen, A.J. Dianoux. Experimental determination of the nature of diffusive motions of water molecules at low temperature. *Phys. Rev. A* **31** (3), 1913, (1985).

<sup>93</sup> V.F. Sears. Theory of cold neutron scattering by homonuclear diatomic liquids. 2. Hindered rotation. *Can. J. Phys.* **44** (6), 1299, (1966).

<sup>94</sup> J.W. Brady, C. Talon, M.-L. Saboungi. Dynamics of D-glucose-Water Systems by Molecular Dynamics Simulations. Communication interne.

<sup>95</sup> M.A. Adams, W.S. Howells, M.T.F. Telling. The IRIS User Guide, 2nd edition, Rutherford Appleton Laboratory Technical Report (RAL-TR-2001-002, 2001).

<sup>96</sup> M.T.F. Telling, W.S. Howells. GUIDE – IRIS data analysis, ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory (2000), & W. S. Howells, MODES manual, ISIS Facility, Rutherford Appleton Laboratory (2003).

<sup>97</sup> L. Liu, A. Faraone, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, S.-H. Chen. Slow dynamics of supercooled water confined in nanoporous silica materials. *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, S5403, (2004).

<sup>98</sup> M.-C. Bellissent-Funel. Status of experiments probing the dynamics of water in confinement. *Eur. Phys. J. E* **12**, 83, (2003).

<sup>99</sup> A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, P.-C. Shih, J.R.D. Copley, S.-H. Chen. Translational and rotational dynamics of water in mesoporous silica materials: MCM-41-S and MCM-48-S. *J. Chem. Phys.* **119**(7), 3963, (2003).

<sup>100</sup> F. Mansour, R.M. Dimeo, H. Peemoeller. High-resolution inelastic neutron scattering from water in mesoporous silica. *Phys. Rev. E* **66**, 041307, (2002).

<sup>101</sup> C. J. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, (1990).

<sup>102</sup> J. Livage. Sol-Gel Processes. *Current Opinion in Solid State & Materials Science.* **2**, 132, (1997).

<sup>103</sup> C.J. Brinker, G.W. Scherer. Sol → Gel → Glass: I. Gelation and Gel Structure. *J. Non-Cryst. Solids* **70**, 301, (1985).

- 
- <sup>104</sup> R.K. Iler. *The Chemistry of Silica : Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*. Wiley Interscience, (1979).
- <sup>105</sup> J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides. *Progress in Solid State Chemistry* **18 (4)**, 259, (1988).
- <sup>106</sup> A.C. Pierre. *Introduction aux Procédés Sol-Gel*. Editions Septima, Paris, (1992).
- <sup>107</sup> J. Philippou, L. Kocon. Elaboration des gels et des aérogels. *Techniques de l'ingénieur*. **J2**, 230, (2004).
- <sup>108</sup> P. Audebert, F. Miomandre. Procédé sol-gel de polymérisation. **AM 3**, 048, (2005).
- <sup>109</sup> I. Jaymes, A. Douy, D. Massiot. Synthesis of a Mullite Precursor from Aluminium Nitrate and Tetraethoxysilane via Aqueous Homogeneous Precipitation: An <sup>27</sup>Al and <sup>29</sup>Si Liquid- and Solid-State NMR Spectroscopic Study. *J. Am. Ceram. Soc.* **78 (10)**, 2648, (1995).
- <sup>110</sup> G. Lelong, D.L. Price, A. Douy, S. Kline, J.W. Brady, M.-L. Saboungi. Molecular dynamics of confined glucose solutions. *J. Chem. Phys.* **122**, 164504, (2005).
- <sup>111</sup> M. Kačuráková, M. Mathlouthi. FTIR and laser-Raman spectra of oligosaccharides in water : characterization of the glycosidic bond. *Carbohydrate Research* **284**, 145, (1996).
- <sup>112</sup> M. Mathlouthi, C. Luu, A.M. Meffroy-Biget, D.V. Luu. Laser-Raman Study of Solute-Solvent Interactions in Aqueous Solutions of D-Fructose, D-glucose and Sucrose. *Carbohydrate Research* **81**, 213, (1980).
- <sup>113</sup> M. Mathlouthi, D.V. Luu. Laser-Raman Spectra of D-glucose and sucrose in Aqueous Solution. *Carbohydrate Research* **81**, 203, (1980).
- <sup>114</sup> G.E. Walrafen. Raman Spectral Studies of Water Structure. *J. Chem. Phys.* **40 (11)**, 3249, (1964).
- <sup>115</sup> R.L. Frost, J. Kristof, L. Rintoul, J.T. Kloprogge. Raman spectroscopy of urea-intercalated kaolinites at 77K. *Spectrochimica Acta Part A* **56**, 1681, (2000).
- <sup>116</sup> C.G. Windsor. An Introduction to Small-Angle Neutron Scattering. *J. Appl. Cryst.* **21**, 582, (1988).
- <sup>117</sup> S.-H. Chen, T.-S. Lang dans *Methods of Experimental Physics Volume 23 – Part B Neutron Scattering*. Chapitre 16: Colloidal Solutions. Academic Press, (1986).
- <sup>118</sup> J.S. Higgins, H.C. Benoit dans *Polymers and Neutron Scattering*. Chapitre 4: Theoretical Basis of Scattering et Chapitre 6: Form Factors. Clarendon Press – Oxford, (1994).
- <sup>119</sup> P. Lidnen, T. Zemb dans *Neutron, X-ray and Light Scattering*. North-Holland, (1991).
- <sup>120</sup> C.J. Glinka, J. Barker, B. Hammouda, S. Krueger, J. Moyer, W. Orts. The 30 m Small-Angle Neutron Scattering Instruments at the National Institute of Standards and Technology. *J. Appl. Cryst.* **31 (3)**, 430, (1998).
- <sup>121</sup> T. Freltoft, J.K. Kjems, S.K. Sinha. Power-law correlations and finite-size effects in silica particle-aggregates studied by small-angle neutron scattering. *Phys. Rev. B* **33 (1)**, 269, (1986).
- <sup>122</sup> J. Teixeira. Small-angle scattering by fractals systems. *J. Appl. Crystallogr.* **21**, 781, (1988).
- <sup>123</sup> D.W. Schaefer, K.D. Keefer dans *Better Ceramics Through Chemistry*. C.J. Brinker (Eds), D.E.



---

Clark (Eds), D.R. Ulrich (Eds) . Elsevier North-Holland, New-York, (1984).

<sup>124</sup> F. Ricoul, M. Dubois, T. Zemb. Adsorption Study on DDAB Bilayers Using Contrast Variation with SANS. *J. Phys. II France* **7**, 69, (1997).

<sup>125</sup> B. Demé, T. Zemb. Measurement of sugar depletion from uncharged lamellar phases by SANS contrast variation. *J. Appl. Cryst.* **33**, 569, (2000).

<sup>126</sup> B. Demé, M. Dubois, T. Zemb, B. Cabane. Effect of Carbohydrates on the Swelling of a Lyotropic Lamellar Phase. **100**, 3828, (1996).

<sup>127</sup> D. Lairez, J. Pelta. Diffusion de neutrons aux petits angles : application à l'étude des macromolécules biologiques en solution. *J. Phys. IV France* **1**, 1, (2004).

<sup>128</sup> J.P. Cotton. Variations on contrast in SANS: determination of self and distinct correlations functions. *Advances in Colloid and Interface Science* **69**, 1, (1996).

<sup>129</sup> C.J. Glinka, J. Barker, B. Hammouda, S. Krueger, J. Moyer, W. Orts. The 30 m Small-Angle Neutron Scattering Instruments at the National Institute of Standards and Technology. *J. Appl. Cryst.* **31 (3)**, 430, (1998).

<sup>130</sup> U. Keiderling. A. Wiedenmann. New SANS Instrument at the BER II Reactor in Berlin, Germany. *Physica B* **213-214**, 895, (1995).

<sup>131</sup> Le logiciel BerSANS peut être téléchargé sur le site du BENSAC à l'adresse suivante : [http://www.hmi.de/bensac/instrumentation/instrumente/v4/v4\\_en.htm](http://www.hmi.de/bensac/instrumentation/instrumente/v4/v4_en.htm)

<sup>132</sup> S.B. Engelsen, C. Monteiro, C. Hervé de Penhoat, S. Pérez. The diluted aqueous solvation of carbohydrates as inferred from molecular dynamics simulations and NMR spectroscopy. *Biophys. J.* **93**, 103, (2001).

<sup>133</sup> A. Lerbret, J.W. Brady. Simulations de dynamique moléculaire du tréhalose dans des gels de silice. Communication Interne.

<sup>134</sup> T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Mesoporous Materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **63**, 988, (1990).

<sup>135</sup> S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda. Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Materials From a Layered Polysilicate. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680, (1993).

<sup>136</sup> C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck. Ordered Mesoporous Molecular Sieves synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature.* **359**, 710, (1992).

<sup>137</sup> J. S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olsen, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 10835, (1992).

<sup>138</sup> J.S. Beck. US Patent 5,057,296, (1991).

<sup>139</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli. US Patent 5,102,643, (1992).

<sup>140</sup> C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli. US Patent 5,102,643, (1992).

- 
- <sup>141</sup> V. Chiola, J.E. Ritsko, C.D. Vanderpool. US Patent 3 556 725, (1971).
- <sup>142</sup> F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre. A 28-year-old synthesis of micelle-templated mesoporous silica. *Microporous Materials* **10**, 283, (1997).
- <sup>143</sup> D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Å Pores. *Science*. **279**, 548, (1998).
- <sup>144</sup> Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P.M. Petroff, F. Schüth, G.D. Stucky. Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature*. **368**, 317, (1994).
- <sup>145</sup> P. Feng, X. Bu, G.D. Stucky, D.J. Pine. Monolithic Mesoporous Silica Templated by Microemulsion Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 994, (2000).
- <sup>146</sup> C.Y. Chen, S.Q. Xiao, M.E. Davis. Studies on Ordered Mesoporous Materials III. Comparison of MCM-41 to Mesoporous Materials Derived from Kanemite. *Microp. Mater.* **4**, 1, (1995).
- <sup>147</sup> C.S. Cundy, P.A. Cox. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chem. Rev.* **103**, 663, (2003).
- <sup>148</sup> T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant. Mesoporous templated silicates: an overview of their synthesis, catalytic activation and evaluation of the stability. *Advances in Colloid and Interface Science* **103**, 121, (2003).
- <sup>149</sup> P. Selvam, S.K. Bhatia, C.G. Sonwane. Recent Advances in Processing and Characterization of Periodic Mesoporous MCM-41 Silicate molecular Sieves. *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 3237, (2001).
- <sup>150</sup> G.J. de A.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patanin. Chemical Strategies to Design Textured Materials: from Microporous and Mesoporous Oxides to Nanonetworks and Hierarchical Structures. *Chem. Rev.* **102**, 4093, (2002).
- <sup>151</sup> D. Myers dans *Surfactant Science and Technology*, VCH, New York, (1992).
- <sup>152</sup> J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong. Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* **38**, 56, (1999).
- <sup>153</sup> X.S. Zhao, G.Q.M. Lu, G.J. Miller. Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.* **35**, 2075, (1996).
- <sup>154</sup> V. Meynen. *Synthesis and characterization of a new generation of materials with bimodal porosity*. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences, Université d'Anvers, 2006.
- <sup>155</sup> N.K. Raman, M.T. Anderson, C.J. Brinker. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.* **8**, 1682, (1996).
- <sup>156</sup> I. Soten, G.A.Ozin. *Supramolecular Organization and Materials Design*. W. Jones, C.N.R. Rao, eds., Cambridge University Press: Cambridge, UK, p. 34, (2002).
- <sup>157</sup> S. Han, W. Hou, J. Xu, Z. Li. Synthesis of hollow spherical silica with MCM-41 mesoporous structure. *Colloid Polym. Sci.* **282 (11)**, 1286, (2004).

- 
- <sup>158</sup> Y. Zhu, J. Shi, H. Chen, W. Shen, X. Dong. A facile method to synthesize novel hollow mesoporous silica spheres and advanced storage property. *Microporous Mesoporous Mater.* **84**, 218, (2005).
- <sup>159</sup> E. Van Bavel, P. Cool, K. Aerts, E.F. Vansant. Morphology variations of Plugged Hexagonal Templated Silica. *J. Porous. Mater.* **12**, 65–69, (2005).
- <sup>160</sup> D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky. Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **12**, 275, (2000).
- <sup>161</sup> S. Huh, J.W. Wiench, J.-C. Yoo, M. Pruski, V. S.-Y. Lin. Organic Functionalization and Morphology Control of Mesoporous Silicas via a Co-Condensation Synthesis Method. *Chem. Mater.* **15**, 4247, (2003).
- <sup>162</sup> S. Bhattacharyya, G. Lelong, M.-L. Saboungi. Recent progress in the synthesis and selected applications of MCM-41 : a short review. *Journal of Experimental Nanoscience* **1** (3), 375, (2006).
- <sup>163</sup> W. Stöber, A. Funk, E. Bohn. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. *Journal of Colloid and Interface Science.* **26** (1), 62 (1968).
- <sup>164</sup> M. Grün, I. Lauer, K.K. Unger. The synthesis of micrometer- and submicrometer-size spheres of ordered mesoporous oxide MCM-41. *Adv. Mater.* **9** (3), 254, (1997).
- <sup>165</sup> M. Kruk, M. Jaroniec. Accurate Method for Calculating Mesopore Size Distributions from Argon Adsorption Data at 87 K Developed Using Model MCM-41 Materials. *Chem. Mater.* **12**, 222, (2000).
- <sup>166</sup> C.-Y. Mou, H.-P. Lin. Control of morphology in synthesizing mesoporous silica. *Pure Appl. Chem.* **72**, 137, (2000).
- <sup>167</sup> K.K. Unger, D. Kumar, M. Grün, G. Büchel, S. Lüdtkke, T. Adam, K. Schumacher, S.J. Renker. Synthesis of spherical porous silicas in the micron and submicron size range: challenges and opportunities for miniaturized high-resolution chromatographic and electrokinetic separations. *Journal of Chromatography A.* **892** (1-2), 47, (2000).
- <sup>168</sup> R.I. Nooney, D. Thirunavukkarasu, Y. Chen, R. Josephs, A.E. Ostafin. Synthesis of Nanoscale Mesoporous Silica Spheres with Controlled Particle Size. *Chem. Mater.* **14**, 4721, (2002).
- <sup>169</sup> Y. Ma, L. Qi, J. Ma, Y. Wu, O. Liu, H. Cheng. Large-pore mesoporous silica spheres: synthesis and application in HPLC. *Colloids and Surfaces A.* **229** (1-3), 1, (2003).
- <sup>170</sup> K. Yano, Y.J. Fukushima. Particle size control of mono-dispersed super-microporous silica spheres. *J. Mater. Chem.* **13** (10), 2577, (2003).
- <sup>171</sup> H. Yang, G. Vovk, N. Coombs, I. Sokolov, G.A. Ozin. Synthesis of mesoporous silica spheres under quiescent aqueous acidic conditions. *J. Mater. Chem.* **8** (3), 743, (1998).
- <sup>172</sup> Q. Huo, J. Feng, F. Schüth, G.D. Stucky. Preparation of Hard Mesoporous Silica Spheres. *Chem. Mater.* **9**, 14, (1997).
- <sup>173</sup> Y. Miyake, T. Kato. The formation process of spherical mesoporous silica with reverse nanostructure of MCM-41 in a two-phase system. *J. Chem. Eng. Japan*, **38** (1), 60, (2005).

- 
- <sup>174</sup> S. Liu, P. Cool, O. Collart, P. Van Der Voort, E.F. Vansant, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, M. Jiang. The influence of the alcohol concentration on the structural ordering of mesoporous silica: Cosurfactant versus cosolvent. *J. Phys. Chem. B* **107**, 10405, (2003).
- <sup>175</sup> G. Van Tendeloo, O.I. Lebedev, O. Collart, P. Cool and E.F. Vansant. Structure of nanoscale mesoporous silica spheres? *J. Phys. Condens. Matter*. **15**, S3037, (2003).
- <sup>176</sup> O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, O. Collart, P. Cool, E.F. Vansant. Structure and microstructure of nanoscale mesoporous silica spheres. *Solid State Sciences*. **6**, 489, (2004).
- <sup>177</sup> N. Israelachivi, D.J. Mitchell, B.W. Niham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **72(2)**, 1525, (1976).
- <sup>178</sup> Q. Huo, D.I. Margolese, G.D. Stucky. Surfactant Control of Phases in the Synthesis of Mesoporous Silica-Based Materials. *Chem. Mater.* **8**, 1147, (1996).
- <sup>179</sup> Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T.L. Ward, T. Rieker, C.J. Brinker. Aerosol-assisted self-assembly of mesostructured spherical nanoparticles. *Nature* **398**, 223, (1999).
- <sup>180</sup> B. Alonso, C. Clinard, D. Durand, E. Vérona, D. Massiot. New routes to mesoporous silica-based spheres with functionalised surfaces. *Chem. Commun.* **13**, 1746, (2005).
- <sup>181</sup> N. Baccile, D. Grosso, C. Sanchez. Aerosol generated mesoporous silica particles. *J. Mater. Chem.* **13**, 3011, (2003).
- <sup>182</sup> M.T. Bore, S.B. Rathod, T.L. Ward, A.K. Datye. Hexagonal Mesostructure in Powders Produced by Evaporation-Induced Self-Assembly of Aerosols from Aqueous Tetraethoxysilane Solutions. *Langmuir* **19**, 256, (2003).
- <sup>183</sup> B. Alonso, A. Douy, E. Véron, J. Perez, M.-N. Rager, D. Massiot. Morphological and textural control of spray-dried mesoporous silica-based spheres. *J. Mater. Chem.* **14**, 1, (2004).
- <sup>184</sup> Y. Lu, R. Ganguli, C.A. Drewien, M.T. Anderson, C.J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M.H. Huang, J.I. Zink. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating. *Nature* **389**, 364, (1997).
- <sup>185</sup> C.J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan. Evaporation-Induced Self-Assembly: Nanostructures Made Easy. *Adv. Mater.* **11**, 579, (1999).
- <sup>186</sup> B. Alonso, A. Douy, E. Véron, J. Perez, M.-N. Rager, D. Massiot. Morphological and textural control of spray-dried mesoporous silica-based spheres. *J. Mater. Chem.* **14**, 1, (2004).
- <sup>187</sup> S. Förster, A. Timmann, M. Konrad, C. Schellbach, A. Meyer, S.S. Funari, P. Mulvaney, R. Knott. Scattering Curves of Ordered Mesoscopic Materials. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1347, (2005).
- <sup>188</sup> K.J. Edler, P.A. Reynolds, J.W. White. Small-Angle Neutron Scattering Studies on the Mesoporous Molecular Sieve MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3676, (1998).
- <sup>189</sup> J.D.F. Ramsay. Surface and pore structure characterisation by neutron scattering techniques. *Advances In Colloids and Interface Science* **76-77**, 13, (1998).
- <sup>190</sup> Q. Cai, W.-Y. Lin, F.-S. Xiao, W.-Q. Pang, X.-H. Chen, B.-S. Zou. The preparation of highly

- 
- ordered MCM-41 with extremely low surfactant concentration. *Microp. Mesop. Mat.* **32**, 1, (1999).
- <sup>191</sup> K.J. Edler, P.A. Reynolds, J.W. White. Small-Angle Neutron Scattering Studies on the Mesoporous Molecular Sieves MCM-41. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3676, (1998).
- <sup>192</sup> Les facteurs de formes utilisés ici ont été calculés à partir des macros mises à la disposition par le NCNR sur le site : [http://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/data/available\\_SANS.html](http://www.ncnr.nist.gov/programs/sans/data/available_SANS.html)
- <sup>193</sup> S. Brunauer, S. Deming, L. Deming, E. Teller. On a theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1723, (1940).
- <sup>194</sup> IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. *Pure Appl. Chem.* **87**, 603, (1957).
- <sup>195</sup> C.G. Sonwane, S.K. Bhatia. Structural Characterization of MCM-41 over a Wide Range of Length Scales. *Langmuir* **15**, 2809, (1999).
- <sup>196</sup> U. Ciesla, F. Schüth. Ordered Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **27**, 131, (1999).
- <sup>197</sup> N. Floquet, J. Coulomb, N. Dufau, G. Andre, R. Kahn. Confined Water in Mesoporous MCM-41 and Nanoporous AlPO<sub>4</sub>-5: Structure and Dynamics. *Adsorption* **11**, 139, (2005).
- <sup>198</sup> G.T. Gao, X.C. Zeng, H. Tanaka. The melting temperature of proton-disordered hexagonal ice : A computer simulation of 4-site transferable intermolecular potential model of water. *J. Chem. Phys.* **112** (19), 8534, (2000).
- <sup>199</sup> A. Schreiber, I. Ketelsen, G.H. Findenegg. Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1185, (2001).
- <sup>200</sup> A. Firouzi, D. Kumar, L.M. Bull, T. Besier, P. Sieger, Q. Huo, S.A. Walker, J.A. Zasadzinski, C. Glinka, J. Nicol, D. Margolese, G.D. Stucky, B.F. Chmelka, Cooperative organization of inorganic-surfactant and biomimetic assemblies. *Science* **267**, 1138, (1995).
- <sup>201</sup> Q. Cai, Z.-S. Luo, W.Q. Pang, Y.-W. Fan, X.-H. Chen, F.-Z. Cui. Dilute Solutions Routes to Various Controllable Morphologies of MCM-41 Silica with a Basic Medium. *Chem. Mater.* **13**, 258, (2001).
- <sup>202</sup> G. Büchel, K.K. Unger, A. Matsumoto, K. Tsutsumi. A Novel Pathway for Synthesis of Submicrometer-Size Solid Core/Mesoporous Shell Silica Spheres. *Adv. Mater.* **10** (13), 1036, (1998).
- <sup>203</sup> S. Mitra, R. Mukhopadhyay, I. Tsukushi, S. Ikeda. Dynamics of water in confined space (porous alumina): QENS study. *J. Phys.: Condens. Matter.* **13**, 8455, (2001).
- <sup>204</sup> M.-C. Bellissent-Funel, S.H. Chen, J.-M. Zanotti. Single-particle dynamics of water molecules in confined space. *Phys. Rev. B* **51** (5), 4558, (1995).
- <sup>205</sup> J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevicius, G. Völkel, W. Böhlmann, V. Umamaheswari, M. Hartmann, A. Pöpl. Broadband dielectric spectroscopy of water confined in MCM-41 molecular sieve materials – low-temperature freezing phenomena. *J. Phys.: Condens. Matter.* **17**, 2843, (2005).
- <sup>206</sup> B. Grünberg, T. Emmler, E. Gedat, I. Shenderovitch; G.H. Findenegg, H.-H. Limbach, G. Buntkowsky. Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15

---

Studied by <sup>1</sup>H Solid-State NMR. *Chem. Eur. J.* **10**, 5689, (2004).

<sup>207</sup> S. Takahara, S. Kittaka, T. Mori, Y. Kuroda, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel. Neutron Scattering Study of Water Molecules Confined in MCM-41. *Adsorption* **11**, 479, (2005).

<sup>208</sup> K. Morishige, K. Kawano. Freezing and melting of water in a single cylindrical pore : The pore-size dependence of freezing and melting behavior. *J. Chem. Phys.* **110 (10)**, 4867, (1999).

<sup>209</sup> D'après le site de sigma-Aldrich à l'adresse suivante :

<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/364312>

<sup>210</sup> T. Chen, A. Fowler, M. Toner. Literature Review: Supplemented Phase Diagram of the Trehalose-Water Binary Mixture. *Cryobiology*, **40**, 277, (2000).

<sup>211</sup> E.R. Caffarena, J.R. Grigera. Glass transition in aqueous solutions of glucose. Molecular dynamics simulation. *Carbohydrate Research* **300**, 51, (1997).

<sup>212</sup> D.J. Bicout, G. Zaccai. Protein Flexibility from the Dynamical Transition : A force Constant Analysis. *Biophys. J.* **80**, 1115, (2001).

<sup>213</sup> S. Magazu, F. Migliardo, C. Mondelli, G. Romeo. Temperature dependence of mean square displacement by IN13: a comparison between trehalose and sucrose water mixtures. *Chem. Phys.* **292**, 247, (2003).

<sup>214</sup> Laboratoire Léon Brillouin. Brochure du laboratoire. (1999)



## ETUDE STRUCTURALE ET DYNAMIQUE DE SOLUTIONS DE SUCRE CONFINÉES

Bien que le rôle actif des sucres soit connu dans la stabilisation des membranes cellulaires lors de fortes déshydratations, il s'avère que les processus à l'origine de cette protection ne sont pas encore bien compris. Néanmoins, la très grande affinité de l'eau pour le sucre, comme en témoigne la formation de très nombreuses liaisons hydrogène, est semble-t-il responsable en partie de cette propriété exceptionnelle. L'étude expérimentale de la dynamique des molécules de sucre et d'eau permettra ainsi de quantifier l'importance de ces interactions.

Dans ce travail, nous nous sommes principalement intéressés à des solutions de mono- et disaccharides (glucose, fructose et tréhalose). La diffusion quasi-élastique des neutrons a permis de mesurer, à l'échelle de la picoseconde, la dynamique de l'eau et du sucre en solution et sous confinement dans des matériaux poreux présentant un mimétisme d'échelle avec le vivant. Les deux matrices sélectionnées, c'est-à-dire un gel de silice aqueux et des nanosphères de silice mésoporeuse de type MCM-41, qui présentent des diamètres de pores de 18 et 3 nm respectivement, ont été caractérisées grâce à un large panel de techniques expérimentales (SANS, MET, MEB, Spectroscopie Raman, BET, DRX). L'effet du confinement sur la dynamique et sur les transitions de phase solide-liquide a ainsi pu être exploré, ainsi que l'effet protecteur des sucres grâce à une étude de déshydratation *in-situ* suivie par diffusion des neutrons aux petits angles.

**MOTS-CLES : Sucres, mono- et disaccharides, solution aqueuse, synthèse, silice, gel, sphères mésoporeuses, MCM-41, confinement, dynamique moléculaire, transition de phase, QENS, SANS.**

---

## STRUCTURAL AND DYNAMICAL STUDY OF CONFINED SUGAR SOLUTIONS

Even though the active role of sugar molecules is well known as stabilizer agent for cell membranes upon dehydration, the responsible process is still unidentified. Nevertheless, the great affinity existing between sugar and water molecules – evidenced by the important number of hydrogen bondings between these two species – seems to be the main agent at the origin of this exceptional property. An experimental study of sugar and water molecules should allow to determine accurately the interactions causing this remarkable resistance.

In this work, we focused on solutions of mono- and disaccharides (glucose, fructose and trehalose). The quasi-elastic neutron scattering is an appropriate tool to probe, at the picosecond timescale, the dynamics of water and sugar in solution and under confinement in porous materials presenting a scale mimicking the living world. Two matrices have been chosen : silica gel and mesoporous silica spheres presenting pores of 18 and 3 nm respectively. Both have been characterized with a large set of experiments (SANS, SEM, TEM, Raman Spectroscopy, BET, XRD). The effect of the confinement on the dynamics and solid-liquid transitions have been explored, thus an *in-situ* dehydration study monitored by small-angle neutron scattering allowed us to better understand the bioprotective effect of these sugars.

**KEYWORDS : Sugars, mono- and disaccharides, aqueous solution, synthesis, silica, gel, mesoporous spheres, MCM-41, confinement, molecular dynamics, phase transition, QENS, SANS.**

---

**DISCIPLINE : Physique, mention Physique et Physico-chimie de la matière et des matériaux**

**LABORATOIRE : Centre de Recherche sur la Matière Divisée**

1b, Rue de la Férollerie  
45071 Orléans Cedex 2  
France