HAL
open science

Études structurales et vibrationnelle des liaisons hydrogène en solution aqueuse supercritique

Cécile da Silva

To cite this version:

Cécile da Silva. Études structurales et vibrationnelle des liaisons hydrogène en solution aqueuse supercritique. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. NNT : . tel-00394181

HAL Id: tel-00394181

https://theses.hal.science/tel-00394181

Submitted on 10 Jun 2009

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.

Université Joseph Fourier de Grenoble
École Doctorale de Physique

Doctorat
Spécialité Physique

Études structurales et vibrationnelle des liaisons hydrogène en solution aqueuse supercritique

Cécile Da Silva

Thèse soutenue publiquement le 28 novembre 2008

Jury :

Prof. Françoise Hippert	Présidente
Prof. Philippe Bopp	Rapporteur
D^{r}. Jean Dubessy	Rapporteur
D^{r}. Marco Saitta	Examinateur
D^{r}. Olivier Vidal	Examinateur
D^{r}. Jean-Louis Hazemann	Directeur de thèse

Préparée à l'Institut Néel – Département MCMF

Ce travail de recherche a été réalisé au sein du département « Matière Condensée, Matériaux et Fonctions » de l'institut Néel (CNRS), je remercie son directeur, Benoît Boulanger, pour m'y avoir accueillie.

Cette thèse s'est déroulée sous la direction de Jean-Louis Hazemann. Je tiens à le remercier pour de multiples raisons. D'abord, m'avoir donné envie de faire de la physique, de serrer des boulons, mais aussi de comprendre vraiment les phénomènes que j'observais. Merci également pour son enthousiasme, son soutien, sa motivation. Merci pour les discussions acharnées, où il devait me convaincre que j'avais tort avant que je n'accepte ses idées ! Merci de m'avoir forcée à aller au fond des choses, et merci d'avoir eu confiance en moi.

Sans Olivier Proux et Denis Testemale, qui ont été constamment à mes côtés, cette thèse n'aurait pas été la même. Je ne pourrai jamais assez remercier Olivier pour la disponibilité dont il a fait preuve pendant la fin de ma thèse, pour sa gentillesse, sa précision scientifique, et son aide offerte sans rien demander en échange (et peut-être aussi pour sa biblio et ses analyses psychologiques !). Merci à Denis pour sa patience, la rigueur avec laquelle il a corrigé mes élucubrations scientifiques, ses remarques pertinentes sur mon travail, son habileté à changer des fenêtres tard dans la nuit, et enfin merci pour ses choix musicaux pendant les manips (!) et son humeur tôt le matin...

Ce travail a été rendu possible grâce à différentes collaborations. Merci à Jean Dubessy et Thérèse Lhomme, du « Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Énergétiques » qui m'ont permis de mesurer de splendides spectres Raman. Merci à Jean pour sa gentillesse, sa disponibilité, sa précision dans le travail, sa culture scientifique, son enthousiasme ! Merci également pour avoir accepté de rapporter cette thèse de manière très rigoureuse. Ses conseils ont énormément amélioré ce manuscrit. Merci à Thérèse pour sa patience quand nous arrivions les bras chargés de matériels mais qu'il nous manquait un raccord de plomberie !

Je tiens également à remercier Marco Saitta et Bernard Capelle de l'« Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés » pour m'avoir accueillie dans leur laboratoire pendant l'été 2007. Je regrette de n'avoir pas pu inclure le travail de notre collaboration, et j'espère qu'un prochain article nous réunira. Merci également à Marco pour avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie également les autres membres de mon jury : merci à Philippe Bopp, pour d'avoir rapporté cette thèse, pour ses remarques précises, et ses conseils avisés, à Olivier Vidal et enfin Françoise Hippert, qui a présidé ce jury : merci de m'avoir suivie pendant toute ma scolarité, et de m'avoir toujours écoutée lorsque j'avais besoin de conseils.

Merci également à Cyrille Rochas du « Laboratoire de Spectrométrie Physique », qui fut notre « local contact » pendant les expériences de diffusion X aux petits angles, nous épaulant efficacement malgré la fatigue et le manque de sommeil.

Ce travail n'aurait jamais pu être fait sans l'incroyable équipe technique de notre laboratoire : merci à Eric Lahera, pour sa disponibilité, ses doigts de fée et ses idées technologiques sans pareil, à Alain Prat (pour la place du KB !), à Rémi Bruyère et Céline Goujon pour la conception de la régulation de pression qui m'a permis d'aller dormir (parfois !), merci également à Céline pour son aide sur D2AM lors de la dernière manip, et enfin à Olivier Geaymond, pour ses bonjours matinaux réguliers.

Ces trois ans de thèse m'ont amenée à changer régulièrement de bureau, j'ai rencontré beaucoup de personnes différentes, et toutes m'ont apporté un petit plus. À l'ESRF, j'ai d'abord partagé le bureau de Vivian Nassif et d'Hervé Palancher, c'était mon début de thèse, et ils m'ont tous les deux fait me sentir un peu chez moi, puis celui d'Isabelle Alliot, de William Del Net et de Marie-Ange Diot, c'était la fin de ma thèse, j'étais beaucoup plus stressée, et ils ont été d'une grande patience. Au CNRS, Pierre Bordet, m'a d'abord accueillie au troisième étage (le luxe !), puis j'ai migré dans le « bureau thésard » avec (entre autres) Simon Joly, Pierre Brand, Oana Bunau et Houmed Garad. Un grand merci à tous pour ces quelques mois passés ensemble, pour tous les rires qu'on entendait à travers les parois de nos boîtes, et qui me mettaient de bonne humeur tous les matins. Merci également à Émilie, la « responsable thésards » qui grâce à sa gentillesse et son sens de l'organisation nous a tous réunis bien souvent.

Ma thèse n'aurait pas été la même sans Fabien, François et Camille, qui ont été à mes côtés et ont partagé la grande aventure de la thèse avec moi. Merci à Fabien et François qui vont énormément me manquer et qui ont toujours trouvé le temps de m'écouter, de me raconter leurs déboires, de glander un peu avec moi... ou d'aller boire un verre ! Merci à Camille pour son amitié, de Grenoble à Pialeviales, il n'y a que quelques pas, que nous avons franchi rapidement, et je ne le regrette pas !

Enfin, merci à tous mes proches, bien trop proches pour en parler ici, parents, sœur, famille et amis qui m'ont soutenue tout au long de cette thèse, même s'ils se demandent toujours quel est l'intérêt de faire bouillir de l'eau...

Sommaire

Remerciements **3**

Introduction **11**

1 Solutions aqueuses supercritiques **15**
1.1 Introduction 15
1.2 Point de vue moléculaire sur l'eau à température et pression ambiante 17
1.2.1 Molécule d'eau isolée 17
1.2.2 Molécule d'eau dans le liquide : apparition des liaisons hydrogène 18
1.2.3 Influence sur la valeur de la permittivité diélectrique . . . 20
1.3 Propriétés de solvatation à température ambiante 21
1.4 Évolution avec la température de la liaison hydrogène 23
1.4.1 Évolution de la liaison hydrogène – Échelle microscopique ou moléculaire 24
1.4.2 Apparition des fluctuations de densité – Échelle mésoscopique 26
1.4.3 Conséquences de la température sur les paramètres macroscopiques et la solvatation ionique 28
1.4.4 Cas particulier de l'Ordre local autour des atomes d'oxygène 30
1.5 Présentation et organisation du manuscrit 30

2 Cellule expérimentale **33**
2.1 Introduction 33
2.2 Généralités sur les systèmes de mesure *in situ* existants 34
2.2.1 Les cellules dites « enclumes diamant » 34
2.2.2 Les presses de type « Paris-Edimbourg » 35
2.3 Conception générale de l'autoclave Haute–Température Haute–pression 35
2.3.1 La circulation d'eau 36
2.3.2 La régulation en pression 36
2.3.3 Les fenêtres de l'autoclave 38
2.3.4 Connections utilisées 38

2.3.5 Le contrôle de la température 39
2.3.6 Les thermocouples 41
2.3.7 La cellule interne 41
2.3.8 Choix des matériaux pour les fenêtres et les cellules internes 42
2.4 Cas de l'absorption X 45
2.5 Cas de la diffusion X aux petits angles 48
2.6 Cas du Raman optique 49
2.7 Cas du Raman inélastique X 51
2.8 Conclusion 52

3 Étude de l'eau et de l'eau deutérée (et leurs mélanges) dans le domaine supercritique par spectroscopie Raman optique 55
3.1 Introduction 55
3.2 Principes de la spectroscopie Raman 56
3.2.1 Modèle classique de spectroscopie vibrationnelle 58
3.2.2 Modèle semi-quantique de spectroscopie vibrationnelle . . 61
3.2.3 Unités utilisées en spectroscopie Raman 61
3.3 Spectre Raman de l'eau - étude bibliographique 62
3.3.1 Modes de vibration de la molécule isolée 62
3.3.2 Spectre Raman de l'eau liquide 63
3.3.3 Spectre Raman de l'eau - Évolution en température . . . 68
3.3.4 Spectre Raman de l'eau / eau deutérée - Effet de mélange 69
3.4 Acquisition et exploitation des données expérimentales 70
3.4.1 Développement technique de la cellule interne et mode d'acquisition 70
3.4.2 Montage optique expérimental 71
3.4.3 Exploitation des données expérimentales 72
3.4.4 Incertitude sur la température - Choix de la représentation graphique 76
3.5 Effet de la pression appliquée sur le signal de l'eau et de l'eau deutérée 77
3.5.1 Description qualitative du signal Raman de l'eau 78
3.5.2 Évolution quantitative des paramètres caractéristiques du signal Raman de l'eau 79
3.5.3 Comparaison avec le cas de l'eau deutérée 82
3.5.4 Discussion de l'effet de la pression 85
3.6 Étude des mélanges d'eau et d'eau deutérée 87
3.6.1 Description qualitative des spectres 87
3.6.2 Évolution des paramètres du signal avec la température - Oscillateurs OH 90
3.6.3 Évolution des paramètres du signal avec la température - Oscillateurs OD 93
3.6.4 Discussion de l'effet de la concentration 96
3.7 Conclusion 98

4 Influence d'ions monovalents sur les fluctuations de densité de l'eau supercritique par diffusion X aux petits angles 101
4.1 Introduction . . . 101
4.2 Éléments théoriques de la diffusion X aux petits angles appliqués à l'analyse des fluctuations de densité . . . 102
4.2.1 Définitions des paramètres thermodynamiques . . . 103
4.2.2 Mesure de la fonction de corrélation de paire . . . 104
4.2.3 Formalisme et approximation d'Ornstein-Zernike . . . 107
4.3 La ligne CRG-D2AM à l'ESRF . . . 108
4.4 Les différentes expériences menées . . . 109
4.5 Présentation du traitement des intensités, cas de l'eau à 300 bar, de la température ambiante au domaine supercritique . . . 109
4.5.1 Présentation des images obtenues . . . 110
4.5.2 Normalisation des intensités . . . 111
4.5.3 Obtention de l'intensité diffusée par l'échantillon . . . 112
4.5.4 Choix du domaine de validité de l'approximation d'Ornstein-Zernike . . . 113
4.5.5 Normalisation du facteur de structure . . . 116
4.5.6 Estimation de la barre d'erreur de ξ et de $S(0)$ . . . 117
4.6 Comparaison des évolutions avec la température de la longueur de corrélation et du facteur de structure en fonction du cation choisi, de la concentration et de la pression . . . 120
4.6.1 Présentation des différents types de graphiques . . . 120
4.6.2 Évolution de la densité . . . 120
4.6.3 Cas des solutions aqueuses à 300 et 350 bar pour une concentration fixée à 0,33 mol/ℓ en Li-, Rb- ou CsBr. . . . 122
4.6.4 Effet de la concentration sur les solutions aqueuses à 300 bar. 127
4.6.5 Cas des solutions aqueuses à 240 bar, 0,33 mol/ℓ . . . 129
4.7 Discussion . . . 132
4.7.1 Déplacement du point critique . . . 132
4.7.2 Maximum de la longueur de corrélation et du facteur de structure en fonction de la pression - Cas de l'eau pure . . . 135
4.7.3 Maximum des fluctuations de densité en fonction de la pression - Comparaison des différentes solutions . . . 137
4.8 Conclusion . . . 140

5 Influence de différents solvants sur les propriétés de solvatation du bromure de zinc par spectroscopie d'absorption X 143
5.1 Introduction . . . 143
5.2 Étude et comparaison des différents solvants . . . 144
5.2.1 Propriétés de solvatation de l'eau . . . 144
5.2.2 Le méthanol . . . 146
5.2.3 L'acétate d'éthyle . . . 148
5.2.4 Expériences menées et comparaisons attendues . . . 150
5.3 Éléments théoriques et expérimentaux liés à la spectroscopie d'absorption X . . . 150

5.3.1 Processus mis en jeu 150
5.3.2 Modes de détection 154
5.3.3 Formalisme de l'EXAFS 155
5.3.4 Paramètres accessibles par l'EXAFS 158
5.4 Conditions expérimentales 160
5.4.1 La ligne CRG-FAME à l'ESRF 160
5.4.2 Calibration de la température 161
5.5 Présentation du traitement des spectres 163
5.5.1 Programmes utilisés 163
5.5.2 Extraction des oscillations EXAFS 163
5.5.3 Simulation EXAFS à l'aide de SEDEM 165
5.6 Évolution de la structure locale autour du zinc et du brome dans $ZnBr_2$ pour les différents solvants 167
5.6.1 Comparaison qualitative des oscillations EXAFS de $ZnBr_2$ dans les différents solvants 167
5.6.2 Calcul des paramètres de l'EXAFS 170
5.6.3 Cas de l'eau 171
5.6.4 Cas du méthanol 179
5.6.5 Cas de l'acétate d'éthyle 189
5.6.6 Discussion et comparaison des résultats relatifs au bromure de zinc 199
5.7 Comparaison avec la solvatation du bromure de gallium 200
5.7.1 Cas de l'eau : comparaison de l'évolution avec la température 201
5.7.2 Cas du méthanol et de l'acétate d'éthyle : comparaison à température ambiante 202
5.8 Conclusion 205

6 Étude de la diffusion Raman inélastique de rayons X de l'eau 209
6.1 Introduction 209
6.2 Principe du Raman inélastique X 210
6.2.1 Historique et principes physiques 210
6.2.2 Éléments théoriques de la diffusion Raman inélastique . . 211
6.3 Détection par des cristaux analyseurs 213
6.3.1 Historique de la détection par des cristaux analyseurs . . 213
6.3.2 Développement technique des cristaux analyseurs sur le CRG-Fame-BM30b 215
6.4 Premiers résultats 219
6.4.1 Méthode expérimentale 219
6.4.2 Étude du spectre de l'eau obtenu 220
6.5 Conclusion et perspectives de l'étude 222

Conclusion 224

Annexes **228**

A Calcul d'une régression linéaire et des erreurs correspondantes **229**
A.1 Définition des paramètres 229
A.2 Calcul de la régression linéaire 230
A.3 Calcul des erreurs sur A et B 231
A.4 Calcul des erreurs sur ξ et $I(0) = I_0(0) \times S(0)$ liées à la régression linéaire 231
A.5 Calcul des erreurs totales sur ξ et $I(0)$ 232

B Détails des paramètres de l'EXAFS **233**
B.1 Oscillations EXAFS du bromure de zinc dans de l'eau 233
B.2 Paramètres de l'EXAFS du bromure de zinc dans les différents solvants 236

C Article paru dans « Journal of Molecular Liquids » **249**
« X-ray absorption spectroscopy study of solvation and ion-pairing in aqueous gallium bromide solutions at supercritical conditions » . 249

D Logiciels utilisés **263**
D.1 Utilisation de programmes pour l'exploitation de données 263
D.2 Utilisation de logiciels de dessins, traitement de texte, programmation. 263

Bibliographie **264**

Résumés **284**

Dans ce manuscrit, les températures seront exprimées en degrés Celsius et les pressions en bar, avec les conversions (1°C= 1 K$-273,15$) et (1 bar= 10^5 Pascal $= 0,1$ MPa). Nous confondrons les notions de densité et de masse volumique, qui seront exprimées en g/mℓ. Dans les études d'absorption X, et de diffusion X aux petits angles, l'unité de distance utilisée sera l'Angström (1 Å= 10^{-10} m).

Introduction

Malgré l'omniprésence de l'eau dans le vivant et ses fonctions fondamentales dans les processus chimiques ou géochimiques, sa structure dynamique au niveau moléculaire est encore mal connu. Avant de préciser son rôle et ses particularités, citons quelques domaines d'application.

Les biofluides humains sont composés de 90 à 99,5% d'eau, soit entre 65 et 70% pour l'organisme en général. L'eau est un acteur essentiel des interactions spécifiques qui y prennent place, telles quel le repliement fonctionnel des protéines, leur reconnaissance et leur association aux ligands, aux enzymes ou aux antigènes. La phénoménologie de ces réactions fait appel à plusieurs interactions élémentaires qui entrent également en jeu dans l'hydratation, et elles sont distinctes selon la nature ionique, polaire ou non polaire des molécules en contact avec l'eau.

Les réactions géochimiques (hydrothermales, métamorphiques, *etc.*..) dans lesquelles l'eau intervient sont nombreuses : transport des éléments, notamment des métaux, réactivité physico-chimique et thermodynamiques des phases en présence, en particulier les phases en équilibre (liquide et vapeur ou liquide et solide). Ainsi, l'étude des interactions fluides – roches a pour objectif de quantifier et de prédire les changements de compositions chimiques et minéralogiques des phases solides et liquides dans les systèmes naturels.

La chimie des solutions aqueuses (le terme « solutions aqueuses » désigne tous les mélanges d'un soluté et du solvant H_2O) constitue un des grands domaines d'étude de la chimie moderne. Dans ces solutions aqueuses, l'eau influence notamment les réactions intermoléculaires par sa forte valeur de permittivité diélectrique.

Enfin, les applications industrielles de l'eau supercritique se développent, par exemple l'extraction des métaux lourds dans des sols pollués. Ces applications sont liées aux propriétés exceptionnelles de solvatation de l'eau supercritique.

Les particularités de l'eau sont principalement liées à la présence des liaisons hydrogène. Ainsi, une compréhension en profondeur des phénomènes mis en jeux passe par l'analyse ou la caractérisation de cette liaison.

Ce travail de thèse s'est effectué au Département « Matière Condensée, Matériaux et Fonctions » de l'Institut Néel (CNRS, Grenoble), dans l'équipe « Struc-

ture et Propriétés des Matériaux – Conditions Extrêmes ». Les membres de la thématique « Fluides Supercritiques » axent leur travail de recherche sur l'analyse à l'échelle moléculaire de la structure des fluides hydrothermaux. Notre étude s'est consacrée plus précisément aux études structurales et vibrationnelle des solutions aqueuses, des conditions ambiantes aux conditions supercritiques.

Le manuscrit s'organise de la façon suivante :

- Dans le premier chapitre, nous présenterons un état de l'art sur les solutions aqueuses supercritiques, ce qui nous permettra de définir les grandeurs physiques et les interactions qui caractérisent l'eau aux différentes échelles (moléculaire, mésoscopique, ou macroscopique), pour la gamme de température et de pression étudiée (entre 30 et 500°C et 1 et 400 bar).
- Expérimentalement, ce domaine de température et de pression nécessite un équipement adapté, qui sera précisé dans le chapitre 2.
- Dans un premier temps, nous souhaitons observer l'influence de la liaison hydrogène sur l'environnement local des molécules d'eau. Dans le chapitre 3, nous présenterons une étude de l'eau et de l'eau deutérée pures, ainsi que de leurs mélanges dans le domaine supercritique par spectroscopie vibrationnelle (Raman optique), afin de sonder l'évolution des vibrateurs selon la température.
- Les fluides supercritiques sont caractérisés par la présence de fluctuations de densité, qu'il est possible de mesurer par la diffusion X aux petits angles. Dans le cas de l'eau, cette technique nous permettra de déterminer si ces fluctuations de densité contrôlent en partie les liaisons hydrogène. Le chapitre 4 leur sera donc consacré, et l'influence de solutés de tailles différentes (notamment des ions monovalents) sera également étudiée.
- Le fort potentiel de solvatation ionique de l'eau résulte d'une valeur élevée de la permittivité diélectrique, liée à la présence des liaisons hydrogène. En changeant de solvant (par exemple en utilisant du méthanol ou de l'acétate d'éthyle), il est possible de faire le lien entre la solvatation ionique (notamment en termes d'ordre local autour des ions), et les paramètres macroscopiques différents selon les solvants (ici la permittivité diélectrique, à polarité fixée). Une technique de choix pour sonder cet ordre local est la spectroscopie d'absorption X, qui nous permettra d'étudier dans le chapitre 5 le bromure de zinc en solution (*i.e.* un cation divalent), et de comparer sa solvatation au bromure de gallium (*i.e.* un cation trivalent).
- Enfin, ces différentes études pourraient être complétées par des mesures directes de l'ordre local du solvant lui-même. Ces mesures à haute température et haute pression sont réalisables par diffusion Raman inélastique de rayons X au seuil K de l'oxygène. Une étude expérimentale (chapitre 6) montrera la faisabilité de telles expériences sur des lignes de lumière placées sur un aimant de courbure d'un synchrotron.

Le chapitre 6.5 sera consacré à une conclusion, une discussion et enfin une mise en perspectives de ces différentes résultats.

Chapitre 1

Solutions aqueuses supercritiques

1.1 Introduction

Les propriétés des solutions aqueuses supercritiques sont gouvernées par deux paramètres, qu'il est nécessaire de préciser et de confronter : d'une part les spécificités de l'eau en tant que solvant, et d'autre part les propriétés liées aux fluides supercritiques. Nous allons introduire ici la première influence, et développer plus en détail la deuxième.

Les domaines d'application de l'eau sont évidemment nombreux, et vont des sciences de la vie, à la chimie fondamentale, à la géochimie ou encore au génie chimique. Il est donc fondamental de comprendre et de décrire les interactions intra- et intermoléculaires impliquant la molécule H_2O, et en particulier le rôle de la liaison hydrogène, responsable d'un grand nombre de particularités de l'eau. On peut citer par exemple son point d'ébullition et de fusion élevé (à pression et température ambiante) par rapport à la série de molécules correspondant à la colonne VI, H_2S, H_2Se et H_2Te, ou d'autres propriétés macroscopiques, telles qu'une basse compressibilité, et de hautes valeurs de la chaleur spécifique, de la permittivité diélectrique, ou de la viscosité dynamique[1].

Historiquement, les premières techniques expérimentales étaient consacrées à ces paramètres macroscopiques, mais leurs anomalies ne pouvaient s'expliquer uniquement par une approche thermodynamique, puisque cette dernière intègre les propriétés microscopiques. Des efforts concernant des techniques expérimentales « microscopiques » ont dû être faits, notamment à haute température et haute pression, afin de caractériser correctement ce solvant particulier. La suite de ce chapitre est donc consacrée aux connaissances actuelles sur les solutions aqueuses.

[1] Le site internet de M. Chaplin recense ainsi 66 propriétés dites « anormales » de l'eau [1].

	Température critique	Pression critique	Densité critique
eau - H_2O	373,95°C	221 bar	0,32 g/mℓ
dioxyde de carbone - CO_2	30,65°C	73,8 bar	0,47 g/mℓ
méthanol - CH_3OH	239,5°C	81 bar	0,28 g/mℓ
éthanol - C_2H_6O	242,5°C	63 bar	0,28 g/mℓ
acétate d'éthyle - $C_4H_8O_2$	250°C	38,3 bar	0,308 g/mℓ

FIG. 1.1 – Coordonnées du point critique pour quelques fluides purs : température, pression et densité critique [3] et [4].

Propriétés générales des fluides supercritiques Les corps purs peuvent se trouver sous trois phases, c'est-à-dire trois états distincts de la matière : une phase liquide, une phase solide et une phase gazeuse. La courbe de coexistence liquide – gaz s'arrête sur un point « critique ». En le contournant, il est ainsi possible de passer de manière continue du liquide au gaz, c'est-à-dire sans transition de phase. Ce point critique est défini à l'aide de ses coordonnées, la température, la pression et la densité critique, notés respectivement T_C, p_C et ρ_C. Ces coordonnées dépendent du fluide considéré, comme l'illustre la figure 1.1. Le « domaine » supercritique correspond à l'état d'un fluide porté à des valeurs de température et de pression supérieures à celles du point critique[2]. Nous parlerons donc de domaine ou de « fluide » supercritique par abus de langage, un tel fluide ne constituant pas une phase à part entière au sens thermodynamique du terme.

Au point critique, la compressibilité isotherme $K_T = -1/V(\partial V/\partial p)_T$ du fluide diverge, c'est-à-dire $(\partial p/\partial V)_T = 0$ et $(\partial p^2/\partial V^2)_T = 0$. Cette propriété, commune à tous les fluides, résulte de fluctuations locales extrêmement rapides de la densité lors d'une variation isotherme de la pression [5]. Ces fluctuations locales de la densité du milieu, dont la grandeur caractéristique est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière visible induisent un phénomène d'opalescence.

Par ailleurs, ces fluctuations de la densité confèrent aux fluides supercritiques des propriétés à la fois de type gaz, et de type liquide. Ainsi, ces fluides sont connus pour avoir des capacités et des vitesses de transport exceptionnelles, amplifiées par une faible viscosité de type gaz. Plus précisément, la vitesse de transport est donnée par le coefficient de diffusion par exemple pour de petites molécules, qui est de l'ordre de 10^{-8}m^2.s^{-1} dans le cas des fluides supercritiques, 10^{-9}m^2.s^{-1} pour les liquides et 10^{-5}m^2.s^{-1} pour les gaz. De plus, la viscosité dynamique des fluides supercritiques est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} Pa.s, alors que celle des gaz est de l'ordre de 10^{-5} Pa.s, et celle des liquides de 10^{-3} Pa.s [5].

Au vu de la divergence de la compressibilité isotherme des fluides supercritiques, il est possible, en faisant varier la température et la pression par des

[2]Même si cette définition n'est pas unique, comme le montre la référence [2].

incréments de faible amplitude, de contrôler très précisément la densité du milieu, et donc ses propriétés de transport. C'est cette capacité qui est mise en œuvre dans de nombreux procédés industriels qui vont de l'extraction (du café, d'huiles essentielles...) à des mécanismes d'oxydation et de synthèse. Ces procédés utilisent couramment le dioxyde de carbone, dont les coordonnées du point critique sont facilement atteignables expérimentalement (cf. tableau 1.1). Ce milieu présente par ailleurs de nombreux avantages, en termes de coût, et d'absence de déchets polluants. Dans les prochaines sections, nous étudierons donc quelles sont les conséquences de ces propriétés sur l'eau supercritique, après avoir fait une description de l'eau liquide.

Organisation du présent chapitre La section 1.2 s'intéressera à l'eau dans les conditions ambiantes de température et de pression : en partant de la molécule isolée, nous introduirons les liaisons hydrogène, et leurs conséquences sur les propriétés méso- et macroscopiques. La section 1.3 sera consacrée à la solvatation ionique dans l'eau liquide. Enfin, dans la section 1.4, nous étudierons l'évolution en température de ces différents aspects. La dernière section (1.5) sera constituée d'une présentation de ce manuscrit.

1.2 Point de vue moléculaire sur l'eau à température et pression ambiante

Comme nous l'avons souligné dans l'introduction, l'eau est un composant chimique essentiel, dans de nombreux domaines, que ce soit les sciences de la terre, ou de la vie, la chimie fondamentale ou le génie chimique. Une connaissance des interactions entre l'eau et les réactifs présents à l'échelle moléculaire est essentielle. Nous essayerons dans cette section et les suivantes de présenter les propriétés spécifiques de l'eau, notamment celles liées à la présence de la liaison hydrogène, en partant de la molécule isolée, en allant vers ses propriétés de solvatation. La bibliographie correspondante est donnée conformément à cette progression. On peut cependant consulter les travaux exhaustifs existants [2], [6], [7], ainsi que le site internet de M. Chaplin [1], ou le livre de A. Gerschel [8]. Par ailleurs, notre étude n'ayant pas eu pour finalité un travail de simulation, nous ne présenterons pas ici les nombreux détails associés. Une revue exhaustive de ces techniques, notamment de dynamique moléculaire, Monte Carlo ou Reverse Monte Carlo peut être trouvée dans le travail de B. Guillot [9].

1.2.1 Molécule d'eau isolée

La molécule d'eau est composée d'un atome d'oxygène, et de deux atomes d'hydrogène, dont la géométrie est donnée dans la figure 1.2, qui représente deux vues schématiques différentes. La distance entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène est d'environ 0,96 Å, et l'angle $\widehat{\mathrm{HOH}}$ vaut environ 104,5°. Compte tenu de sa configuration électronique, à savoir ($2s^2\ 2p^4$), l'oxygène pourrait former

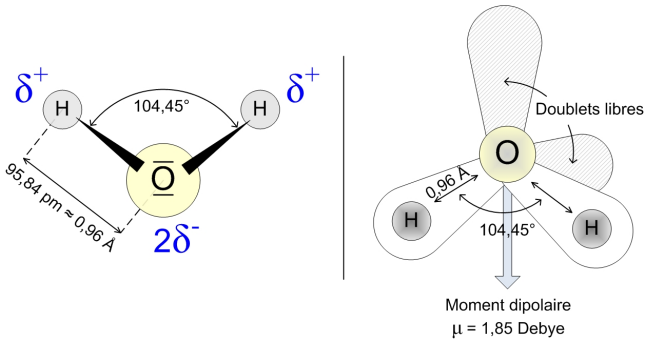


FIG. 1.2 – Représentations schématiques d'une molécule d'eau.

deux liaisons covalentes grâce aux deux électrons issus de ses orbitales $2p_x$ et $2p_z$, ce qui conduirait à un angle de valence $\widehat{\mathrm{HOH}}$ de 90°. L'oxygène subit donc une hybridation de type $2s$ - $2p$ pour former 4 nouvelles orbitales hybrides sp^3. Sa couche électronique comportant 6 électrons, deux d'entre eux forment les liaisons covalentes avec les deux atomes d'hydrogène, alors que chacune des deux autres orbitales porte un doublet d'électrons non liants. Cette répartition asymétrique des charges dans la molécule d'eau va induire l'existence d'un moment dipolaire de 1,85 Debye pour la molécule isolée.

1.2.2 Molécule d'eau dans le liquide : apparition des liaisons hydrogène

Des forces d'attraction, essentiellement d'origine électrostatique sont présentes dans l'eau liquide, conduisant à la formation de liaisons « hydrogène » entre les atomes électronégatifs d'oxygène et les atomes d'hydrogène. L'hydrogène d'une molécule reste lié par liaison covalente à l'atome d'oxygène, mais est attiré par l'oxygène d'une molécule d'eau voisine. L'énergie de ce type de liaison est d'environ 19 kJ.mol^{-1}, ce qui est supérieur aux interactions de Van-Der-Waals (entre 1 et 4 kJ.mol^{-1}), mais très inférieur aux énergies de liaisons de covalence (entre 200 et 800 kJ.mol^{-1}, 492 kJ.mol^{-1} pour la liaison O-H intramoléculaire).

Ces liaisons sont d'une nature très particulière, car elles impliquent uniquement des atomes d'hydrogène dont la très petite taille et la tendance à se polariser positivement permettent une interaction assez intense avec les atomes électronégatifs voisins. Actuellement, on considère que cette liaison est de type électrostatique, pour au moins 2/3 de son énergie [8].

La structure de l'eau liquide est donc donnée par l'existence de la liaison hydrogène. Ainsi, un ordre à courte distance correspond à la formation d'agrégats de molécules d'eau possédant une structure tétraédrique proche de celle de

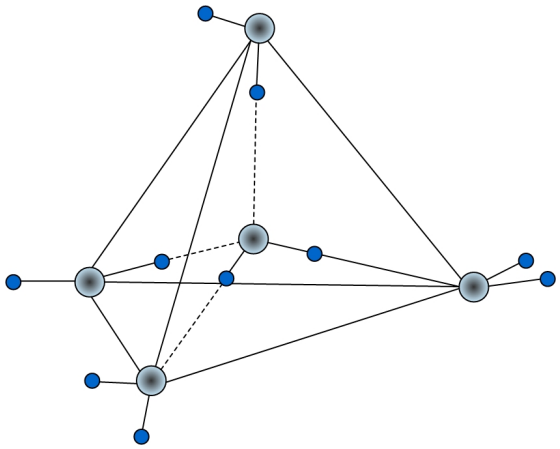


FIG. 1.3 – Schéma de la coordination tétraédrique des molécules d'eau par des liaisons hydrogène (inspiré de la référence [8])

la glace[3] I. Cette structure est représentée dans la figure 1.3. Chaque molécule d'eau peut donc théoriquement former quatre liaisons hydrogène.

Définition de la liaison hydrogène En revanche, le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau, noté n_H, dans les conditions ambiantes de température et de pression, est étroitement lié à la définition précise de la liaison hydrogène. Deux critères sont possibles, l'un géométrique, l'autre énergétique. Le premier décrit les distances et les angles correspondant aux liaisons considérées. Dans l'eau à température ambiante, l'angle défini par deux atomes d'oxygène et un atome d'hydrogène est proche de 180° (cf. figure 1.3), la distance O-H intramoléculaire est approximativement de 1 Å et la distance O-H intermoléculaire de 1,88 Å [6], [1]. Ces liaisons ne sont pas rigides en raison d'effets de vibration et de repliement[4]. On dira que la liaison existe si la distance entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène, ainsi que l'angle $\widehat{\mathrm{HOH}}$ correspondant sont inférieurs à une valeur donnée, qui varie selon les études.

La définition énergétique consiste à choisir une valeur de seuil pour l'énergie d'interaction de paire : en dessous du seuil, il n'y a pas de liaison hydrogène, tandis qu'au dessus, l'énergie correspond à deux molécules liées. Le nombre moyen de liaisons hydrogène n_H dépend naturellement de ce critère. On peut consulter la référence [10] à propos de l'influence des simulations sur ce nombre moyen, qui est compris entre 3,5 et 3,73. En d'autres termes, à température et pression ambiante entre 77% et 81% des molécules d'eau appartiennent à des structures à 3 ou 4 liaisons hydrogène par molécule. À pression ambiante, la

[3] La phase solide de type glace I présente une structure hexagonale, dans laquelle la distance typique d'une liaison hydrogène est d'environ 1,8 Å

[4] De même, les liaisons covalentes peuvent vibrer et se déformer.

durée de vie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} secondes pour respectivement l'eau à 80°C et l'eau surfondue à -20°C [8]. En raison de l'agitation thermique, les agrégats de molécules d'eau sont donc en mouvement permanent de dislocation et de reconstruction.

Enfin, la présence de ces liaisons hydrogène influence la valeur du moment dipolaire. Si on ne considère plus la molécule isolée, mais plongée dans son environnement liquide, une interaction de type dipôle-dipôle intervient, et cette valeur du moment dipolaire augmente : on parle alors de « coopérativité » de la liaison hydrogène. Ainsi, ce moment dipolaire vaut 1,85 D pour une molécule isolée (par exemple dans la phase gazeuse), et environ 2,8 D dans l'eau liquide [9].

Covalence de la liaison hydrogène Dans le travail de synthèse effectué par B. Guillot [9], l'auteur présente les sujets d'intérêt permettant d'améliorer les différentes simulations à propos de l'eau liquide, ou supercritique. Une des questions récurrentes concerne la nécessité de prendre en compte le caractère covalent de la liaison hydrogène, c'est-à-dire une localisation partielle des électrons. Dans l'hypothèse affirmative, l'effet de transfert de charge aura des conséquences sur la description de la liaison hydrogène [11]. Les différentes contributions à cette problématique peuvent être consultées dans les références [12], [13], [14], [15], [16] et [17]. Ainsi, grâce à des simulations de dynamique moléculaire, et des mesures de diffusion Compton de rayons X, P.H.-L. Sit *et al.* [18] ont montré que le nombre d'électrons participant aux liaisons hydrogène était linéaire avec le nombre de ces liaisons hydrogène. Cette question ne rentrant pas dans le cadre de notre travail, nous ne l'exploiterons pas d'avantage.

1.2.3 Influence sur la valeur de la permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique de l'eau à température et pression ambiante est communément admise comme égale à environ 80. Cette haute valeur est responsable de ses très bonnes capacités de solvatation ionique, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, et revêt une importance particulière dans les domaines de l'électrochimie, de la biologie ou de la géologie.

La permittivité diélectrique ϵ, définie dans une approximation de continuum, caractérise de manière classique la réponse du système, par l'intermédiaire de sa polarisation P, à une excitation de fréquence variable, le champ électrique E. Ainsi :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi P}{\epsilon_0 E} \tag{1.1}$$

où ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide ($\epsilon_0 = 8,854.10^{-12}$ $\mathrm{C^2J^{-1}m^{-1}}$). Dans notre cas, le champ électrique reflète les potentiels d'interaction induits par les autres molécules. Dans le cas d'un système composé de molécules polaires non polarisables, et en considérant des conditions aux limites périodiques, on peut écrire la formule précédente sous la forme [19], [9] :

$$\epsilon = 1 + \frac{4\pi\langle\vec{M}^2\rangle}{3Vk_BT} \tag{1.2}$$

où V et T sont respectivement le volume et la température du système considéré, k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,38.10^{-23}$ J.K^{-1}), et $\vec{M} = \sum_i \vec{\mu_i}$ est la somme des moments dipolaires $\vec{\mu_i}$ de chaque molécule d'eau. Il est alors possible de réécrire cette équation en notant :

$$G_k = \frac{\langle \vec{M}^2 \rangle}{N\mu^2} \tag{1.3}$$

où μ est le moment dipolaire d'une molécule d'eau isolée ($\mu = 1,85$ Debye), et N le nombre de particules considérées. G_k est le facteur de Kirkwood, et il rend compte de l'ordre régnant dans le milieu. Ainsi, dans les cas où toutes les molécules d'eau sont disposées de manière aléatoire, $G_k = 1$. L'équation 1.2 devient donc :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi N\mu^2}{3Vk_BT} G_k \tag{1.4}$$

D'après [19], dans le cas où $G_k = 1$, la valeur de la constante diélectrique ϵ en conditions ambiantes vaudrait 20 au lieu de 81,3 (avec $G_k = 4,40$). Différentes mesures de la valeur de ϵ peuvent être trouvées dans les références [20], [21], [22] ou encore [23], outre celle calculée théoriquement dans la référence [19].

L'ordre induit par la présence des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau permet donc de modifier la valeur de G_k, et donc de découpler la variation de la permittivité diélectrique ϵ, de celle du moment dipolaire μ. Cet effet permet en particulier d'avoir une très forte permittivité à température ambiante, ce qui est fondamental en ce qui concerne les propriétés de solvatation.

1.3 Propriétés de solvatation à température ambiante

Il a été souligné précédemment que les liaisons hydrogène peuvent, en première approximation, être considérées comme uniquement électrostatiques. Ainsi, comme l'eau est un milieu diélectrique de forte permittivité diélectrique, dont les molécules sont polaires, ce solvant réagit avec les ions par interaction électrostatique de type ion – dipôle. Dans le cas où l'interaction se fait entre des ions et un dipôle fixe, ou plus précisément entre d'une part les noyaux chargés positivement et les électrons chargés négativement d'une molécule, et d'autre part, les charges correspondantes d'un ion, l'énergie d'interaction s'écrit :

$$U(r) = -\frac{ze\mu\cos\theta}{4\pi\epsilon r^2} \tag{1.5}$$

où ze est la charge de l'ion situé à la distance r du centre de la molécule polaire formant un angle θ avec la droite joignant les deux molécules.

Lorsque l'énergie d'interaction ion - dipôle est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique k_BT, comme c'est le cas dans l'eau, le dipôle reste en

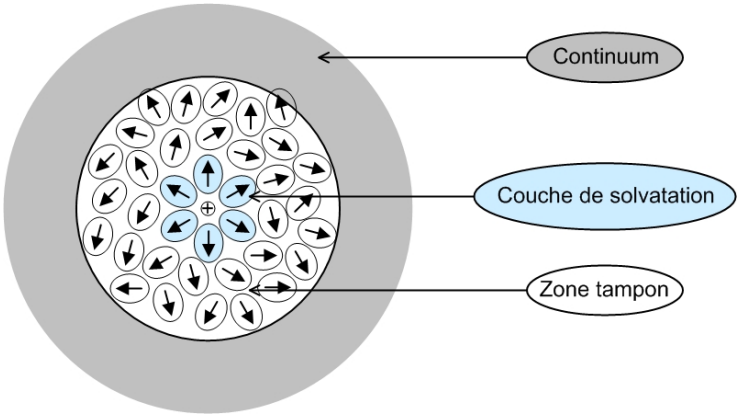


FIG. 1.4 – Schéma de solvatation ionique dans un liquide polaire, par exemple autour d'un cation (inspiré de la référence [8]).

état de rotation thermique « quasi-libre ». L'expression de l'énergie d'interaction devient :

$$U(r) = -\frac{(ze)^2\mu^2}{6(4\pi\epsilon)^2 k_B T r^4} \tag{1.6}$$

Grâce à sa très forte valeur de permittivité diélectrique ϵ, l'eau peut s'interposer entre les ions, ce qui augmente de manière considérable la distance inter-ionique, notée d. La distance r devient alors négligeable devant d. Les ions se séparent du cristal, et par interaction « ion - dipôle », chaque ion est entouré d'un nombre variable de molécules d'eau qui forment un écran aux interactions électrostatiques ultérieures des ions de signe opposé. L'ion est hydraté et se retrouve dispersé au milieu du solvant. Ce phénomène explique la solubilité élevée des cristaux ioniques tels que NaCl, KCl, *etc.*...

Autour d'un ion, un champ électrostatique est donc créé, qui va orienter les molécules d'eau dans une « couche de solvatation », pour des ions chargés négativement ou positivement. Ces molécules sont directement liées à l'ion et suivent tous ses mouvements dans la solution, relatifs par exemple à l'agitation thermique. Leur nombre dépend à la fois du rayon ionique de l'atome, et de sa charge. Pour les métaux de transition, ce nombre de molécules d'eau peut varier entre 6 et 12. Autour de cette première couche de solvatation, les molécules sont partiellement orientées dans une zone dite « tampon », puis s'ordonnent à nouveau selon la structure tétraédrique de l'eau pure, comme le schématise la figure 1.4.

Chaque molécule d'eau possédant son propre moment dipolaire, cette structure en couche d'hydratation est localement différente selon la charge de l'ion. Plus précisément, dans la première couche de solvatation, les dipôles formés par les molécules d'eau sont orientés différemment selon la présence d'un anion, ou

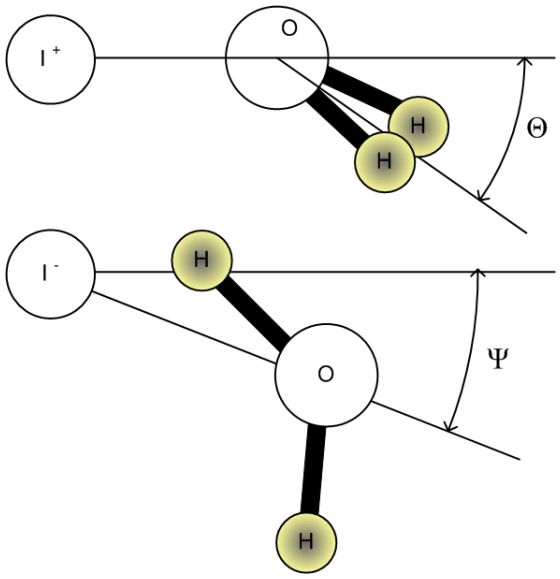


FIG. 1.5 – Schéma de l'orientation des molécules d'eau dans les couches d'hydratation ionique (inspiré de la référence [8])

d'un cation. La figure 1.5 schématise cette orientation. Cette dernière a été définie grâce à différentes techniques expérimentales, notamment la diffraction de rayons X et de neutrons. Les distances et les angles entre les centres des ions et les atomes d'oxygène et de deutérium (dans le cas d'études par les neutrons) de la couche d'hydratation peuvent être consultés dans la référence [8], ou dans le livre de G.W. Neilson et de J.E. Enderby [24].

1.4 Évolution avec la température de la liaison hydrogène

Le diagramme de phase température – pression de l'eau pure se trouve en figure 1.6. Le domaine supercritique correspond donc à la partie verte foncée sur cette figure pour des valeurs de température et de pression supérieures à 373,95°C et 221 bar. L'eau est l'un des rares constituants dont la courbe de coexistence liquide – solide possède une pente moyenne négative : lorsque la pression augmente, la température de fusion diminue. Ce phénomène, de même que la plus forte densité de l'eau liquide que la glace[5], est lié à la présence des liaisons hydrogène.

[5]Ainsi, à pression ambiante, la densité de l'eau est de 0,997 g/mℓ à 25°C, et celle de la glace de 0,917 g/mℓ à 0°C.

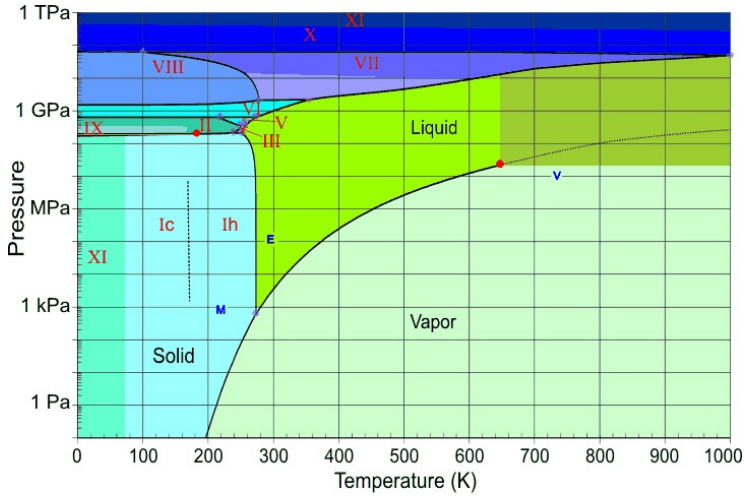


FIG. 1.6 – Diagramme de phase de l'eau, extrait du site internet de M. Chaplin [1]. Le point critique de l'eau est symbolisé en rouge, ses coordonnées sont 373,95°C, 221 bar et 0,32 g/mℓ, comme l'indiquait la figure 1.1. Les lettres capitales rouges indiquent les différentes phases de la glace, et les lettres « E, V, M » les conditions de température et de pression sur la Terre, Vénus et Mars.

1.4.1 Évolution de la liaison hydrogène – Échelle microscopique ou moléculaire

L'existence ou plutôt la persistance de la liaison hydrogène dans le domaine supercritique est une question fondamentale à propos de l'eau supercritique, et elle est au centre des études menées pendant mon travail de thèse. Malgré une seule étude affirmant le contraire [25], il est communément admis qu'un certain nombre de liaisons hydrogène persiste dans le domaine supercritique, malgré l'absence de structure tétraédrique à longue distance : les liaisons hydrogène entraînent la formations de dimères ou de trimères (*etc...*) de molécules d'eau, ce qui peut s'expliquer par une densité encore relativement forte.

Cet effet sur l'arrangement tétraédrique entre les molécules d'eau est confirmé par de nombreuses études utilisant la diffraction de neutrons, et de rayons X ([26], [27]). Concernant les neutrons, on peut notamment consulter les travaux de A.K. Soper [28], [29], [30], de P.H.K. de Jong et de G.W. Neilson [31] et de T. Tassaing, M.-C. Bellissent-Funel *et al.* [32], [33]. A.G. Kalinichev et J.D. Bass ont également étudié ce phénomène de manière théorique grâce à des simulations de type Monte Carlo [34]. Une revue complète de ces études de diffraction de rayons X et de neutrons se trouve dans la référence [6].

Accessible à la fois grâce à diffraction de rayons X et la diffraction neutronique par substitution isotopique, la fonction de corrélation de paire, notée $g(r)$, caractérise la distribution spatiale des atomes. Plus précisément, $g(r)$ cor-

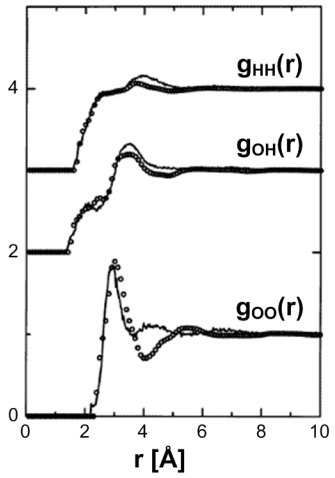


FIG. 1.7 – Fonctions de corrélations de paires partielles, g_{OO}, g_{OH} et g_{HH}, issues de mesures de diffraction neutroniques (cercles), comparées avec des simulations de type Monte Carlo (en trait plein). La figure a été extraite du travail de A.K. Soper [28].

respond à la probabilité de trouver un atome à une distance r, un autre atome se trouvant à la position 0.

La diffraction neutronique par substitution isotopique appliquée à l'eau permet de déterminer les trois fonctions de corrélation de paires partielles g_{OO}, g_{OD} et g_{DD}. La figure 1.7 présente un exemple de ce type de fonctions. Par rapport à la fonction de corrélation de paire, $g(r)$, elles font la distinction entre les différents atomes et sont obtenues grâce à une intégration de Fourier des facteurs de structure expérimentaux correspondants, partiels ou total, c'est-à-dire $S(q)$, S_{OO}, S_{OD} et enfin S_{DD}. La procédure d'intégration de Fourier et les effets de troncature du domaine en q, qui devrait théoriquement être infini, peuvent entraîner des erreurs de calcul [6]. Ce sont ces difficultés qui peuvent engendrer des controverses dans l'interprétation des données, comme dans le cas de la référence [25], où les auteurs concluent à la disparition totale de la liaison hydrogène dans le domaine supercritique.

De façon simplifiée, la disparition de la structure tétraédrique à grande distance est mise en évidence par la disparition du deuxième pic dans la fonction de corrélation de paire $g_{OO}(r)$ alors que la diminution du nombre de liaisons hydrogène se distingue par la réduction de l'amplitude du second pic de $g_{OD}(r)$, même si cette dernière affirmation est toujours litigieuse. Les mêmes conclusions s'appliquent à la diffraction de rayons X en considérant la fonction totale de corrélation de paires.

La résonance magnétique nucléaire permet également de déterminer le degré de liaison hydrogène [7], [35] et [36]. Cette appellation de « degré » de liaison

hydrogène correspond au nombre de liaisons hydrogène partagées par chaque molécule d'eau. M.M. Hoffmann et M.S. Conradi [7] ont fait la synthèse de multiples données expérimentales et les ont comparées à leurs propres résultats de résonance magnétique nucléaire en définissant ce degré de liaisons hydrogène, commun à toutes ces expériences. Ces études concluent à la persistance de la liaison hydrogène en conditions supercritiques et sont en accord avec les données de diffraction de rayons X et de neutrons.

Le travail de M. Yao et de K. Okada [37] utilisant la spectroscopie de micro-ondes[6] corrobore les études précédemment citées, comme celle de Y.E. Gorbaty, A.G. Kalinichev *et al.* [38] et [39] qui ont également étudié l'eau sub- et supercritique, par spectroscopie optique infrarouge. Plus précisément les auteurs de ces études s'intéressent au déplacement de la fréquence de vibration de la liaison (O - D) dans une solution de HOD. Ils établissent ainsi une corrélation avec la force de la liaison H (ou plutôt D) correspondante. On peut également citer le travail de T. Tassaing [40], de E.U. Franck utilisant l'infrarouge [41], ou le Raman optique [42].

La spectroscopie Raman est également sensible aux fréquences de vibration des molécules H_2O, comme D_2O, ou plus précisément des vibrateurs OH et OD. Ces fréquences, en particulier celles correspondant aux modes d'élongation, permettent de sonder le couplage entre les molécules, et donc la liaison hydrogène. Les vibrateurs sont des sondes locales des perturbations provoquées par les molécules voisines. En particulier, toutes les études montrent l'élargissement du spectre de l'eau dû à la distribution des environnements locaux à cause de la présence de la liaison hydrogène. Nous pouvons citer les travaux de G.E. Walrafen (très nombreux, et allant des années 60 [43] à 2006 [44]), ceux de C.I. Ratcliffe et D.E. Irish [45], ou de S. Montero (G. Avila *et al.* [46]).

1.4.2 Apparition des fluctuations de densité – Échelle mésoscopique

La densité des fluides supercritiques varie de manière très rapide dans un faible domaine de température et de pression, ce qui permet de faire varier leurs propriétés macroscopiques, par exemple la compressibilité isotherme, avec de petits écarts de ces deux paramètres. La valeur moyenne de cette densité $\rho(T, p)$ donne une idée, dans une première approximation, de l'occupation de l'espace par le réseau de molécules d'eau. De ce point de vue macroscopique, on peut distinguer une eau supercritique de haute et de basse densité. Ainsi, on peut définir l'isochore critique comme le prolongement analytique de la courbe de coexistence liquide – gaz sur lequel la densité du fluide est égale à la densité critique ρ_C. Cette courbe distingue donc les régions de haute et de basse densité. Comme l'illustre la figure 1.8, la transition entre ces deux régions est d'autant plus rapide que l'on s'approche du point critique.

Cependant, dans le domaine supercritique, la distribution de la densité locale

[6] Cette méthode permet également de mesurer la valeur de la permittivité diélectrique [23] (précédemment citée).

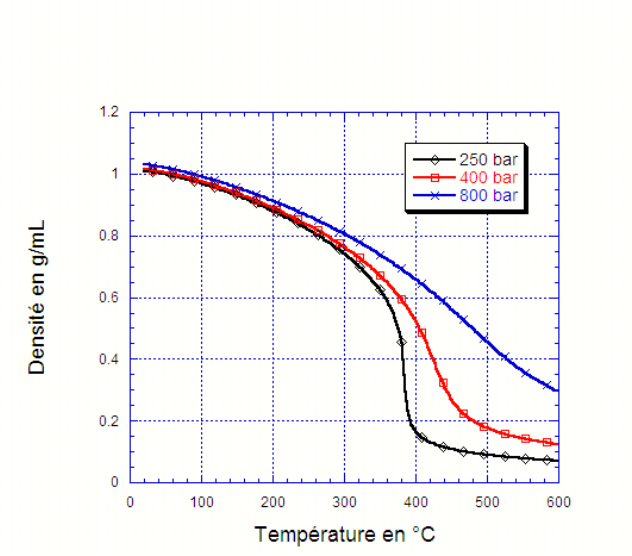


FIG. 1.8 – Densité calculée de l'eau pure en fonction de la température, pour différentes valeurs de la pression (250, 400 et 800 bar), issue de bas de données NIST [3].

des molécules d'eau, dont l'échelle est mésoscopique, est inhomogène dans le temps et l'espace. On peut alors définir la notion d'« inhomogénéités locales de densité » (ou « Local Density Inhomogeneities », souvent notées LDI), qui correspond à l'existence de zones dont la densité est supérieure à la densité globale du milieu. On peut consulter à ce sujet les références [2], [47], [48], [49], et notamment le travail de S.A. Egorov *et al.* [50], [51] [52]. Dans le travail pionnier de C.A. Eckert *et al.* [53] le terme de « cluster » est utilisé, désignant des agrégats de molécules d'eau, dont la densité est localement du même ordre de grandeur que le liquide, entouré de zones dont la densité correspond approximativement à celle des gaz.

I.B. Petsche et P.G. Debenedetti [54] mettent en avant le caractère universel des phénomènes critiques de divergence de la taille des clusters, indépendamment du type d'interaction de paire entre molécules (Lennard - Jones ou autre)[7]. Dans la théorie des liquides [55], ces phénomènes de divergence de la taille des clusters de molécules d'eau sont reliés à la divergence de la compressibilité isotherme χ_T. Ainsi, plus on se rapproche du point critique, plus χ_T et la taille ξ des inhomogénéités locales de la densité augmentent. ξ est appelée la longueur de corrélation des fluctuations de densité. Ainsi, dans le régime compressible (c'est-à-dire pour $T > T_C$, où la valeur de la compressibilité est forte [56]),

[7] En revanche, les paramètres de cette divergence, c'est-à-dire les exposants critiques dépendent du modèle utilisé, et en particulier des interactions choisies. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

les tailles des inhomogénéités sont mésoscopiques. En revanche, lorsqu'on s'approche du point critique, elles tendent vers des valeurs macroscopiques, et la compressibilité χ_T diverge.

Puisque ces inhomogénéités dynamiques impliquent l'existence, en moyenne, de zones de densité de type liquide et d'autre de type gaz, il apparaît donc un contraste de densité électronique et atomique entre ces régions du fluide. La diffusion aux petits angles de rayons X et de neutrons (respectivement SAXS et SANS, pour « Small Angle X-ray / Neutron Scattering ») est particulièrement sensible à ce contraste [55]. Les travaux expérimentaux de diffusion X aux petits angles en conditions supercritiques sont de plus en plus nombreux : sur le dioxyde de carbone CO_2 et le trifluorométhane CF_3H supercritiques [57], [58], [59] et [60], sur l'eau H_2O supercritique [61]. De même, des mesures SANS sur l'eau lourde D_2O supercritique ont été faites récemment [62] et [63].

L'objectif de tous ces travaux consiste à déterminer expérimentalement la taille moyenne ξ et de l'amplitude des fluctuations de densité des molécules du solvant. Dans le cas de l'eau, D.M. Sullivan *et al.* [62], comme M. Bonetti, *et al.* [63] montrent par la diffusion de neutrons que ces deux paramètres suivent des lois de puissance définies par des exposants critiques, caractéristiques de la classe universelle à laquelle le fluide appartient, à savoir Ising 3D[8]. Notre équipe a précédemment montré que cette loi de puissance est également observée par diffusion X aux petits angles [64].

1.4.3 Conséquences de la température sur les paramètres macroscopiques et la solvatation ionique

Évolution de la permittivité diélectrique Il est intéressant de constater les effets de la diminution du nombre de liaisons hydrogène dans le domaine supercritique sur les paramètres macroscopiques, notamment la permittivité diélectrique ϵ. Dans la sous-section 1.2.3, nous avons en effet constaté que le nombre de liaisons hydrogène était corrélé à ϵ par l'intermédiaire du facteur de Kirkwood et de la température (cf. équation 1.4) :

$$\epsilon - 1 = \frac{4\pi N \mu^2}{3Vk_BT} G_k \tag{1.7}$$

Le facteur de Kirkwood G_k prend en compte l'influence de l'ordre local sur la permittivité diélectrique, et dépend de la température. Ainsi, lorsque cette dernière augmente, G_k diminue, et ϵ diminue également. Or le facteur de Kirkwood traduit l'ordre du liquide, et donc la présence de liaison hydrogène. Pour ces deux raisons, la permittivité diélectrique est plus faible à haute température, et en particulier dans le domaine supercritique. Ainsi, grâce à des simulations utilisant la dynamique moléculaire, Y. Guissani *et al.* montrent que cette permittivité diélectrique vaut 81,3 à 27°C (1 bar), 30 à 200°C et 6 à 379°C, avec pour ces deux dernières températures une valeur de la pression correspondant

[8] Cette classe correspond la modélisation du fluide en trois dimensions grâce à son moment dipolaire, sur le principe du modèle d'Ising à une dimension [55].

à une mesure le long de l'isochore critique [19]. Cette évolution est confirmée par de nombreuses études théoriques [30], [65], [66] [67] ou des mesures par spectrométrie micro-ondes [23].

Solvatation ionique La diminution de la permittivité diélectrique ϵ a nécessairement des conséquences sur la solvatation ionique, à cause des mécanismes impliqués dans cette dernière (cf. section 1.3) : si la température augmente et que ϵ diminue, l'interaction électrostatique entre les ions devrait conduire à une précipitation de ces derniers. Si cette précipitation n'a pas lieu, on peut imaginer que la présence de fluctuations locales de densité permet une solvatation à l'intérieur de ces zones. Le paramètre macroscopique ϵ ne peut donc pas rendre compte correctement des phénomènes à l'échelle locale, pour laquelle il n'est pas défini.

Il est en effet indispensable de comprendre que les deux phénomènes n'ont pas lieu à la même échelle : bien que la permittivité et la solvatation ionique soient liées, la permittivité est un paramètre mesuré macroscopiquement, correspondant à des valeurs moyennes des propriétés du solvant, alors que la solvatation ionique résulte des interactions microscopiques entre les molécules.

Ainsi, à température et pression ambiante, il existe des forces d'interaction attractives entre les molécules d'eau et les ions, ce qui devrait augmenter localement la densité de molécules d'eau autour des ions. Cependant, ces mêmes ions interagissent également entre eux par interaction coulombienne, et ces forces attractives sont inversement proportionnelles à la permittivité ϵ du milieu.

Dans le cas de solutions aqueuses supercritiques, la chute de la valeur de ϵ avec la température a donc pour effet d'augmenter ces interactions entre ions. Il y a donc compétition entre les effets d'appariement des ions par interaction coulombienne, et l'augmentation locale de la densité de molécules d'eau autour de ces ions, ce qui a tendance à faire écran à ces interactions.

Caractérisation structurale La diffusion de rayons X aux petits angles, permet de préciser la solvatation ionique dans le domaine supercritique. En particulier, elle permet de caractériser la taille et l'amplitude des fluctuations de densité du milieu. Par ailleurs, il peut être intéressant de sonder l'ordre local autour des ions, et d'étudier préciser leur environnement. Outre la diffusion de rayons X aux petits angles, il existe plusieurs méthodes pour caractériser la solvatation ionique dans le domaine supercritique. Ainsi, la diffraction neutronique par substitution isotopique permet de mesurer les fonctions de corrélations de paires dans le cas de solutions aqueuses. La diffraction anomale de rayons X permet également de déterminer ces fonctions, même si cette technique souffre encore de limitations, comme la nécessité de sonder des éléments de nombre atomique supérieur à 30 et à des concentrations élevées (molaires). Cette technique a été récemment utilisée pour déterminer les structures d'hydratation de différents ions en solutions [68].

La spectroscopie d'absorption X est également une méthode puissante pour décrire précisément les premières couches de voisins du soluté, de manière géo-

métrique ou électronique, sa sensibilité étant de quelques angströms. Plus précisément, les excitations énergétiques mises en jeu correspondent à une transition électronique vers les états non occupés de l'atome soluté, dont la structure géométrique et électronique est très dépendante de l'environnement local.

Les avantages de cette technique sont nombreux : outre la sensibilité très locale, on peut citer la sélectivité chimique qui permet de choisir parmi plusieurs éléments en solution uniquement l'un d'eux, en travaillant dans une gamme d'énergie correspondant au seuil d'absorption de cet atome, ou encore la possibilité d'étudier des solutions très diluées, par spectroscopie de fluorescence.

1.4.4 Cas particulier de l'Ordre local autour des atomes d'oxygène

La spectroscopie d'absorption X permet donc de caractériser l'ordre local autour d'un élément, en choisissant un seuil d'absorption adapté, il serait donc intéressant d'étudier le solvant lui-même. Sachant, qu'il est impossible de sonder directement l'atome d'hydrogène (ou le deutérium), son numéro atomique étant trop faible, la spectroscopie d'absorption X autour des seuils d'absorption de l'oxygène apparaît comme une technique de choix pour nous permettre de caractériser directement la liaison hydrogène, et en particulier sa géométrie. Cette technique pourrait notamment nous renseigner sur l'existence (ou l'absence) de la liaison, ou sur son importance, ou plus précisément sur les différentes distances interatomiques et les nombres de voisins correspondants.

Des mesures de spectroscopie d'absorption X classique avec des rayons X mous au seuil K de l'oxygène sont possibles pour étudier l'eau à température et pression ambiante, mais elles sondent uniquement la surface de l'échantillon [69], ou un faible volume. Le processus physique impliqué dans la diffusion Raman inélastique X permet au contraire de sonder les seuils d'absorption d'un élément léger dans un échantillon massique avec des rayons X durs. On peut citer le travail de D.T. Bowron *et al.* [70], de P. Wernet *et al.* [71] qui ont mesuré les premiers le spectre de l'oxygène dans l'eau (en 2000 et 2005).

1.5 Présentation et organisation du manuscrit

Dans le contexte des études précédemment citées, différents travaux ont été menés dans le cadre de ma thèse. Ils ont tous pour objectif l'observation de l'évolution des liaisons hydrogène dans les solutions aqueuses supercritiques, et s'articulent selon différentes échelles, et différents échantillons. Ils ont été entrepris afin d'avoir une vision d'ensemble des phénomènes vibrationnels et structuraux apparaissant dans le domaine supercritique.

La première étude s'intéresse ainsi au solvant lui-même et aux interactions intermoléculaires, par l'intermédiaire des fréquences de vibration des oscillateurs OH et OD. La spectroscopie Raman m'a permis de voir quelle était l'influence de la température (à pression fixée) sur l'environnement local des vibrateurs sondés, responsables de l'intensité Raman. Ces mesures ont été menées pour

différentes valeurs de la pression, afin de juger de son effet, et également pour des mélanges d'eau et d'eau deutérée. Cette étude, exposée dans le chapitre 3, constituera donc une première approche de l'évolution de la liaison hydrogène dans des mélanges d'eau et d'eau deutérée.

À l'échelle mésoscopique, le fluide est caractérisé par des fluctuations de densité, dont les paramètres (amplitude et taille) sont accessibles par la diffusion X aux petits angles. Si les liaisons hydrogène ne sont pas réparties de manière homogène dans le fluide, mais majoritaires dans les zones de haute densité, on peut se demander quel est l'effet de l'ajout d'ions en solution. En effet, il y a compétition entre les effets d'appariement d'ions par interaction coulombienne, et l'augmentation locale de la densité de molécules H_2O autour de ces ions dans les zones de haute densité, ce qui a tendance à faire écran à ces interactions[9]. Nous nous sommes donc intéressés à des solutions aqueuses contenant différents cations monovalents associés au brome (c'est-à-dire LiBr, KBr, RbBr et enfin CsBr) dans de l'eau, des conditions ambiantes aux conditions supercritiques. L'étude de ces systèmes par diffusion X aux petits angles sera présentée dans le chapitre 4.

La spectroscopie d'absorption X est une technique de choix afin de sonder l'ordre local autour des ions et de préciser les caractéristiques des solvants supercritiques. Nous avons donc choisi de faire varier les propriétés du solvant, en particulier sa permittivité diélectrique. Ce paramètre macroscopique permet de faire le lien entre deux paramètres microscopiques, la solvatation des ions et le nombre de liaisons hydrogène. Les trois solvants utilisés, l'eau, le méthanol et l'acétate d'éthyle, possèdent des moments dipolaires du même ordre de grandeur, mais des nombres de liaison hydrogène et des valeurs de permittivité diélectrique différents. La solvatation du bromure de zinc dans le domaine supercritique est donc directement influencée par le nombre de liaisons hydrogène des solvants. Des mesures de spectroscopie d'absorption X permettent donc de sonder l'environnement local des ions, qui sera détaillé dans le chapitre 5.

Le dernier aspect que nous aurions aimé développer concerne des mesures de Raman inélastique X sur de l'eau supercritique, ce type de mesures permettant de caractériser directement le solvant lui-même. Le chapitre 6 présentera le développement expérimental nécessaire à ces expériences, ainsi que les premiers résultats correspondants. Ce manuscrit se terminera alors par une conclusion et une discussion des différents résultats observés (chapitre 6.5).

Avant de commencer le détail des études proprement dites, le prochain chapitre consistera en une description technique de l'autoclave utilisé, ce dernier nous ayant permis d'atteindre le domaine en température et en pression souhaité ($30 - 500°C$ et $1 - 400$ bar).

[9] Le temps de résidence d'une molécule d'eau dans la sphère de solvatation est un paramètre clé, qu'il faudrait prendre en compte dans une étude de l'aspect dynamique des phénomènes. Cependant, faute de temps à consacrer à cet aspect, je ne le traiterai pas dans ce manuscrit.

Chapitre 2

Cellule expérimentale

2.1 Introduction

Les études entreprises correspondent à un domaine en température et en pression assez élevé (entre 30 et 500°C et 1 et 400 bar). Il est donc nécessaire de pouvoir contrôler de manière précise ces deux paramètres, et nous faisons le choix de le faire de manière indépendante selon la température et la pression, et d'effectuer des déplacements isobares dans le domaine pression–température. Ce choix est rendu possible par un système de cellule interne à pistons sur lesquels la pression est appliquée. Après une introduction générale sur les différents systèmes de mesures *in situ* (section 2.2), nous décrirons dans une seconde partie (section 2.3) les principes généraux de l'autoclave que nous utilisons, qui a été construit par l'équipe technique de notre institut [72].

La conception de l'autoclave a été pensée initialement pour des mesures d'absorption X, puis nous avons progressivement eu recours à des adaptations, ou à la construction d'autoclaves similaires plus appropriés, pour chaque technique spectroscopique utilisée dans notre étude. Les adaptations ont pu être d'ordre géométrique ou du point de vue des matériaux utilisés. Nous détaillerons ainsi ces différences pour chaque technique spectroscopique, à savoir l'absorption X (section 2.4), le Raman inélastique X (section 2.7), la diffusion X aux petits angles (section 2.5), et enfin le Raman optique (section 2.6). Plus particulièrement, nous discuterons dans chacun des cas précédemment cités le choix de la géométrie de l'autoclave, de la forme et des matériaux d'une part des fenêtres extérieures, dont nous aurons défini le rôle dans la description générale de l'autoclave, et d'autre part de la cellule interne qui contient nos échantillons.

2.2 Généralités sur les systèmes de mesure *in situ* existants

2.2.1 Les cellules dites « enclumes diamant »

De nombreux domaines d'études font appel à la technologie des hautes pressions, de la physique des matériaux à la biologie ou à la géologie. Le principe des cellules dites « enclumes diamant » est relativement simple : l'échantillon est placé dans un trou entre deux diamants taillés en pointe qui compriment un milieu transmetteur de pression (par exemple, un liquide organique, un gaz rare, ou un solide mou). Le faisceau traverse les diamants, qui sont relativement transparents, notamment aux rayons X, et au rayonnement visible. Des températures et des pressions de l'ordre de 4 700°C et 5.10^6 bar (soit 500 GPa) sont accessibles grâce à ce système.

Ainsi, W. A. Basset *et al.* a développé une cellule pouvant contenir des fluides hydrothermaux [73], notamment avec des choix précis de matériaux adaptés, et une géométrie facilitant l'alignement de la cellule lors des expériences. Ces choix ont été partiellement repris par R. A. Mayanovic *et al.*, par exemple pour une étude de l'europium en solution aqueuse dans des conditions supercritiques [74]. H. Bureau *et al.* [75] combine l'utilisation une cellule de type « Basset » modifiée, et des mesures de fluorescence X lors d'une étude sur l'équilibre du plomb entre des silicates hydratées et une solution aqueuse saline.

De même, J. C. Chervin *et al.* a développé une cellule adaptée à la spectroscopie infrarouge [76], technique demandant une grande ouverture angulaire. C. Sanchez-Valle *et al.* [77] a utilisé ce type de cellule pour étudier le composé fluorescent Yttrium Aluminium Grenat dopé au Sm^{3+}, et montré son utilité en tant que calibrant de pression à haute température.

Ces cellules présentent différents inconvénients pour notre étude : premièrement, l'échantillon (liquide) est en contact avec les diamants, il y a donc une possibilité de réaction chimique. Deuxièmement, la géométrie n'est pas forcément optimisée pour des mesures à la fois en transmission et fluorescence (ce que nous utilisons notamment en absorption X). En effet, pour les mesures de fluorescence, un grand angle solide de collecte est nécessaire, ce qui est difficile avec ce type de montage ; en transmission, l'épaisseur des échantillons accessibles avec de tels systèmes est trop faible (de l'ordre de 50 μm) pour des mesures de signal avec suffisamment de statistique. Dans les deux cas, c'est-à-dire en transmission, comme en fluorescence, l'épaisseur de l'échantillon est variable en fonction de la pression, donc le trajet du faisceau évolue et il est impossible d'avoir accès à la densité[1], et donc de pouvoir vérifier les valeurs de la pression ou de la température appliquée. Enfin, le volume du réacteur est trop petit pour des expériences de dissolution de cristal, par exemple, comme a pu le faire G.S. Pokrovski pour la sénarmontite, ou oxyde d'antimoine Sb_2O_3 [78] ou encore l'argutite GeO_2 [79].

[1] Néanmoins, des moyens indirects de calibration de la fluorescence permettent de connaître la concentration d'un composant, et donc de faire des mesures de fluorescence [77].

2.2.2 Les presses de type « Paris-Edimbourg »

Les presses de type Paris-Edimbourg, conçues originalement pour des mesures de diffraction de neutrons sur poudre [80], ont été adaptées pour des mesures avec un rayonnement synchrotron, notamment sur la ligne BM29 de l'ESRF [81]. Elles permettent d'atteindre des pressions et des températures élevées (respectivement entre 0 et 1230°C et entre 1 et 70 kbar) pour de relativement gros volumes (de l'ordre du mm^3, ce qui est gros au regard des cellules enclumes diamant).

Malheureusement, plusieurs facteurs nous empêchent d'utiliser ce système : premièrement, le volume n'est pas encore assez important pour nos expériences : nous voulons pouvoir faire des mesures sur des échantillons variés, par exemple des expériences de dissolution, de précipitation, *etc.* À titre de comparaison, notre autoclave nous permet d'utiliser un volume de l'ordre de 10 mm^3, et égal à 50 mm^3 en utilisation courante). Deuxièmement, le domaine en pression ne correspond pas à notre domaine d'étude, le contrôle de la pression avant 500 bar, n'est pas assez précis. Enfin l'absorption du faisceau par le système est assez importante, ce qui limite d'une part les concentrations des espèces que nous voulons étudier, et d'autre part la gamme d'énergie permise (il serait impossible de travailler à basse énergie, où l'absorption est la plus forte).

Dans les cas des cellules enclumes diamants, comme dans celui des presses Paris-Edimbourg, le liquide est souvent en contact avec tout l'environnement transmetteur de pression et le système de chauffage agira sur tout le dispositif expérimental. Or le milieu supercritique possède de très bonnes propriétés de solvatation (cf. chapitre 1), les différents éléments pourraient donc être partiellement dissous pendant les chauffes et nos échantillons contaminés par les éléments solvatés.

L'autoclave que nous utilisons permet de s'affranchir de ce problème, en supprimant les contacts entre l'échantillon et l'extérieur, notamment une partie froide, tout en contrôlant de manière précise la température et la pression. Néanmoins, les matériaux utilisés notamment pour la cellule interne (cf. sous-section 2.3.8) peuvent également être partiellement dissous dans le domaine supercritique. Concernant ce paramètre, il est donc envisageable d'adapter des cellules enclumes diamants ou des presses Paris-Edimbourg aux fluides supercritiques en changeant le matériau des joints.

2.3 Conception générale de l'autoclave Haute–Température Haute–pression

Les différents autoclaves utilisés dans notre étude ont été conçus à l'institut Néel (alors ancien Laboratoire de Cristallographie) par R. Argoud et J-L. Hazemann. Ils s'inspirent de premiers autoclaves construits dans les mêmes conditions, ces derniers étant issus d'une collaboration avec le professeur K. Tamura [82] de l'université d'Hiroshima. Une photo et un premier schéma général se trouvent en figure 2.1 et figure 2.2.

FIG. 2.1 – Autoclave servant aux mesures d'absorption X

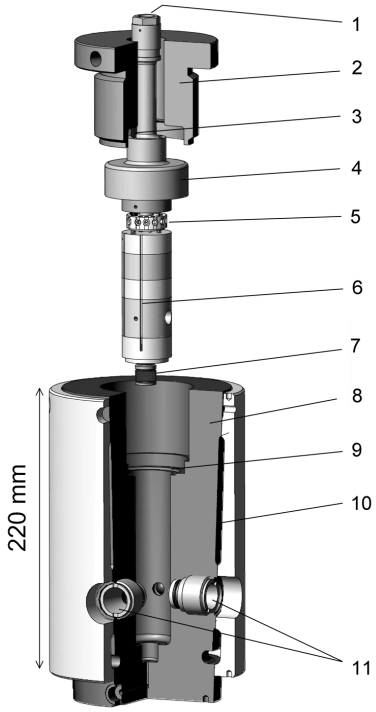
2.3.1 La circulation d'eau

Cet autoclave est constitué d'une partie interne, qui contient les éléments chauffants ainsi que l'espace échantillon, entouré d'hélium sous pression dans une culasse à double paroi. Le système à double paroi permet de faire circuler de l'eau réfrigérée. Cette circulation permet d'évacuer la chaleur produite par le four tout en maintenant le corps de l'autoclave et les fenêtres à basse température. De cette manière, les éléments en contact avec l'extérieur, c'est à dire le corps de l'autoclave ainsi que les fenêtres, peuvent être préservés des chocs thermiques ou des changements de propriétés physiques des matériaux utilisés. Par exemple, les propriétés de résistance des matériaux à la pression changeront s'ils sont soumis à une température élevée : la dilatation thermique des différents composants de l'autoclave serait notamment différente pour les fenêtres et l'acier du corps de l'autoclave, ce qui peut faire sortir les joints de leur gorge. La circulation d'eau aide par ailleurs à abaisser la température lors des refroidissements des échantillons, afin de gagner du temps lors des expériences.

Un refroidisseur à circuit fermé assure la constance de la température de l'eau (environ 19°C). Une sécurité relie ce refroidisseur à l'alimentation de la puissance électrique utilisée lors du chauffage de l'échantillon : en cas de coupure du circuit d'eau ou d'une température trop élevée de cette eau de circulation, l'alimentation de puissance est coupée, ce qui permet d'éviter une surchauffe qui d'une part endommagerait les éléments internes, et d'autre part provoquerait une augmentation de la pression pouvant être dangereuse.

2.3.2 La régulation en pression

La pression d'hélium est fournie par un compresseur électrique (plus particulièrement un compresseur à membrane de marque Nova Swiss, qui permet d'accéder à des pressions de l'ordre de 3000 bar). En sortie du compresseur, la régulation de la pression d'hélium appliquée dans l'autoclave est assurée par un



1. Raccord haute pression d'arrivée d'hélium
2. Écrou qui maintient la culasse (4) et qui se visse dans le pas de vis dans la partie supérieure de (8).
3. Passage de puissance du four et des thermocouples
4. Culasse
5. Zone des connections de thermocouples et de puissance
6. Blocs d'alumine isolants
7. Soufflet pour des études particulières (il n'est pas utilisé dans notre cas)
8. Corps de l'autoclave
9. Portée du joint
10. Chemise de circulation d'eau
11. Fenêtres montées

FIG. 2.2 – Schéma représentant les éléments constitutifs de l'autoclave.

système mis au point dans notre institut par R. Bruyère, A. Prat, C. Goujon et J.-L. Hazemann [83] dans le cadre du réseau de technologie des hautes pressions du CNRS.

La régulation en pression permet de maintenir une pression constante dans notre autoclave avec une précision relative de 0,1 bar. L'intérêt de ce système est de pouvoir compenser les éventuelles fluctuations de la pression, notamment lors de la montée en température (ce qui a tendance à augmenter la pression appliquée), ou occasionnées par des fuites. Ces dernières peuvent être présentes soit dans l'autoclave, si des dépôts sont présents à la surface du joint d'étanchéité (élément (9) dans la figure 2.2), soit dans les raccords haute-pression.

La pression est ajustée grâce à un clapet d'isolement dont les caractéristiques principales sont l'absence de presse-étoupe et un mode de fonctionnement basé sur la déformation élastique des matériaux. L'ensemble formé par le compresseur et la régulation en pression est un système relativement compact (comme le montre la figure 2.3), et permet des expériences *in situ*, puisque l'autoclave et le système de refroidissement sont également transportables.

FIG. 2.3 – Photographie du compresseur surmontée du dispositif de régulation de la pression. Une bouteille d'hélium est accrochée à la structure métallique qui supporte le tout.

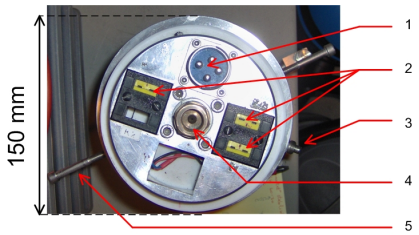
2.3.3 Les fenêtres de l'autoclave

Différents types de fenêtres assurent le passage du faisceau. Elles doivent toutes répondre à deux types de critères, tout en s'adaptant à l'expérience choisie : elles doivent d'une part résister à la pression d'hélium régnant à l'intérieur de l'autoclave, ce qui va se traduire par des critères géométriques différents selon le matériau utilisé. Par exemple, les fenêtres en béryllium utilisée pour les mesures d'absorption X ont une forme de dôme qui permet une bonne résistance à la pression pour une épaisseur relativement faible (ce que nous détaillerons dans la partie correspondant à l'absorption X, section 2.4).

D'autre part, elles ne doivent pas modifier les faisceaux qui les traversent : ceci peut nous amener à utiliser des matériaux avec des coefficients d'absorption le plus faible possible pour une expérience donnée, (ainsi, la faible densité et le petit numéro atomique du béryllium utilisé en absorption X lui permet d'absorber le moins possible le faisceau X) mais également influencer la géométrie de la fenêtre pour ne pas changer la focalisation du faisceau. Nous détaillerons ces paramètres dans une sous-section particulière (2.3.8).

2.3.4 Connections utilisées

Le haut de la culasse (cf. figure 2.4) assure le passage de tous les connections nécessaires au bon fonctionnement de l'autoclave. Un raccord de type « haute pression » contient l'hélium remplissant la culasse qui permet de maintenir l'échantillon sous une pression constante. La valeur de cette pression est contrôlée par différents capteurs : un capteur électronique de marque Nova Swiss placé à l'entrée de l'autoclave (il permet d'être certain de la valeur de la pression



1. Alimentation en puissance
2. Connexions possibles pour les thermocouples
3. Arrivée de l'eau réfrigérée
4. Arrivée hélium pressurisé
5. Vis fixée au corps de l'autoclave permettant son transport

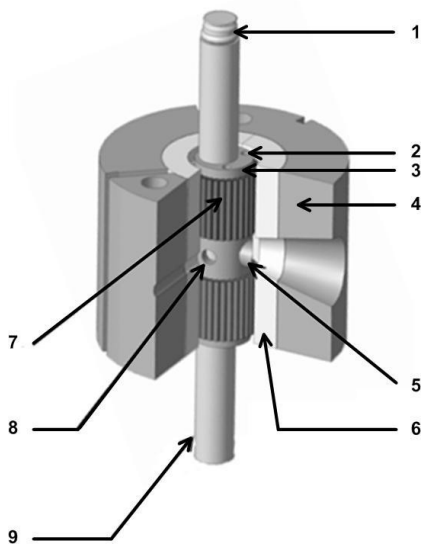
FIG. 2.4 – Photographie du haut de la culasse avec le passage des câbles.

appliquée à l'autoclave), et deux capteurs (un électronique et un manomètre de type « bourdon ») placés au niveau du système extérieur de régulation de la pression. Enfin, deux thermocouples (de type K) et une alimentation de puissance pour le chauffage traversent le haut de la culasse de l'autoclave.

2.3.5 Le contrôle de la température

Le système de chauffage est constitué d'un four résistif ((7) sur le schéma 2.5), c'est-à-dire d'un fil de molybdène de 0,4 mm de diamètre, dans lequel circule une forte intensité électrique, enroulé autour de la zone échantillon. Pour isoler les différentes spires de bobinage du fil de molybdène, le fil est glissé dans des tubes d'alumine, et disposé en arrangement de type « flûte de pan », comme le montre la photographie en figure 2.6. Cet arrangement est alors enroulé autour d'une pièce cylindrique en cuivre (3) qui contient la cellule interne (9) pour une meilleure homogénéisation de la température. Le bloc isolant en nitrure de bore permet de faciliter le montage en contraignant la forme finale du four. Une céramique isolante thermiquement en alumine (4) entoure le tout. Un Eurotherm et une alimentation à courant continu de marque Midec (alimentation de type SK 60–30) contrôlent la régulation de la température en fonctionnant en limitation de tension. Pour nos échantillons, l'ordre de grandeur de la puissance dissipée par le four correspond à une alimentation extérieure de (12 A $\times$ 10 V), pour une température de 200°C.

L'utilisation du molybdène s'explique par sa forte résistivité électrique (à 20°C, elle vaut 0,052 $\mu\Omega$.m à 20°C, contre 0,017 $\mu\Omega$.m pour le cuivre [84]), et qui de plus augmente avec la température (0,076 $\mu\Omega$.m à 100°C, et 0,77 $\mu\Omega$.m à 2 500°C). Par ailleurs, il possède une bonne résistance aux chocs thermiques, grâce à une faible capacité thermique, une forte conductivité thermique et un très faible coefficient de dilatation linéique (le plus bas des métaux purs), ce qui facilite de surcroît la fabrication des fours.



1. Piston (non-rentré) de la cellule interne (9)
2. Trous faits dans le répartiteur afin d'installer chacun des thermocouples
3. Répartiteur en cuivre
4. Bloc isolant en alumine usinable (un des cinq blocs visibles dans le schéma de la figure 2.2)
5. Fenêtre de fluorescence dans le répartiteur
6. Bloc isolant en nitrure de bore
7. Four résistif (les éléments visibles sont les baguettes d'alumine isolantes)
8. Fenêtre pour le faisceau incident dans le répartiteur
9. Cellule interne

Note : La hauteur de l'ensemble est de 85 mm ou de 100 mm selon la taille de la cellule interne choisie.

FIG. 2.5 – Schéma (quart de coupe) de la partie interne de la cellule de fluorescence (chauffage et échantillon).

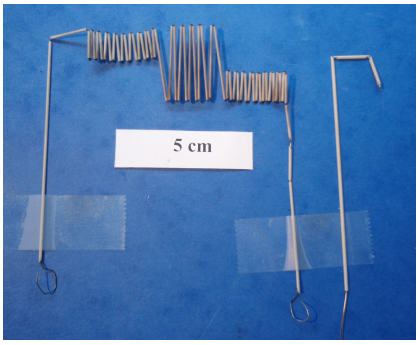


FIG. 2.6 – Photographie d'un four (à gauche) et d'un thermocouple (à droite) utilisé dans nos expériences.

2.3.6 Les thermocouples

Nous fabriquons des thermocouples de type K grâce à deux fils de matériau différent, l'un en chromel (c'est-à-dire un alliage de nickel et de chrome) et l'autre en alumel (un alliage de nickel, de 5% d'aluminium et de silicium). Le principe de mesure des thermocouples repose sur l'effet Seebeck. En théorie, deux métaux différents sont reliés par deux soudures à des températures différentes, ce qui génère une différence de potentiel dépendant de la différence de température entre les deux soudures. Dans notre cas, une seule soudure entre l'alumel et le chromel est placée à l'endroit où nous voulons mesurer la température, et l'électronique de l'eurotherm joue le rôle de compensation de la soudure « froide ». Les thermocouples de type K permettent une mesure dans une large gamme de température (de -270°C à 1372°C) ; la précision obtenue avec ce système est de 0,1% en valeur absolue.

Pour isoler les deux fils du thermocouple, dont la soudure est placée près de la zone échantillon, ces derniers sont glissés dans des baguettes d'alumine (cf. figure 2.6). Les deux thermocouples ainsi que le système de chauffage sont placés le plus près possible de l'espace échantillon, afin d'avoir une lecture et un contrôle le plus précis possible de la température. L'ordre de grandeur de la distance est de 5 mm dans les deux cas (c'est-à-dire entre la zone échantillon et le thermocouple ou le système de chauffage). Malgré ces précautions, il existe un gradient de température entre celle mesurée par les thermocouples, et celle réellement appliquée à l'échantillon. Ce gradient dépend de la géométrie de l"autoclave utilisé, notamment l'ouverture des fenêtres, qui constituent une zone froide. Les échanges thermiques sont par ailleurs favorisés par la pression d'hélium appliquée.

Il est possible de mesurer ce gradient pour chaque autoclave grâce à des mesures indirectes de la température, notamment des mesures de la densité de l'eau pure, à travers son absorption de faisceau X. Ce gradient est donc explicité pour chaque technique expérimentale dans les chapitres correspondants[2]. Enfin, comme les thermocouples et le four utilisés dans nos expériences ont une durée de vie limitée (entre 3 et 10 semaines d'expériences), il est particulièrement intéressant de les fabriquer soi-même. Cette durée de vie est liée à une cristallisation des matériaux avec le temps, ainsi qu'au dépôt de gaz, ou de poussières sur les thermocouples, ce qui provoque des phénomènes de court-circuit, et donc une mesure de la température à un endroit différent. Par ailleurs les montages successifs de ces thermocouples peuvent fragiliser les fils, et les casser.

2.3.7 La cellule interne

La cellule interne, comme nous pouvons le voir sur le schéma 2.5, est un tube, dans lequel se glissent deux pistons. Les choix des matériaux de ces différents éléments seront discutés de manière générale dans la sous-section 2.3.8,

[2]Par exemple, dans le cas de la spectroscopie d'absorption X, on obtiendra la relation suivante : $T_{échantillon} = 3,51 + 0,937 \times T_{thermocouples}$.

et plus particulièrement pour chaque type d'expérience dans les sections suivantes (sections 2.4, 2.5, 2.6 et 2.7). En effet, de même que pour les fenêtres, la cellule interne utilisée pour chaque type d'expérience doit modifier le moins possible les faisceaux qui la traversent. Par exemple, l'absorption minimale correspondra à une épaisseur de la paroi minimale, et une surface polie permettra le passage d'un faisceau visible. Par ailleurs, il est important de s'assurer que la cellule interne est chimiquement inerte lors des expériences en température et en pression.

Deux joints (en viton ou en silicone selon l'expérience) peuvent s'insérer dans des gorges dans la partie extérieure des pistons. Les joints assurent l'étanchéité du milieu transmetteur de pression par rapport à l'échantillon. Cette dernière peut également être obtenue par de très faibles différences de diamètre entre le piston et la cellule (de l'ordre de 5 μm). Les pistons permettent le transfert de la pression entre l'espace échantillon et le gaz environnement (lors de la compression et de la chauffe de l'échantillon, comme lors du refroidissement).

2.3.8 Choix des matériaux pour les fenêtres et les cellules internes

Différents paramètres conditionnent le choix du matériau, que ce soit pour les fenêtres ou pour les cellules internes : une perturbation du signal la plus faible possible, une transmission maximale du faisceau (car on mesure par exemple en absorption X une fluorescence très faible en nombre de photons), et dans le cas des cellules internes une réactivité minimale entre l'échantillon et son contenant, en particulier à haute température. Je précise dans cette sous-section les remarques générales concernant le choix des matériaux, et je reprends brièvement ces éléments dans chacune des sections adaptées aux différentes techniques utilisées.

Cristallinité des matériaux Il est important de distinguer les matériaux utilisés d'une part dans le cas de l'absorption X et de la diffusion Raman inélastique X, et d'autre part dans le cas de la diffusion X (aux petits angles comme aux grands angles). Dans le premier cas, il est primordial d'éviter les matériaux monocristallins qui produisent des pics de diffraction de Bragg, qui sont fonction de l'énergie (variable) du faisceau incident, et qui vont particulièrement parasiter le signal mesuré. Nous choisirons donc des matériaux amorphes ou polycristallins.

Dans le deuxième cas, on mesure la diffusion des rayons X par l'échantillon, les matériaux traversés doivent donc eux-mêmes diffuser les photons le moins possible. Les matériaux monocristallins, qui ne diffusent pas le rayonnement, paraissent donc adaptés, malgré le fait qu'ils donneront des pics de diffraction (en comparaison, les matériaux polycristallins, ne donneront pas de pics, mais des anneaux de diffraction, ce qui est encore plus néfaste aux données). Des adaptations expérimentales seront alors nécessaires : il est ainsi possible d'orienter l'autoclave pour faire disparaître ces pics de diffraction, et le cas échéant de coller

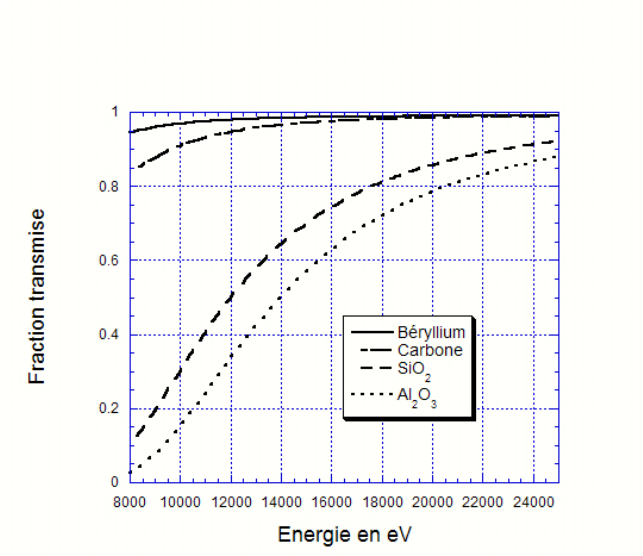


FIG. 2.7 – Variation de la fraction transmise de faisceau de rayons X en fonction de leur énergie pour quatre types de matériaux avec une épaisseur pour tous de 300 μm. Les différents matériaux, à savoir du béryllium, du carbone, de l'Al_2O_3, et du SiO_2, ont des densités respectivement de 1,848 g/cm^3 pour le béryllium, de 1,42 g/cm^3, pour le carbone vitreux, 2,2 g/cm^3 pour SiO_2 et 3,97 g/cm^3 pour l'Al_2O_3 (dans ces deux derniers cas, cette densité correspond à la valeur théorique) [85].

des masques en plomb sur la caméra, ou d'appliquer des masques informatiques lors du traitement des données.

Enfin, la cristallinité des matériaux n'intervient pas dans le cas du Raman optique, les mesures nécessitent uniquement des matériaux transparents au rayonnement visible, et avec le minimum de fluorescence dans ce domaine de longueur d'onde.

Transmission du faisceau La transmission des faisceaux dépend naturellement du matériau traversé, mais également de l'énergie incidente. Selon la littérature (cf. section 2.2), les matériaux utilisés de manière usuelle dans l'étude des fluides à haute température et haute pression sont le diamant, le quartz, ou la silice. Le béryllium est plus rarement utilisé en raison de ses difficultés d'usinage. Ces matériaux respectant les critères précédemment cités, principalement l'absorption du faisceau et la solidité au vu de la pression, j'ai choisi de représenter la variation de la transmission du faisceau en fonction de l'énergie incidente pour du béryllium, du carbone, du SiO_2, et de l'Al_2O_3 (cf. figure 2.7). Ainsi, je vais lister par ordre décroissant de fraction transmise les matériaux possibles et leur

éventuelle utilisation pour chacune des techniques spectroscopiques employées.

Dans toute la gamme d'énergie représentée (qui comprend nos mesures d'absorption X à 10 keV, comme celle de diffusion X aux petits angles à 24 keV), le matériau ayant la meilleure fraction transmise est le béryllium. Du béryllium monocristallin étant beaucoup trop coûteux, ce matériau peut être utilisé dans le cas où un matériau polycristallin est nécessaire, à savoir l'absorption X et la diffusion Raman inélastique X. Le béryllium ne pouvant être utilisé pour les cellules internes[3], nous avons choisi d'utiliser du béryllium pour les fenêtres, et de manière plus précise, du béryllium polycristallin fabriqué par Brush Wellman par pressage à chaud.

Le deuxième matériau ayant une faible absorption dans notre graphique (cf. figure 2.7) est le carbone, il est donc intéressant de voir dans quels cas il peut être utilisé. Pour les matériaux amorphes, et donc l'absorption X, des cellules internes en carbone vitreux sont adaptées aux conditions requises. En effet, des tests expérimentaux ont montré que le carbone vitreux était inerte, notamment par rapport à des phénomènes de précipitation, de dissolution, *etc.* En résumé, les matériaux utilisés dans le cas de l'absorption X et de la diffusion Raman inélastique X sont donc le béryllium et le carbone vitreux.

En ce qui concerne le carbone et les mesures de diffusion X aux petits angles, où le matériau doit être monocristallin, il est malheureusement impossible d'utiliser du diamant : au vu des tailles des fenêtres et des cellules internes, l'usinage, comme les coûts correspondants seraient inaccessibles.

Le choix pour les mesures de diffusion X aux petits angles, pourrait donc se porter sur du SiO_2 monocristallin, c'est à dire du quartz (troisième matériau dans notre classification). Néanmoins, les calculs de contrainte [72] indiquent que des fenêtres en quartz ne pourraient pas résister à la pression appliquée (de 300 à 500 bar). De plus, en ce qui concerne les cellules internes, la réactivité chimique est beaucoup plus importante pour le quartz que par exemple pour Al_2O_3 : on peut comparer à ce sujet les études de corrosion de l'alumine [86] et celle du quartz [87].

Le saphir, qui contrairement au quartz résiste à la pression et de manière plus satisfaisante à la corrosion chimique, est par conséquent le matériau de choix pour les mesures de diffusion X aux petits angles. De plus, pour avoir le moins de lumière diffusée, et de pics de diffraction possibles, nous prendrons soin de toujours faire passer le faisceau parallèlement à l'axe cristallographique $\vec{c}$: pour les fenêtres, cela revient à choisir un axe $\vec{c}$ perpendiculaire à la tangente au sommet du dôme, pour les cellules internes, l'axe $\vec{c}$ est perpendiculaire à leur plus grande dimension. De plus, les propriétés mécaniques de ce matériau différent selon son orientation : elles sont ainsi meilleurs selon l'axe $\vec{c}$, l'orientation choisie améliore donc la résistance à la pression.

Matériau pour le Raman optique Comme nous l'avons dit précédemment, les mesures de Raman optique nécessitent uniquement des matériaux transpa-

[3]en effet, on connaît mal sa réactivité chimique dans le domaine supercritique, et connaissant sa dangerosité, la question n'a pas été approfondie.

rents au rayonnement visible. Comme dans le cas de la diffusion X aux petits angles, nous avons envisagé du quartz, et du saphir poli. Le saphir a ainsi été choisi pour les fenêtres pour résister à la pression appliquée (l'axe cristallographique $\vec{c}$ est donc orienté comme précédemment).

Par ailleurs des essais de cellules internes en quartz ont été menés, mais les importantes propriétés de solvatation des fluides supercritiques empêchent la détection du signal, alors que les mesures de Raman optique sont particulièrement sensibles aux impuretés présentes dans le milieu : lors de la montée en température, le quartz devient opaque, on a donc une dissolution partielle et du SiO_2 dans notre solution, qui peut de plus donner un signal Raman dans le domaine des basses fréquences[4]. Des cellules en saphir poli seront donc utilisées.

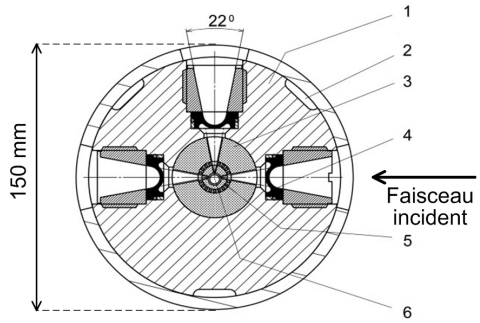
2.4 Cas de l'absorption X

Choix de la géométrie Les mesures d'absorption X nécessitent le passage d'un faisceau incident et transmis d'une dimension caractéristique de (200μm $\times$ 300μm) (sur le CRG-Fame-BM30b à l'ESRF). Dans le cas des mesures en transmission, la taille des fenêtres peut donc être petite. Cependant, pour les mesures de fluorescence, il faut trouver un compromis entre un grand angle de collecte (pour améliorer la qualité du signal), et une ouverture angulaire permettant au système de résister à la pression appliquée. Ceci nous a amené à choisir un angle d'ouverture de 22°pour la fenêtre de fluorescence. Pour les deux autres fenêtres, c'est à dire celles d'entrée et de sortie du faisceau direct, nous avons choisi des fenêtres identiques, pour des raisons d'une part de compatibilité de l'autoclave entre l'absorption X et les mesures de diffusion X aux petits angles, et d'autre part de souplesse expérimentale, en particulier, n'avoir qu'un seul type de fenêtre à fabriquer, et pouvoir les échanger au besoin.

Par ailleurs, afin de minimiser le rayonnement de diffusion élastique, nous choisissons de placer la fenêtre de fluorescence à 90°du faisceau incident, comme le montre le schéma en coupe 2.8 de l'autoclave. En effet, il n'existe pas de diffusion élastique parallèlement à la polarisation du faisceau. Or cette polarisation (sur le CRG-Fame-BM30b à l'ESRF) est perpendiculaire à l'axe du faisceau incident, car la polarisation en sortie de l'anneau de stockage des électrons est perpendiculaire à la tangente de l'anneau. En se plaçant à 90°, nous supprimons donc la diffusion élastique.

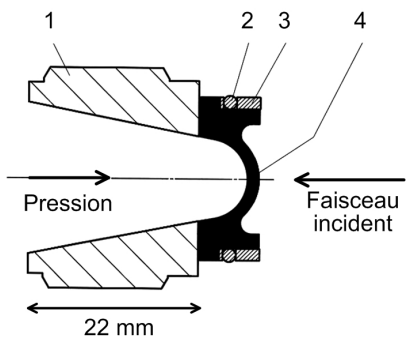
Choix des fenêtres Le matériau ayant une absorption minimale du rayonnement synchrotron X dans la gamme d'énergie utilisée est le béryllium, qui présente par ailleurs de bonnes propriétés mécaniques (cf. sous-section 2.3.8). Plus précisément, du béryllium extrudé de type PF60 est utilisé dans notre cas. Comme le montre la figure 2.9, la forme choisie est un dôme qui correspond

[4]Remarque : le titane et le platine sont souvent utilisés comme container en chimie pour leur très faible réactivité, cependant leur très faible fraction transmise (dans la gamme d'énergie représentée en 2.7, elle se situe entre 5.10^{-13} et 0,33 pour le titane et entre 0 et $2,5.10^{-12}$ pour le platine) ne permet pas leur emploi pour nos différents types de mesures.



1. Enceinte haute pression en inox
2. Chemise de circulation d'eau de refroidissement
3. Bloc d'isolation en alumine usinable
4. Fenêtre de béryllium
5. Four
6. Espace échantillon

FIG. 2.8 – Schéma en coupe de la géométrie des fenêtres utilisée pour l'absorption X, avec des fenêtres en béryllium.



1. Écrou
2. Joint en viton
3. Bague de centrage en laiton
4. Fenêtre en béryllium

FIG. 2.9 – Schéma (en coupe) d'une fenêtre de béryllium utilisée dans l'autoclave de fluorescence avec ses éléments de montage.

à une forte résistance à la pression pour une absorption faible. L'épaisseur est quasiment la même (de 1,5 à 0,8 mm selon la pression appliquée) pour toute l'ouverture angulaire, et l'angle solide de détection est de 22°. Après leur conception, des tests en pression ont été réalisés (cf. figure 2.10) ; ils montrent que la pression limite d'éclatement est de 4000 bar pour une épaisseur d'1,5 mm et que la zone de faiblesse correspond à la zone concave de la fenêtre, l'explosion se produit ainsi sur le sommet du dôme.

Choix de la cellule interne Dans le cas de l'absorption X, nous utilisons une cellule en carbone vitreux (dont une photographie se trouve en figure 2.11). Des essais menés préalablement à notre étude avec des cellules en alumine, ont montré d'une part que l'alumine absorbait beaucoup plus le rayonnement (cf. figure 2.7), et d'autre part qu'elle avait tendance à être poreuse, et a laisser

FIG. 2.10 – Photographie de fenêtres de béryllium de l'autoclave servant aux mesures d'absorption X, à gauche après une explosion à une pression d'eau de 4000 bar, à droite une fenêtre intacte. Ces fenêtres ont une épaisseur de 1,5 mm et un diamètre de 19 mm.

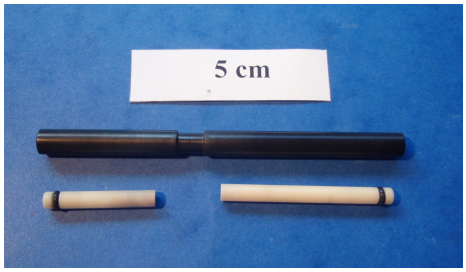


FIG. 2.11 – Photographie d'une cellule en carbone vitreux utilisée pour les mesures d'absorption X.

passer de l'hélium dans la solution[5]. Le diamètre intérieur de ces cellules mesure de 3 à 5 mm en fonction des applications, pour un diamètre extérieur inférieur à 6 mm.

Selon l'expansion voulue, les cellules mesurent de 80 à 100 mm : en effet, pour un volume initial donné de solution, nous pouvons calculer le volume final, et donc l'expansion des pistons nécessaire (correspondant à la température maximale atteinte et donc à la densité correspondante). Par exemple, la figure 2.12 montre la variation de volume en mℓ en fonction de la température pour un déplacement isobare dans le domaine pression – température, avec une pression égale à 300 bar. Dans ces conditions, les densités correspondantes varient entre 1,008 g/mℓ (à 30°C) et 0.098 g/mℓ (à 550°C), ce qui est de l'ordre de grandeur de la plus faible densité accessible.

[5]Le carbone vitreux et les joints en viton sont également poreux, mais dans une proportion plus faible.

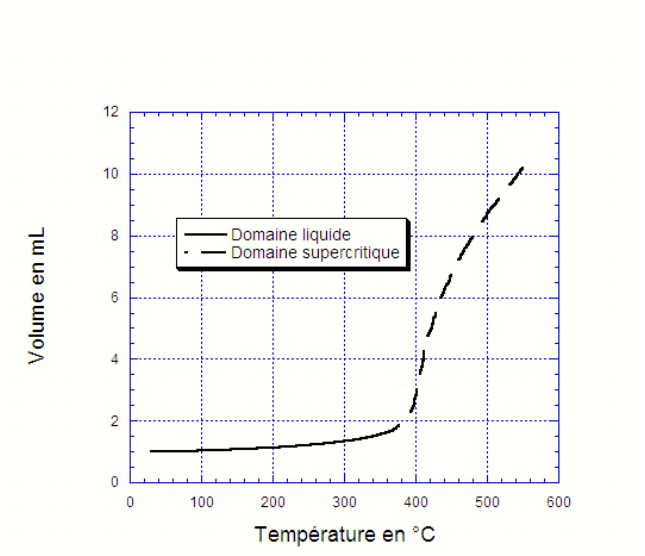


FIG. 2.12 – Variation du volume de l'eau en fonction de la température à 300 bar, le tracé en pointillé indiquant que l'on se situe dans le domaine supercritique. Dans ce domaine en température, la densité varie entre 1,008 g/mℓ (à 30°C) et 0.098 g/mℓ (à 550°C).

2.5 Cas de la diffusion X aux petits angles

Choix de la géométrie La diffusion X aux petits angles nécessite une géométrie assurant à la fois le passage du faisceau direct, et la diffusion autour du faisceau transmis, donc une géométrie selon une droite. En entrée, la fenêtre peut être de petite dimension (le faisceau d'entrée sur le CRG-D2AM-BM02 à l'ESRF est de l'ordre de (100μm $\times$ 200μm)). En revanche, la fenêtre de sortie, comme la fenêtre de fluorescence en absorption X, doit être plus grande, pour pouvoir laisser passer le faisceau diffusé. Néanmoins les données intéressantes pour la diffusion aux petits angles sont collectées dans un domaine angulaire inférieur à 3°environ. Nous faisons cependant le choix d'utiliser l'autoclave utilisé en absorption X, qui possède bien deux fenêtres alignées d'entrée et de sortie, avec un angle solide de détection de 22°. Ce choix est justifié par des avantages expérimentaux, notamment la facilité de changer d'expérience en changeant les fenêtres, et nous donne en outre la possibilité de faire avec le même autoclave des mesures de diffusion X aux grands angles, où cet angle de collecte de 22°est nécessaire.

Choix des fenêtres Les fenêtres utilisées pour les mesures de diffusion X aux petits angles (cf. figure 2.13) sont adaptées à l'autoclave utilisée pour l'absorption X grâce à la même conception que pour les fenêtres de béryllium (repré-

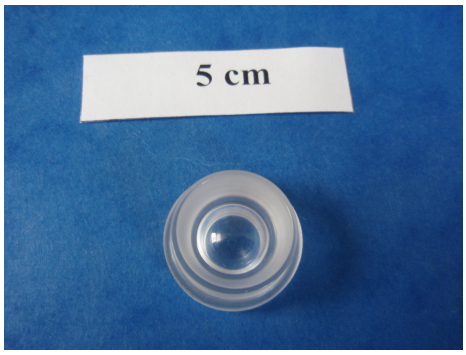


FIG. 2.13 – Photographie d'une fenêtre en saphir utilisée pour les mesures de diffusion X aux petits angles.

sentées en figure 2.9). Ainsi, ces fenêtres présentent une forme bombée, qui leur permet de résister à la pression tout en ayant une épaisseur minimale (0,7 mm). Le choix du saphir permet d'être relativement transparent aux rayons X dans la gamme d'énergie utilisée (24 keV). Nos expériences ont montré qu'à 24 keV les deux fenêtres (d'entrée et de sortie) absorbent environ 52% du faisceau incident [85]. Rappelons enfin, que de manière à minimiser les taches de diffraction lors des expériences, l'axe $\vec{c}$ du cristal est orienté parallèlement au faisceau, c'est à dire perpendiculairement à la tangente au sommet du dôme.

Choix de la cellule interne La cellule utilisée est également en saphir, dont l'axe cristallographique $\vec{c}$ est perpendiculaire à l'axe de la cellule (cf. sous-section 2.3.8). Ses dimensions sont les mêmes que la cellule utilisée dans le cas du Raman optique. Un affinement a été réalisé sur la zone de la cellule traversée par le faisceau, l'épaisseur de la paroi est alors de 300 μm, ce qui correspond à une limite technique d'usinage (cf. figure 2.14).

2.6 Cas du Raman optique

Choix de la géométrie Ce type d'expérience nécessite une géométrie identique à l'absorption X, puisque les mesures se font en rétrodiffusion ou en diffusion à 90°. La fenêtre correspondante doit avoir un angle solide relativement important, afin de laisser passer le faisceau laser, incident comme diffusé. Ceci est compatible avec l'utilisation de l'autoclave servant à l'absorption X, dont les fenêtres possèdent un angle solide de 22°. Par ailleurs, la fenêtre de sortie de cet autoclave nous permet également de visualiser le faisceau transmis, et avoir ainsi des informations qualitatives sur le bon déroulement des expériences.

Choix des fenêtres Le matériau utilisé, le saphir poli est optiquement transparent pour un rayonnement laser dans le domaine du visible : nous avons ainsi

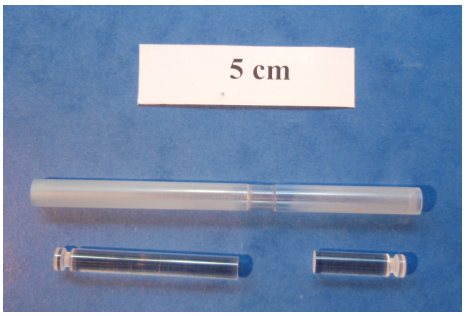


FIG. 2.14 – Photographie d'une cellule interne en saphir utilisée pour les mesures de diffusion X aux petits angles.

utilisé différents types de sources, et les résultats présentés dans le chapitre 3 correspondent à une longueur d'onde de 457,9 nm. D'autre part la forme de ces fenêtres ne doit pas modifier la focalisation du faisceau, par exemple en jouant le rôle de lentille comme cela pourrait être le cas avec des fenêtres en forme de dôme comme en absorption X, ou en diffusion X aux petits angles. Nous avons donc choisi des fenêtres plates en saphir (en photographie sur la figure 2.15), dont l'épaisseur est de 4 mm, ce qui leur permet de résister à la pression appliquée (des calculs ont montré que ce type de fenêtre pouvait résister à une pression de 700 bar). L'axe $\vec{c}$ du cristal est orienté perpendiculairement au plan de la fenêtre, parallèlement au faisceau laser, de manière à augmenter les propriétés mécaniques du matériau (et donc pouvoir diminuer son épaisseur). Un système équivalent à celui utilisé pour l'absorption X ou la diffusion X aux petits angles est utilisé pour le montage de ce type de fenêtre, il est représenté en figure 2.16.

Choix de la cellule interne Cette technique est particulièrement sensible aux impuretés présentes dans le milieu étudié pouvant fluorescer dans la zone de détection. Il est donc important que le matériau choisi soit chimiquement inerte, en particulier à haute température, où les capacités de solvatation du milieu supercritique sont particulièrement fortes et pourraient occasionner une dissolution des impuretés de la cellule interne. De plus, le matériau doit être transparent dans le domaine du visible.

Nous avons donc opté pour une cellule polie en saphir, avec des pistons dans le même matériau, et un montage sans joints, l'étanchéité étant assurée par un très faible espace entre la cellule et les pistons(de l'ordre de 5 μm, cf. sous-section 2.3.8). L'axe cristallographique $\vec{c}$ du matériau est orienté perpendiculairement à l'axe de la cellule, pour respecter l'axe optique du saphir. La cellule mesure 85 mm de hauteur, ses diamètres intérieur et extérieur mesurent respectivement 5 et 6 mm. À l'endroit où le faisceau laser traverse la cellule interne (cf. figure 2.17), un poli optique a été réalisé sur une zone de 5 mm

FIG. 2.15 – Photographie d'une fenêtre de saphir de l'autoclave servant aux mesures de Raman optique. Le diamètre de cette fenêtre est de 19 mm, et l'épaisseur de 4 mm.

de hauteur par l'équipe technique de notre laboratoire (et en particulier par E. Lahera).

De plus, pour s'assurer de la pureté de notre milieu, un protocole expérimental a été développé pour s'assurer de la propreté de notre cellule interne : la cellule, les pistons ainsi que le matériel servant au remplissage sont plusieurs fois rincés à l'eau déminéralisée à $18,2\ \mathrm{M}\Omega$, ainsi qu'à l'éthanol et à des différents solvants ou solutions aqueuses (par exemple de l'acétone, du tétrachloroéthylène, de l'eau mélangée à de l'acide chlorhydrique ou de l'acide nitrique).

2.7 Cas du Raman inélastique X

Choix de la géométrie La technique du Raman inélastique X utilise le rayonnement inélastique pour sonder les seuils d'absorption des éléments légers. À l'inverse de l'absorption X, la détection du signal se fait donc avec un angle dont le sinus est le plus petit possible, autrement dit un angle le plus proche possible de 0°(ou de 180°), tout en évitant d'interférer avec le faisceau incident ou transmis. Cependant, l'encombrement des fenêtres d'entrée du faisceau incident, et celle de sortie du signal de fluorescence nous oblige à choisir un angle de 35°(ou de 145°). Nous avons choisi de construire un autoclave permettant les deux types de mesures (cf. figure 2.18), mais les expériences que nous avons menées ont été faites à 145°du faisceau incident, soit en rétrodiffusion.

Choix des fenêtres Comme pour l'absorption X, le matériau choisi pour les trois fenêtres utilisées (entrée et sortie du faisceau direct et sortie du faisceau de diffusion inélastique) est le béryllium. La détection du signal de diffusion inélastique nécessite un angle de collecte important, nous avons donc choisi d'utiliser des fenêtres similaires à celles utilisées en absorption X, qui sont en

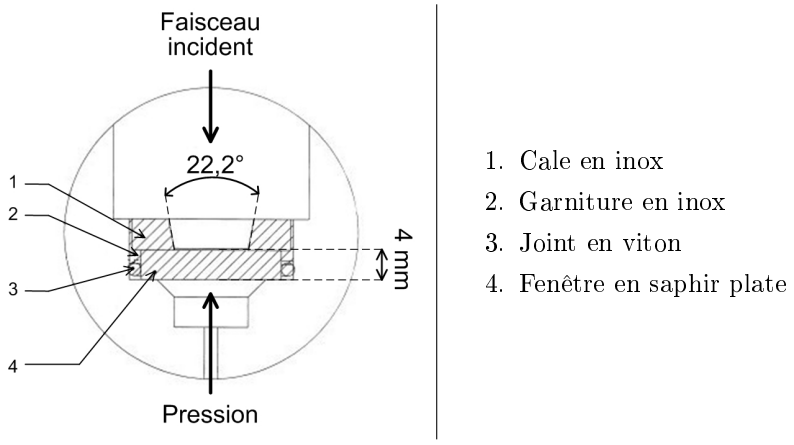


FIG. 2.16 – Schéma (en coupe) d'une fenêtre de saphir utilisée dans l'autoclave de fluorescence avec ses éléments de montage.

béryllium extrudé de type PF60, dont l'angle de solide de détection est de 20°. Le matériau choisi pour les fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau incident est de même le béryllium, mais comme l'angle solide nécessaire est beaucoup plus petit, nous choisissons des fenêtres dont l'angle solide mesure 5°.

Choix de la cellule interne Les essais menés pour les études en Raman inélastique X ont été faits avec la même cellule interne que celle utilisée en absorption X. Il s'agit d'une cellule en carbone vitreux de 85 mm de long, et de diamètre externe est de 6 mm, et dont l'épaisseur sur le chemin du faisceau est de 300 μm.

2.8 Conclusion

Dans ce chapitre j'ai décrit l'autoclave que nous avons utilisé dans toutes nos expériences. Cet autoclave, conçu à l'origine pour des mesures d'absorption X, a été adapté au cours du temps et de nos besoins pour les autres types de techniques, à savoir la diffusion X aux petits et grands angles, le Raman optique, et la diffusion Raman inélastique X. Une grande précision dans la régulation en température et en pression est possible grâce à la séparation du système de chauffage et de mise sous pression, ces deux paramètres pouvant ainsi varier de manière indépendante.

Par ailleurs, entre chaque type d'expérience, et en particulier entre celles qui utilisent des géométries similaires, ou compatibles avec un même autoclave (par exemple l'absorption X, la diffusion X aux petits angles et le Raman optique), les changements à effectuer concernent uniquement la forme et le type de matériaux traversés par le faisceau. En d'autres termes, il est nécessaire d'échanger

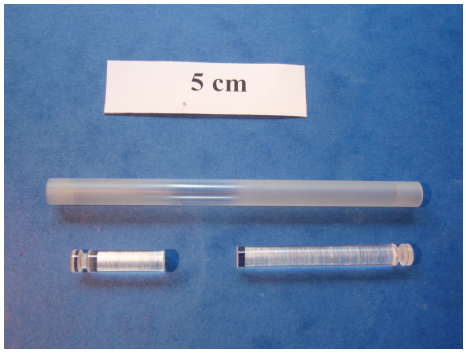
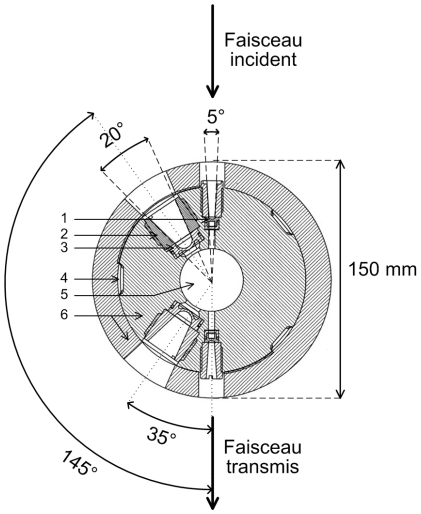


FIG. 2.17 – Photographie d'une cellule interne en saphir, utilisée en Raman optique. On peut voir le poli optique appliqué sur la partie centrale.



1. Fenêtre en béryllium, de diamètre 9mm pour l'entrée du faisceau
2. Écrou de montage de la fenêtre (4)
3. Fenêtre en béryllium, pour le rayonnement inélastique X
4. Chemise de circulation d'eau de refroidissement
5. Emplacement de l'espace échantillon, avec les éléments chauffants et les blocs isolants en alumine (cf. figure 2.2)
6. Enceinte inox haute pression

FIG. 2.18 – Schéma en coupe de la géométrie des fenêtres utilisée pour le Raman inélastique X, avec des fenêtres en béryllium.

uniquement les fenêtres et les cellules internes, ce qui peut se faire facilement.

Chapitre 3

Étude de l'eau et de l'eau deutérée (et leurs mélanges) dans le domaine supercritique par spectroscopie Raman optique

3.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons remarqué que dans le cadre d'une étude de l'évolution de la liaison hydrogène dans l'eau supercritique, la spectroscopie Raman permet de sonder l'environnement local des molécules d'eau (ou d'eau deutérée), par l'intermédiaire des spectres de vibration des modes d'élongation des vibrateurs OH et OD. Nous avons donc souhaité mesurer le spectre de l'eau, en particulier dans un domaine correspondant aux nombres d'onde de ces modes d'élongation, pour une pression fixe supérieure à la pression critique, et une température permettant de passer d'une densité de type liquide (c'est-à-dire supérieure à la densité critique) à une densité de type vapeur (inférieure à la densité critique).

L'objectif est alors de préciser le rôle de la pression sur le spectre de l'eau pure, en faisant varier les valeurs de ce paramètre pour différentes températures. Plus précisément, il s'agit d'avoir une information sur les interactions moléculaires dans l'eau en utilisant la sonde que sont les vibrations d'élongation de cette molécule en raison de leur sensibilité aux liaisons hydrogène et aux interactions dipolaires. En effet, la durée de vie des liaisons hydrogène est de l'ordre de 10^{-13} à 10^{-12} secondes, alors que celle des vibrations d'élongation est de l'ordre de 10^{-14} s. Les conclusions seront alors complétées en étudiant les

mêmes variations de pression sur l'eau deutérée.

En outre, il est intéressant d'étudier l'effet de mélange dans de l'eau et de l'eau deutérée, et en particulier de faire varier la concentration de ces deux espèces. Ainsi, lorsque l'une espèce est diluée par rapport à la seconde, les molécules interagissent peu entre elles, et nous nous affranchissons du couplage inter- et intramoléculaire. Les différentes concentrations nous permettent de visualiser l'évolution générale entre le fluide pur et le fluide dilué.

Ainsi, nous présenterons dans la première section (3.2) les principes généraux de la spectroscopie Raman, puis nous appliquerons ces principes à la molécule d'eau, avant d'illustrer notre étude avec la bibliographie existante sur ce composé (section 3.3). Les mesures de ce chapitre ont été effectuées au « Laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Énergétiques » (Vandœuvre-lès-Nancy) en collaboration avec Jean Dubessy et Thérèse Lhomme, la section 3.4 sera donc consacrée d'une part au mode d'acquisition des données, et d'autre part à la méthode de traitement des spectres expérimentaux.

Nous nous intéresserons alors à l'effet de la pression sur les spectres de l'eau et de l'eau deutérée pures (à 250, 300 et 400 bar) dans la section 3.5, avant d'étudier celui de la concentration des mélanges (section 3.6). La dernière section (3.7) contiendra une conclusion sur ces différents effets.

3.2 Principes de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman utilise la diffusion inélastique de la lumière par les molécules de l'échantillon. De manière générale, la quasi totalité de la diffusion est élastique, ce qui constitue le rayonnement dit « Rayleigh » (son intensité est égale à 10^{-4} fois celle du rayonnement incident). Une faible partie du rayonnement est diffusé inélastiquement, soit avec perte, soit avec gain d'énergie, et ces phénomènes sont appelés respectivement le rayonnement Raman Stokes, ou Raman anti-Stokes. L'intensité de la diffusion Raman est environ 10^{-8} fois celle du rayonnement incident [88].

La différence d'énergie correspond à l'excitation (respectivement désexcitation dans le cas anti-Stokes) d'un mode de vibration. Dans le cadre d'une approximation harmonique, les valeurs de l'énergie de ces modes de vibration sont données par :

$$E_v = (v + \frac{1}{2})\hbar\omega \tag{3.1}$$

où v est le nombre quantique de vibration, $\hbar$ est la constante de Planck réduite, et ω est la pulsation de ce mode. Du point de vue de la mécanique classique, le mode de vibration est apparenté à un oscillateur harmonique, dont la pulsation ω est égale à $\sqrt{K/\mu_r}$, avec μ_r la masse réduite de la molécule, et K une constante de raideur (ou de rappel).

L'effet Raman Stokes est principalement utilisé, car il est beaucoup plus intense. Il est présenté de manière schématique dans la figure 3.1[1]. Ainsi, les raies

[1] Remarque : Les processus considérés dans cette étude ne font intervenir qu'un seul photon

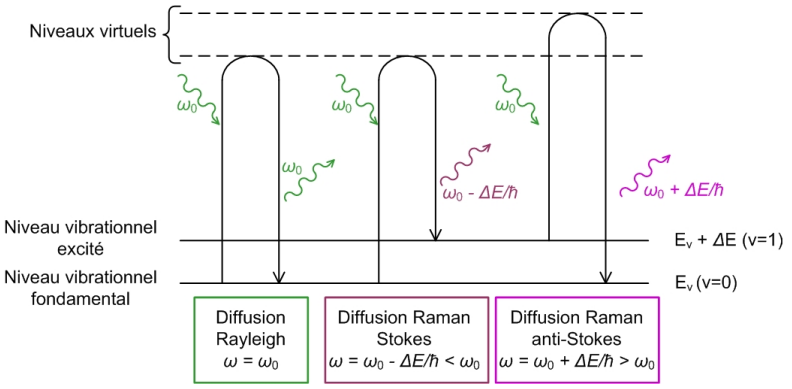


FIG. 3.1 – Schéma de principe de l'effet Raman : les différentes transitions pour la diffusion Rayleigh, Raman Stokes, et anti-Stokes.

Stokes et anti-Stokes font intervenir des niveaux vibrationnels différents : le mode de vibration de départ est un niveau fondamental pour le Raman Stokes, et un mode excité pour le Raman anti-Stokes. La différence d'amplitude entre les raies Stokes et anti-Stokes s'explique par la différence de population entre ces deux niveaux vibrationnels, qui est proportionnelle au facteur de Maxwell-Boltzmann ($e^{-\Delta E/k_B T}$). Les niveaux de plus basses énergies, correspondant aux Raman Stokes, sont par conséquent les plus peuplés à basse et moyenne température, donc donnent les raies les plus intenses.

Par ailleurs, il est important de souligner que les niveaux d'excitation atteints par absorption d'un photon incident sont virtuels. Si un niveau électronique excité est atteint par l'absorption de l'énergie $\hbar\omega_0$, on obtient le phénomène de fluorescence, par exemple pour les molécules organiques présentes en solution, ou le saphir de la cellule interne. Ce signal se superpose au signal Raman et le masque. Dans le cas où l'énergie du photon tend vers une énergie de transition vibrationnelle, on parlera de spectroscopie résonante, ce qui sort du cadre de notre étude.

Historiquement, après les travaux de Lord Rayleigh sur la diffusion élastique (1871, cf. références [89] et [90]), et les prédictions théoriques de A. Smekal et de L. Brillouin sur la diffusion inélastique (respectivement en 1923 [91] et en 1922 [92]), en 1928 C.V. Raman et K.S. Krishnan s'intéressent expérimentalement à la diffusion de la lumière par des liquides, et découvrent la diffusion avec un changement de fréquence [93]. Cependant la spectroscopie Raman ne se développe véritablement qu'avec l'essor des lasers dans les années 1960, qui fournissent une irradiance à l'échantillon suffisante pour obtenir des spectres

du rayonnement incident. Des processus d'interaction à plusieurs photons peuvent intervenir avec une plus faible probabilité, ils constituent les spectroscopies dites d'hyper-Rayleigh, ou d'hyper-Raman (processus à deux photons absorbés), d'hyper-Rayleigh secondaire, ou d'hyper-Raman secondaire (processus à trois photons absorbés), *etc.*...

en des temps d'expérience raisonnables à l'aide de photomultiplicateurs. Ainsi, les lasers permettent d'augmenter la sensibilité aux modes de vibration et le nombre d'échantillons pouvant être étudiés.

3.2.1 Modèle classique de spectroscopie vibrationnelle

Je développerai dans cette section une approche classique dans le traitement d'une part de la molécule, et plus précisément de sa polarisabilité, et d'autre part du champ électrique l'irradiant. Ce développement permet de prédire la dépendance en fréquence et certains aspects des règles de sélection de la spectroscopie Raman. Un développement semi-quantique, dont nous donnerons uniquement les conclusions dans la sous-section suivante, prend en compte une interaction quantique entre la molécule, décrite à l'aide de sa fonction d'onde, et le champ électrique décrit à nouveau de manière classique. Cette démarche permet notamment de prédire les sections efficaces de la diffusion Raman. Le développement présenté ici s'inspire du livre de D.A. Long, « The Raman Effect » [94].

Notre étude considère une molécule individuelle de l'échantillon, irradiée par un faisceau laser, décrit par l'intermédiaire de son champ électrique. La diffusion mise en jeu est incohérente, l'intensité diffusée par un système de N molécules sans interaction peut alors s'exprimer comme N fois celle diffusée par une molécule.

Intensité diffusée par un dipôle électrique Selon la théorie de l'électromagnétisme, la source de la diffusion des photons incidents est l'oscillation du dipôle électrique induit par le champ électrique du faisceau incident[2].

L'intensité diffusée par un dipôle électrique induit par ce champ électrique (oscillant à la pulsation ω_0 et faisant un angle θ avec l'axe du dipôle) s'écrit par unité d'angle solide :

$$I = A\omega_S^4 p_0^2 \sin^2\theta \tag{3.2}$$

où A est défini comme $1/(32\pi^2\epsilon_0 c_0^3)$ avec ϵ_0 la permittivité diélectrique du vide, c_0 la vitesse de la lumière, et p_0 est l'amplitude du dipôle électrique induit dont la pulsation est ω_S. L'enjeu des développements théoriques est donc de déterminer l'amplitude et la pulsation (ou la fréquence) du rayonnement induit.

Lien entre le champ électrique et le moment dipolaire Le champ électrique est caractérisé par un vecteur dépendant du temps $\vec{E}(t)$, et la molécule par son dipôle électrique induit $\vec{p}_{tot}$. Ce dipôle électrique peut être développé comme une somme de dipôles électriques induits, écrits de la manière suivante :

$$\vec{p}_{tot} = \vec{p}^{(1)} + \vec{p}^{(2)} + \vec{p}^{(3)} + \dots \tag{3.3}$$

[2]Dans une première approximation, nous pouvons prendre en compte uniquement le dipôle induit, et nous négligeons le terme électrique quadripolaire et le dipôle magnétique, plusieurs ordres de grandeurs en intensité les séparant du dipôle électrique.

avec $\vec{p}^{(1)} \gg \vec{p}^{(2)} \gg \vec{p}^{(3)}$, ce qui constitue une série convergente. Ces termes sont reliés au champ électrique $\vec{E}$ selon :

$$\vec{p}_{tot} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2}\boldsymbol{\beta} : \vec{E}\vec{E} + \frac{1}{6}\boldsymbol{\gamma} \vdots \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots \tag{3.4}$$

où $\boldsymbol{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité de la molécule (c'est un tenseur d'ordre 2, qu'on peut représenter par une matrice), $\boldsymbol{\beta}$ le tenseur d'hyperpolarisabilité (ordre 3), et $\boldsymbol{\gamma}$ le tenseur d'hyperpolarisabilité secondaire (ordre 4). Nous considérerons dans la suite de ce développement uniquement l'ordre 2, qui sera noté $\overleftrightarrow{\alpha}$, afin de souligner sa dimension. D'après la relation 3.4, le tenseur de polarisabilité représente la façon dont se déforme, ou se polarise le nuage électronique sous l'influence d'un champ électrique incident.

Développement du tenseur de polarisabilité selon les vibrations de la molécule considérée Si une molécule non linéaire comprend n atomes, son nombre de degrés de liberté de mouvement est $3n$. Or trois de ces degrés de liberté correspondent à une translation de toute la molécule, et trois autres d'une rotation (deux pour une molécule linéaire, ce que nous ne prendrons pas en compte). Le nombre de vibrations possibles est alors de $(3n-6)$.

Lorsque l'amplitude des vibrations est faible, ces dernières sont indépendantes les unes des autres, c'est-à-dire que lorsque la molécule vibre selon un de ces modes, aucune autre vibration ne sera excitée. Le tenseur de polarisabilité peut alors se développer comme une série de Taylor selon chacune d'entre elles, ce qui devient en ne considérant que le premier terme :

$$\overleftrightarrow{\alpha} = \overleftrightarrow{\alpha}_0 + \sum_k^{3n-6} \overleftrightarrow{\alpha}'_k \, Q_k \tag{3.5}$$

où k décrit le nombre de vibrations, Q_k leur coordonnée dépendant du temps. $\overleftrightarrow{\alpha}'_k$ est un tenseur dont chacune des composantes est la dérivée de la composante de $\overleftrightarrow{\alpha}$ correspondante par rapport à Q_k, prise à l'équilibre, ce qui s'écrit, par exemple pour la composante (1,1) :

$$(\overleftrightarrow{\alpha}'_k)_{1,1} = \left(\frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}_{1,1}}{\partial Q_k} \right)_0 \tag{3.6}$$

La dépendance de Q_k peut s'écrire pour chacun des $(3n-6)$ modes normaux dans l'hypothèse d'un oscillateur harmonique :

$$Q_k = Q_{k_0} \cos(\omega_k t + \delta_k) \tag{3.7}$$

La pulsation ω_k s'écrit alors :

$$\omega_k = \sqrt{\frac{K_k}{\mu_r^k}} \tag{3.8}$$

où K_k est la constante de force de la liaison associée à la vibration k et μ_r^k la masse réduite de la molécule. Par ailleurs, le champ électrique oscillant $\vec{E}$ peut s'écrire :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \tag{3.9}$$

On obtient alors, en combinant les équations 3.5, 3.7 et 3.9 :

$$\begin{aligned} \vec{p}^{(1)} &= \overleftrightarrow{\alpha} \cdot \vec{E} && (3.10) \\ &= \overleftrightarrow{\alpha}_0 \, \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \sum_k^{3n-6} \overleftrightarrow{\alpha}'_k \, \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos(\omega_0 t) \cos(\omega_k t + \delta_k) && (3.11) \end{aligned}$$

En utilisant l'identité trigonométrique :

$$\cos A \cos B = \frac{1}{2} \left(\cos(A+B) + \cos(A-B) \right) \tag{3.12}$$

on peut écrire l'expression précédente sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{p}^{(1)} = \overleftrightarrow{\alpha}_0 \, \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) \quad &+ \quad \sum_k^{3n-6} \Bigg(\frac{1}{2} \overleftrightarrow{\alpha}'_k \, \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos\left((\omega_0 - \omega_k) t - \delta_k \right) \\ &+ \quad \frac{1}{2} \overleftrightarrow{\alpha}'_k \, \vec{E}_0 Q_{k_0} \cos\left((\omega_0 + \omega_k) t + \delta_k \right) \Bigg) \end{aligned} \tag{3.13}$$

On retrouve donc les trois termes de la diffusion inélastique : le terme Rayleigh, où la fréquence du rayonnement est conservée, le Raman Stokes et enfin le Raman anti-Stokes, où la fréquence (ou la pulsation) de la vibration considérée est respectivement retranchée et ajoutée à celle du rayonnement incident :

$$\vec{p}^{(1)} = \vec{p}^{(1)}_{\text{Rayleigh}}(\omega_0) + \vec{p}^{(1)}_{\text{Raman S.}}(\omega_0 - \omega_k) + \vec{p}^{(1)}_{\text{Raman a-S}}(\omega_0 + \omega_k) \tag{3.14}$$

En résumé, nous avons supposé l'harmonicité des vibrateurs indépendants, nous n'avons pris en compte que l'ordre (1) du développement en série de Taylor du tenseur de polarisabilité et nous n'avons considéré que le dipôle électrique induit linéairement par le champ électrique. Nous sommes alors parvenus à déterminer les variations de fréquences de la diffusion Rayleigh et Raman. En d'autres termes, la mécanique classique permet de calculer la différence de fréquence entre la diffusion Raman et une excitatrice donnée.

Règles de sélection des modes de vibration Le développement précédent montre que la diffusion Raman n'aura lieu que si la dérivée du tenseur de polarisabilité par rapport au vecteur de la vibration considérée possède une coordonnée non nulle, ce qui s'écrit :

$$\exists (i,j) \qquad (\overleftrightarrow{\alpha}'_k)_{i,j} = \left(\frac{\partial \overleftrightarrow{\alpha}_{i,j}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \tag{3.15}$$

En étudiant la façon dont se déforme le tenseur de polarisabilité, lors d'une vibration autour de la position d'équilibre, nous pourrons savoir si un mode de vibration est « actif » en Raman. La théorie des groupes permet ainsi de prédire si un mode normal vibrationnel est actif en spectroscopie Raman, en s'intéressant les symétries de la molécule considérée. La vibration pourra alors être étudiée par spectroscopie Raman, ce qui n'implique pas forcément qu'elle sera effectivement visible, son intensité pouvant être faible. En effet, cette intensité est fonction de la section efficace de diffusion Raman du mode vibrationnel donné en rapport avec une excitatrice donnée.

3.2.2 Modèle semi-quantique de spectroscopie vibrationnelle

Cette méthode utilise l'approximation de Born-Oppenheimer et le modèle du rotateur rigide, grâce auxquels les mouvements électroniques, vibrationnels et rotationnels de la molécule sont découplés. L'énergie totale est donc la somme des énergies électroniques vibrationnelles et rotationnelles. Comme dans le cas précédent, on considère une molécule isolée sous l'action d'un champ électrique, traité de manière classique, alors que la molécule est décrite à l'aide de sa fonction d'onde. Par ailleurs, le traitement utilise la théorie des perturbations, où la fonction d'onde sous champ électrique est une combinaison linéaire de fonctions d'ondes sans champ.

Ce développement permet alors de prédire la quantification des niveaux vibrationnels, et de calculer les énergies absolues de ces niveaux, qui s'écrivent selon l'équation 3.1 (le traitement classique ne donnait que des différences d'énergie, autrement dit des valeurs relatives). Dans le cas où les fonctions d'onde de la molécule sont connues, ces différentes hypothèses permettent de calculer le spectre de la molécule isolée. Des calculs de dynamique moléculaire permettent notamment de calculer avec précision les fréquences associées. Le calcul du spectre complet, et des sections efficaces de diffusion ne pourra être fait que dans le cas de molécules simples isolées, grâce à une théorie développée par Placzek.

3.2.3 Unités utilisées en spectroscopie Raman

Dans tout le développement précédemment présenté, les raies Raman ont été caractérisées par leur pulsation $\omega = E/\hbar$. De manière usuelle[3], le déplacement Raman, ou nombre d'onde, $\tilde{\nu}$ est utilisé pour les spectres expérimentaux, et son unité est le cm^{-1}. Il est défini à l'aide de :

$$E = \hbar\omega = hc\tilde{\nu} \tag{3.16}$$

[3]Cette utilisation est conforme aux recommandations de l'IUPAC, l'« International Union of Pure and Applied Chemistry ».

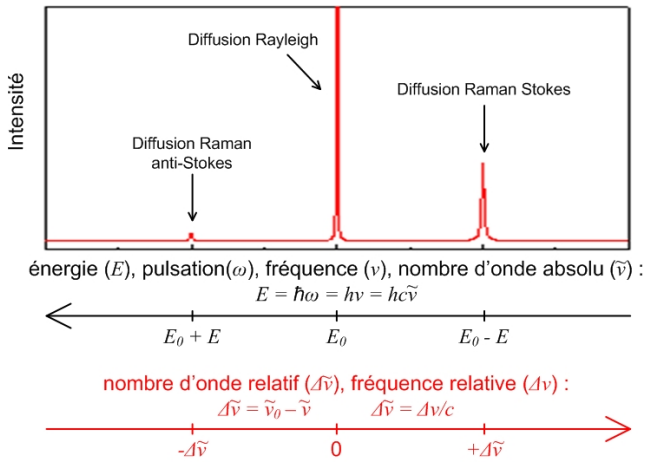


FIG. 3.2 – Schéma des diffusions Rayleigh, Raman Stokes, et anti-Stokes, ainsi que des unités associées.

Afin que les nombres d'ondes correspondant aux processus Stokes soit positifs, on définit un nombre d'onde $\Delta\tilde{\nu}$ relatif à l'excitatrice $\tilde{\nu}_0$ par :

$$\Delta\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu} \tag{3.17}$$

Le schéma de la figure 3.2 représente ces différentes échelles, et les sens de variation. En particulier, les nombres d'ondes et les fréquences varient de la même façon, et dans la littérature, les auteurs confondent ces deux notions, en définissant de même une fréquence relative, positive pour la diffusion Raman Stokes. Nous utiliserons donc également cette appellation, et nous nous exprimerons désormais en nombres d'onde et fréquences relatifs.

3.3 Spectre Raman de l'eau - étude bibliographique

3.3.1 Modes de vibration de la molécule isolée

La molécule d'eau, composée de trois atomes, possède trois modes normaux de vibration ($= 3 \times 3 - 3$) : deux modes d'élongation (symétrique et antisymétrique), et un mode de déformation. Ces vibrations sont schématisées dans la figure 3.3. Elles correspondent à la symétrie de la molécule isolée, notée C_{2v}, cette dernière possédant un axe (C_2) et deux plans de symétrie (Γ_v et Γ_h), comme le schématise la figure 3.4. Cette figure donne également le tableau de caractère du groupe C_{2v}. Grâce à la théorie des groupes, on peut montrer qu'il existe deux modes de vibration de symétrie A_1 (c'est-à-dire symétriques), notés ν_1 pour la vibration d'élongation et ν_2) pour la vibration de déformation et un

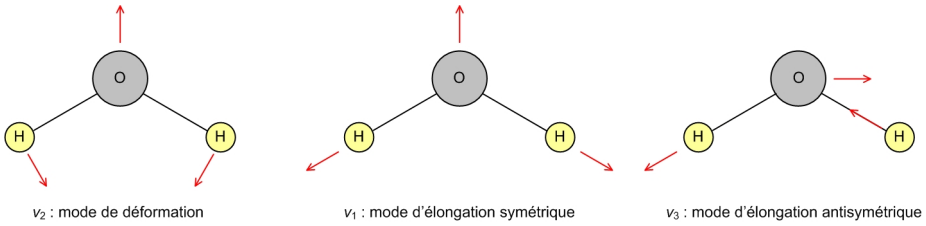


FIG. 3.3 – Représentation schématique des trois modes de vibration de la molécule d'eau et nombres d'onde associés aux molécules isolées.

mode de vibration de symétrie B1 (anti-symétrique), noté ν_3 pour la deuxième vibration d'élongation [95].

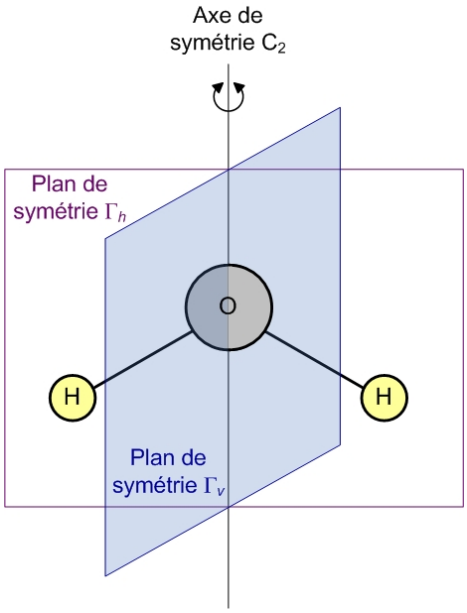
Afin de démontrer que ces trois modes de vibration sont actifs en spectroscopie Raman, il faut s'intéresser au changement de forme de l'ellipsoïde de polarisabilité. En particulier, un mode sera actif si la dérivée du tenseur de polarisabilité par rapport à la vibration considérée est non nulle, ce qui s'étudie grâce à la théorie des groupes. La figure 3.5 représente ces ellipsoïdes et leur variation au cours des trois modes de vibrations, ce que nous pouvons expliquer de façon schématique. Ainsi, lors de l'élongation symétrique (ν_1), la liaison entre l'oxygène et les deux atomes d'hydrogène s'étire, les électrons sont moins liés au noyau, et les liaisons se polarisent plus facilement. L'ellipsoïde subit uniquement des homothéties.

Lors de la déformation correspondant au mode ν_2, les atomes d'hydrogène sont éloignés l'un par rapport à l'autre, et les liaisons deviennent également plus facilement polarisables. La forme de l'ellipsoïde change, et le rapport entre la plus grande et la plus petite longueur diminue avec le rapprochement des atomes d'hydrogène. Enfin, l'élongation antisymétrique produit un changement de direction de l'ellipsoïde, tandis que sa forme et sa taille restent constantes. En conclusion, ces trois modes de vibrations produiront un signal Raman.

Dans le cas d'une molécule isolée, un modèle local de cette molécule associé au calcul de l'Hamiltonien correspondant permet de calculer les fréquences de vibration. Ces dernières étant liées à la masse des atomes, selon l'équation 3.8 (et dans une plus faible proportion aux constantes de force des liaisons intramoléculaires), elles sont différentes pour l'eau et l'eau deutérée. En effet, les masses réduites d'H_2O et de D_2O valent respectivement 0,95 et 1,79 uma, soit une variation de 88,6%. La figure 3.6 présente les valeurs des nombres d'onde pour les molécules H_2O et D_2O, d'après la référence [96].

3.3.2 Spectre Raman de l'eau liquide

Dans le cas de molécules d'eau dans le liquide, où sont présents un nombre important de ces molécules, la description du spectre Raman est beaucoup plus complexe, et plus difficile à interpréter. La variation de l'environnement local autour de chaque molécule de l'eau liquide provoque une rupture de la symétrie.



C_{2v}	E	C_2	Γ_v	Γ_h
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

FIG. 3.4 – À gauche, représentation des éléments de symétrie de la molécule d'eau : un axe (C_2) et deux plans Γ_v et Γ_h. À droite, tableau de caractère pour le groupe de symétrie C_{2v} : E est l'identité, les C_2, Γ_v et Γ_h les autres opérations de symétrie du groupe. Chaque ligne correspond à une représentation irréductible, dont le symbole de la première colonne précise les propriétés (A pour symétrique, B pour antisymétrique. Les $+1$ et -1 sont les caractères de ces représentations.

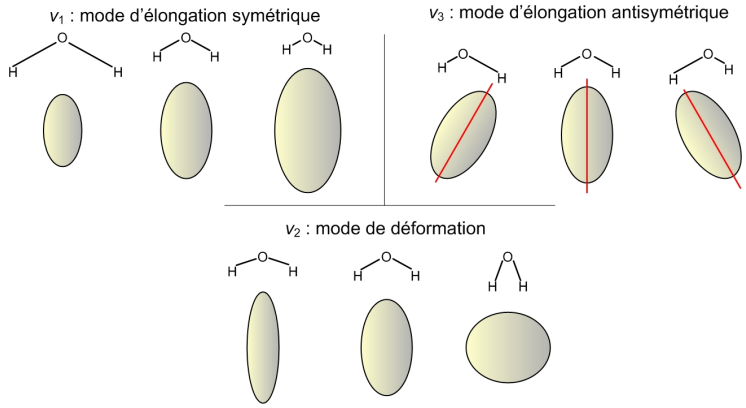


FIG. 3.5 – Représentation schématique des formes de l'ellipsoïde de polarisabilité correspondant à la molécule et son changement de forme au cours de la vibration. Cette figure a été faite en s'inspirant de la référence [88].

	H_2O	D_2O
ν_2 en cm^{-1} mode de déformation	1 594,75	1 178,38
ν_1 en cm^{-1} mode d'élongation symétrique	3 657,05	2 669,40
ν_3 en cm^{-1} mode d'élongation antisymétrique	3 755,93	2 787,92

FIG. 3.6 – Nombres d'onde des vibrations des molécules H_2O et D_2O, issues de la référence [96].

En particulier, la liaison hydrogène modifie les orbitales électroniques, donc le tenseur de polarisabilité (et la constante de l'oscillateur K_k), alors que la durée de vie de ces liaisons hydrogène est suffisamment longue par rapport aux vibrations.

La molécule ne possède alors plus qu'un seul plan de symétrie (le plan passant par ses trois atomes), et il n'est plus possible de définir de manière claire les modes d'élongation (ν_1 et ν_3), qui correspondent à notre domaine d'étude. Cependant, pendant de très courtes durées, certaines molécules peuvent être en symétrie C_{2v}, certains auteurs s'expriment donc encore en termes de modes : en effet on peut montrer que les caractéristiques des mouvements restent très proches des modes normaux, même avec la perturbation due à la liaison hydrogène (cf. les travaux de P.A. Bopp *et al.* [97] et [98]). De manière plus générale, le spectre correspond aux oscillateurs OH (ou OD dans le cas de l'eau deutérée). L'énergie de ces oscillateurs est fonction de leur environnement, et la distribution de ces valeurs est large. Le spectre est donc également élargi, et les fréquences (ou nombres d'onde) des raies Raman changent.

Un des premiers spectres complets à température et pression ambiante a été enregistré par G.E. Walrafen en 1964 [43], et est reproduit en figure 3.7. Sur ce graphique, les auteurs attribuent différentes contributions :

- d'une part des contributions intramoléculaires, les modes fondamentaux de vibration, notés ici $\nu_1 a_1$, $\nu_2 a_1$ et $\nu_3 b_1$, ainsi qu'une harmonique de ces modes $2\nu_2 a_1$,
- et d'autre part des contributions intermoléculaires, les modes de libration de la molécule, notés avec l'indice ℓ, et les modes correspondant à la déformation (ou « bending »), noté h_1, ou à l'étirement (ou « stretching »), noté h_2, de la liaison hydrogène.

Cette approche doit cependant être prise avec précaution, puisqu'elle dépend d'une attribution arbitraire entre des intensités expérimentales liées à l'eau liquide et des modes de vibration d'une molécule isolée.

Par rapport à ces travaux, notre étude expérimentale correspond aux interactions intramoléculaires, les vibrations d'élongation ν_1 et ν_3, c'est-à-dire une zone correspondant pour l'eau à [2 900 – 3 800 cm^{-1}], et pour l'eau deutérée à [2 100 – 2 900 cm^{-1}]. Dans notre cas, l'exploitation des données se fera

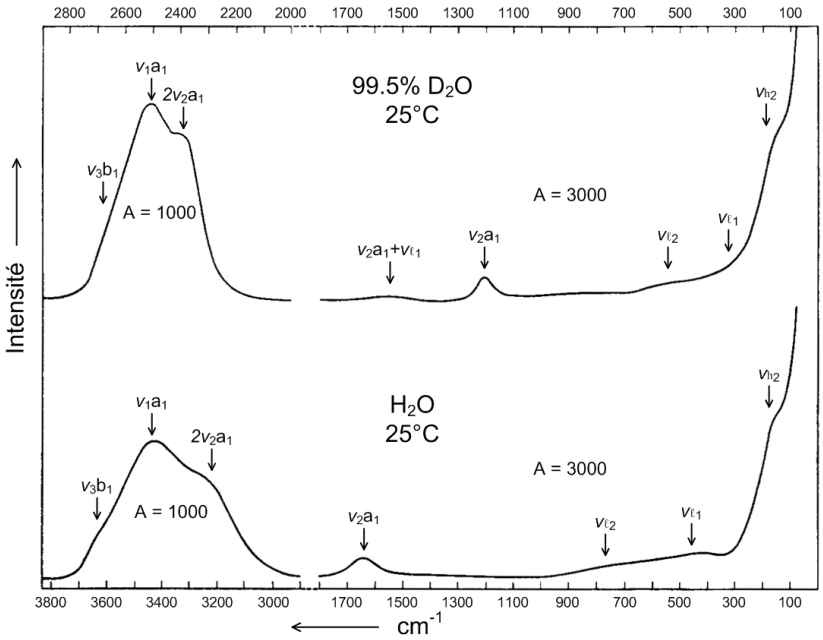


FIG. 3.7 – Spectre issu de l'article de G.E. Walrafen [43]. Le facteur A est un terme d'amplitude utilisé pour la visualisation des différents spectres. Les échelles pour l'eau et l'eau deutérée (en bas et en haut) sont différentes, et croissent de manière inusuelle de droite à gauche. Les notations des modes de vibrations sont expliquées dans le texte. Le mode de vibration $\nu_2 a_1 + \nu_{\ell 1}$ est absent sur le spectre de la molécule H_2O car son nombre d'onde est dans la partie non représentée de ce spectre, c'est-à-dire entre 1 800 et 2 900 cm^{-1}.

donc pour l'eau pure entre 2 460 et 4 160 cm^{-1}, pour l'eau deutérée pure entre 1 650 et 3 350 cm^{-1}, et pour les mélanges de ces deux solvants entre 1 650 et 4 160 cm^{-1}.

Le spectre Raman de la molécule d'eau a été de nombreuses fois mesuré, et son interprétation a fait l'objet d'une multitude de publications. Nous pourrons citer le livre de D. Eisenberg et W. Kauzman [99], ainsi que l'important travail de G.E. Walrafen [100], [101], [102], [103], [104] et [44] ainsi que sa contribution aux volumes édités par F. Franks [105], à savoir le chapitre 5 « Raman and Infrared Spectral Investigations of Water Structure ».

L'interprétation des fréquences de vibration de la molécule d'eau a également bénéficié de nombreux travaux grâce à des mesures de spectroscopie infrarouge. On pourra consulter à ce sujet les références [106], [40], [41], [107] ou encore [108]. Ces études montrent que la force des liaisons hydrogène dépend de la nature exacte des liaisons hydrogène voisines, les liaisons hydrogène les plus fortes donnant un nombre d'onde plus faible [107]. Qualitativement, lorsque la liaison

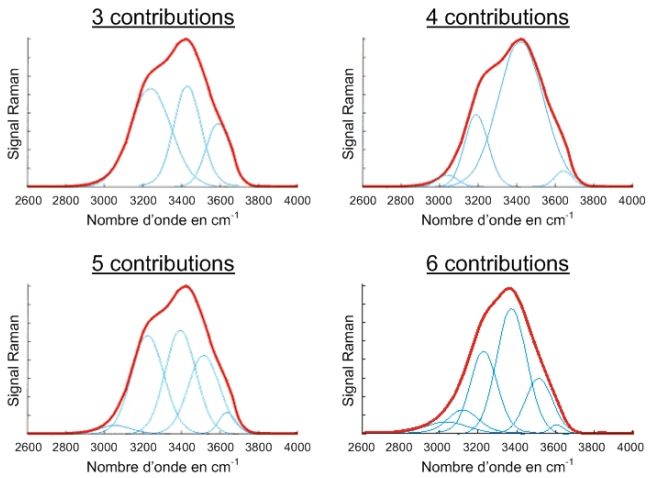


FIG. 3.8 – Possibles décompositions d'un spectre Raman de l'eau liquide, issue de la référence [1].

hydrogène est moins forte, la constante de force de l'oscillateur intramoléculaire est plus grande, donc la fréquence de vibration est plus élevée. On pourra se reporter à la référence [108] pour apprécier la variation de ν_{h2} en fonction de l'étirement de la liaison hydrogène. Un état de l'art sur ce sujet pour être consulté dans le site internet de M. Chaplin [1].

La décomposition en plusieurs composantes du spectre centré autour de 3 400 cm^{-1} est une question très controversée. Il n'existe pas de modèle physique pour prédire les différentes contributions, la décomposition n'est donc que mathématique et son existence est elle-même sujette à caution. Si on admet qu'une décomposition en modes existe, deux autres questions interviennent alors : d'une part, il est mathématiquement très difficile de résoudre une telle décomposition au vu des paramètres à fixer, notamment leur forme (gaussienne, lorentzienne, *etc.*...), et leur symétrie. D'autre part, on peut se demander quel est le nombre de contributions nécessaires. En admettant un nombre fini et fixé de contributions, leur interprétation est contestable, et il est litigieux de leur donner un sens physique *a posteriori*.

Par exemple, le graphique de la figure 3.8 illustre des décompositions en 3, 4, 5 ou encore 6 contributions différentes. La comparaison des décompositions en somme de 3 et 4 est particulièrement intéressante (deux graphiques du haut). Les 3 contributions sont d'intensité équivalente, avec celle à plus basse fréquence plus large. En revanche, les 4 contributions ont une importance très variable : la troisième est prédominante, alors que les deux premières à basse fréquence sont d'intensité beaucoup plus faible. Cette comparaison montre donc que les choix des paramètres influence énormément les résultats obtenus, et donc leur interprétation.

Le nombre d'études consacrées à cette décomposition spectrale est très important. Différentes influences ont été étudiées :

- celle du nombre de liaison hydrogène par molécule ([105], chapitre 5, précédemment cité),
- celle du type de liaison, en particulier la géométrie locale formée par les molécules d'eau voisines [109],
- celle de l'angle de déformation de la liaison considérée [110],
- ou encore celle de la longueur de la liaison hydrogène [111].

Cependant, bien que ces explications et théories soient argumentées[4], il me semble très dangereux de vouloir à tout prix décomposer le spectre, lui attribuer un sens et bâtir notre raisonnement sur ces hypothèses. Je n'ai donc pas poussé plus loin cette approche.

3.3.3 Spectre Raman de l'eau - Évolution en température

Dans l'eau liquide, le nombre de liaisons hydrogène diminue avec l'augmentation de la température, et l'agitation thermique tend à diminuer leur temps de vie. Leur influence sur les modes de vibrations est donc de plus en plus faible, notamment sur les modes de vibrations intramoléculaires ν_1 et ν_3, et les fréquences de ces derniers augmentent avec la température [112], [113].

Des études en température du spectre Raman de l'eau pure pourront également être consultées dans les références [114], [115], [116], ou encore [100]. Dans ces études, les auteurs concluent également à la diminution du nombre de liaisons hydrogène, en accord avec le déplacement vers les hautes fréquences de vibration : les molécules semblent être sous forme de dimères, et dans une plus grande proportion de monomères.

De manière plus générale, les études de M. Boero, M. Parrinello *et al.* [117] et [118] sont fondamentales dans le travail fait dans les calculs de dynamique moléculaire sur l'eau supercritique. Ces études arrivent à simuler la diminution progressive du nombre de liaisons hydrogène, qui, selon eux, se fait de manière linéaire avec la température.

En conclusion, ces deux types d'études s'accordent pour démontrer la diminution du nombre de liaisons hydrogène, mais aucune n'arrive à rendre compte de l'influence des fluctuations de densité, qui doivent pourtant avoir un effet sur ces liaisons.

Remarques qualitatives sur la différence entre les spectres de l'eau liquide et vapeur Il est important de distinguer le spectre des molécules isolées, de l'eau liquide et de l'eau sous forme de gaz. Ainsi, le spectre théorique des molécules isolées présente uniquement trois contributions isolées correspondant aux modes de vibration intramoléculaires. Dans celui de l'eau liquide, ces modes ne sont plus définis, et le signal est une distribution de nombres d'onde, dans un domaine plus étendu.

[4] Une hypothèse également raisonnable consiste à dire que toutes ces explications sont concomitantes, que les différents effets doivent tous être pris en compte, ce qui est pour l'instant impossible de manière exhaustive.

Enfin, dans le cas de l'eau vapeur, seule la vibration d'élongation symétrique ν_1 est observée expérimentalement, l'intensité de la vibration ν_3 étant très faible [46]. De plus, le spectre de l'eau vapeur correspond aux niveaux vibrationnels mais aussi rotationnels. En effet, l'approximation de Born-Oppenheimer montre que l'énergie totale est la somme des énergies électroniques, vibrationnels et rotationnels. Chaque niveau d'énergie vibrationnel est donc divisé en niveaux rotationnels, qui sont actifs en spectroscopie Raman. Par exemple, ces niveaux sont visibles en spectroscopie infrarouge, mais plus faibles en spectroscopie Raman. On pourra consulter la référence [46] à ce propos.

Dans notre étude, nous comparerons donc les valeurs des nombres d'ondes expérimentaux avec les deux nombres d'ondes théoriques ν_1 et ν_3.

3.3.4 Spectre Raman de l'eau / eau deutérée - Effet de mélange

Les différences entre les spectres de l'eau et de l'eau deutérée liquide (cf. figure 3.7) proviennent du changement isotopique entre ces deux molécules. La molécule D_2O est plus lourde qu'H_2O, donc sa masse réduite également (variation de 88,6%), et par conséquent la position du signal est décalée vers les basses fréquences (cf. sous-section 3.3.1).

Par ailleurs, A.K. Soper *et al.* [119] montrent que dans H_2O, les liaisons intramoléculaires OH sont 3% plus longues que OD dans D_2O, alors que les liaisons hydrogènes sont 4% plus courtes dans H_2O et que le signal Raman correspondant à la première liaison intermoléculaire OH est plus asymétrique. Le nombre de liaisons hydrogène est plus faible dans H_2O (3,62±0,1 dans H_2O contre 3,76±0,1 dans D_2O). Si la présence des liaisons hydrogène élargit la bande du spectre des vibrations d'élongation d'H_2O par rapport à la molécule isolée, on s'attendait à ce que la bande du spectre de D_2O soit encore plus large, car les liaisons hydrogène sont plus importantes, ce qui n'est pas le cas. L'effet de la masse doit donc être prépondérant, et les liaisons « deutérium » influencent moins les vibrateurs OD, car leur masse réduite est plus grande.

Lorsque l'on mélange de l'eau et de l'eau deutérée, un équilibre s'installe entre les molécules H_2O, HOD et D_2O :

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$$

Les constantes d'équilibre associées pourront être consultées dans la référence [120]. Lorsque l'on mélange ces deux composés, nous aurons donc quatre types de vibrateurs en présence : des vibrateurs OH fournis soit par les molécules H_2O et soit par HDO, et des vibrateurs OD venant de D_2O et de HDO. Nous considérerons les vibrateurs OH d'une part et OD d'autre part indépendants dans le cas des vibrations d'élongation et nous ne différencierons pas les deux différents types de vibrateurs OH (ou OD). On pourra consulter les travaux par spectroscopie Raman de C.I. Ratcliffe *et al.* [45], de B. Auer *et al.* [121], ou de W. Kohl *et al.* [42]. Y.L.A. Rezus et H.J. Bakker ont par ailleurs étudié la dynamique de vibration et d'orientation de molécules HDO dissoutes dans H_2O [122], mais nous ne développerons pas cet aspect dans cette étude.

	T_C	p_C	ρ_C
H_2O	373,946°C	220,64 bar	0,322 g/mℓ
D_2O	370,74°C	216,710 bar	0,35799 g/mℓ

FIG. 3.9 – Coordonnées du point critique pour l'eau et l'eau deutérée pure, issues de la référence [3]

Les valeurs des coordonnées critiques de l'eau et de l'eau deutérée sont présentées dans la figure 3.9. La différence entre ces coordonnées critiques est assez faible, nous négligerons donc ses conséquences.

3.4 Acquisition et exploitation des données expérimentales

Après avoir établi une procédure expérimentale adaptée, différentes séries d'expériences ont été menées afin d'une part d'étudier le spectre de la molécule d'eau en fonction de la température, des conditions ambiantes au domaine supercritique, et d'autre part de comparer les évolutions de l'eau, de l'eau deutérée et de différents mélanges des deux. Je détaillerai dans cette section le montage expérimental et l'exploitation des données obtenues, qui ont notamment nécessité une soustraction d'un fond de fluorescence. La dernière sous-section sera consacrée à la calibration de la température.

3.4.1 Développement technique de la cellule interne et mode d'acquisition

Préalablement à l'acquisition des données, nous avons établi un dispositif expérimental précis. Le choix du matériau de la cellule interne et du type de joints utilisés a été cruciale, car les fluides supercritiques ont tendance à dissoudre les contenants et les impuretés présentes à leur surface (cf. section 2.6, chapitre 2). Ainsi, comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre, les données enregistrées présentent un fond continu, en dehors des zones pour lesquelles nous savons que le signal enregistré a une signification physique. Ce fond est lié à des luminescences parasites dues à des pollutions encore mal comprises.

Ainsi, avant d'acquérir les données finales, nous avons considérablement réduit ce fond de fluorescence au cours des différentes séries d'expériences. En particulier, nous avons progressivement changé le type de joint, puis changé de montage afin d'utiliser une cellule interne sans aucun joint. Les données présentées dans cette étude ont été enregistrées grâce à une cellule interne et des pistons en saphir poli, où l'étanchéité est assurée par un montage sans joints et des pistons ajustés finement. L'espace entre les pistons et la cellule interne est de l'ordre de 5 μm, sur un diamètre de 5 mm. Par ailleurs, nous avons choisi une radiation excitatrice appropriée (457,9 nm) afin de rejeter la fluorescence

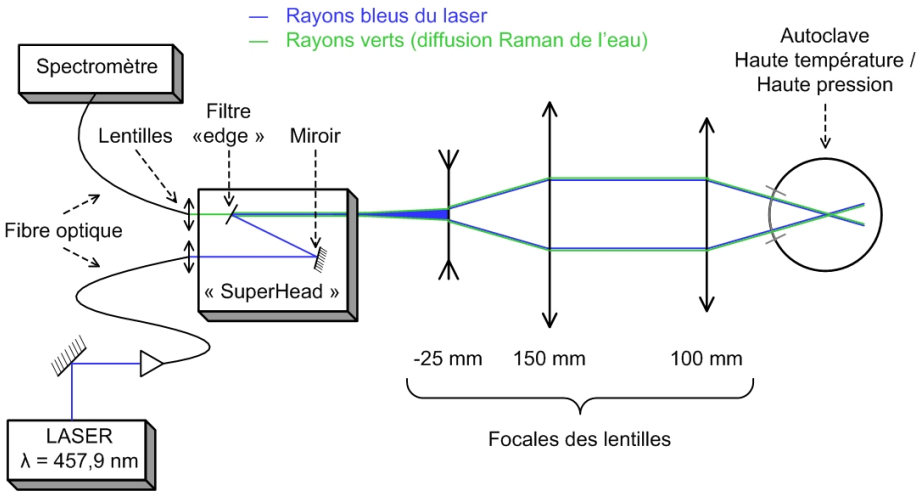


FIG. 3.10 – Représentation schématique du montage optique. Les échelles ne sont pas respectées.

du saphir hors de la gamme spectrale étudiée.

De plus, la pureté des échantillons, c'est-à-dire de l'eau et de l'eau deutérée, a été augmentée, et les différents matériaux en contact avec le milieu supercritique ont subi une procédure de nettoyage chimique précise avant chaque enregistrement (cf. section 2.6, chapitre 2). Malgré des qualités de données différentes lors de ces essais, les signaux se superposaient de manière satisfaisante, quels que soient les signaux parasites. Nous avons donc confirmé que le signal pouvait être modifié, mais pas dégradé, par la fluorescence parasite.

Enfin, les acquisitions ont été faites à température variable et pression constante. Au vu du faible temps d'enregistrement des spectres Raman (2 secondes), la durée des expériences est celle de la montée en température. Afin d'avoir le même ordre de grandeur du fond de fluorescence pour toutes les acquisitions, nous nous sommes assurés qu'elles correspondaient à une même durée, soit environ 18 minutes entre la température ambiante et le domaine supercritique, la pression ayant été au préalable fixée.

3.4.2 Montage optique expérimental

Le montage optique est schématisé dans la figure 3.10. La radiation excitatrice utilisée, correspondant à une longueur d'onde $\lambda_0 = 457,9$ nm (soit 21 838,8 cm^{-1}), provient d'un laser à Argon ionisé (de marque 2020 Spectra-Physics). La puissance à la sortie du laser est de 200 mW, tandis que celle à la sortie du système de focalisation du laser est de l'ordre de 100 mW.

La géométrie utilisée est un système en rétro-diffusion. Lors de l'émission, la radiation du laser est focalisée par une fibre optique jusqu'à un module de

type « SuperHead » (de marque Jobin-Yvon-Horiba) comprenant un miroir et un filtre « Edge ». Ce dernier permet notamment de rejeter les radiations autour de la diffusion Rayleigh, beaucoup plus importante que la diffusion Raman, qui gênerait son observation et empêcherait le détecteur de voir le faisceau incident. Ainsi, les radiations ayant des nombres d'ondes relatifs à l'excitatrice inférieurs à 100 cm^{-1} sont réfléchies. Ceci revient à ne transmettre que les nombres d'ondes absolus inférieurs à 21 738 cm^{-1}, soit environ 460 nm en longueur d'onde.

Le système d'analyse spectrale, ou spectromètre, comprend un réseau holographique 600 traits par mm ou un réseau 1 800 traits par mm, et sa focale est de 300 mm. Le détecteur CCD (pour « charge-coupled device », ou détecteur à couplage de charge) est refroidi à l'azote liquide. Les spectres ont été enregistrés à l'aide du réseau à 600 traits avec une résolution spectrale de 10 cm^{-1}. Le domaine enregistré correspond à l'intervalle [700 – 5 500 cm^{-1}], tandis que, comme nous l'avons écrit précédemment, les domaines d'intérêt confondus pour l'eau et l'eau deutérée est [1 650 et 4 160 cm^{-1}].

3.4.3 Exploitation des données expérimentales

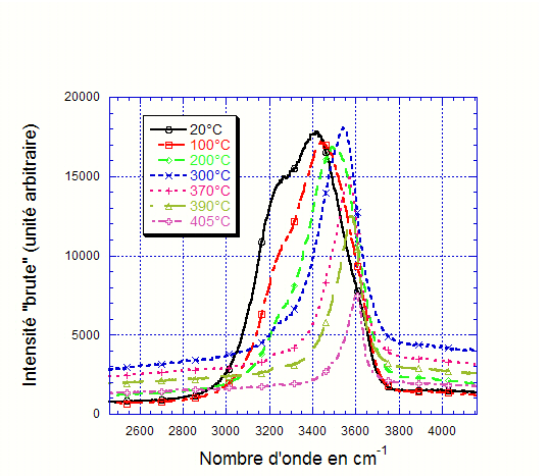
Lors de l'acquisition des données expérimentales de cette sous-section, la pression était fixée à 250 bar, et nous avons fait varier la température entre 20 et 405°C. Le traitement détaillé ici a été appliqué aux autres données, dont nous ferons l'étude dans les sections suivantes. La calibration permettant d'accéder aux nombres d'onde relatifs (donc de placer le zéro de l'excitatrice) s'est faite en mesurant le spectre Raman du diazote N_2, dont la position est connue.

Soustraction du fond continu L'acquisition des données s'est faite dans un domaine en nombre d'onde compris entre 690 et 5 540 cm^{-1}. Cependant les données relatives aux modes d'élongation symétriques et antisymétriques qui nous intéressent se situent sur un domaine plus réduit (entre 3 000 et 3 800 cm^{-1} dans le cas des vibrateurs OH). La soustraction appliquée, que nous allons détailler, s'est donc fait entre 2 460 et 4 160 cm^{-1}, ce qui permet d'obtenir une bonne estimation de la ligne de base, qui varie pour chaque acquisition en raison de la luminescence. Les données dites « brutes » sont présentées dans la figure 3.11 (en haut, à gauche). Pour des raisons de visibilité, seules certaines températures ont été représentées.

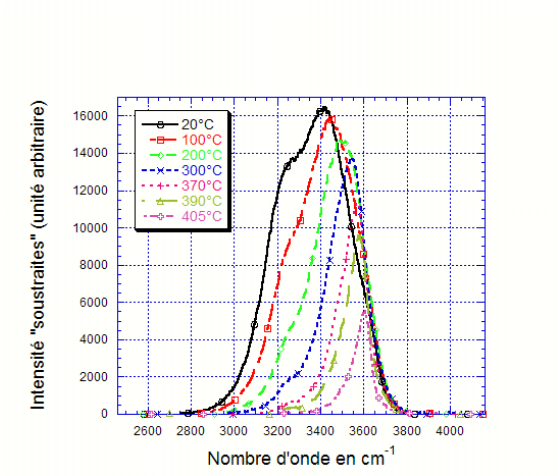
Comme nous l'avons dit précédemment, les données dites « brutes » présentent un fond continu, qu'il est nécessaire de supprimer de manière informatique. Le logiciel WinPLOTR [123], prévu traditionnellement pour des données de diffraction m'a permis de soustraire ce fond : en choisissant de manière graphique des points d'ancrage sur le spectre en dehors d'une zone contenant une contribution Raman (cf. figure 3.11, en bas, à gauche), le logiciel produit une fonction dite « spline », qui est une fonction polynomiale par morceaux. La fonction dite « de fond » correspond donc à une interpolation des points choisis. En soustrayant cette fonction de fond à nos données « brutes », nous obtenons un nouvel ensemble de données. Ces dernières sont représentées dans la figure 3.11 (en haut, à droite), dans les mêmes conditions que les données brutes.

Exploitation des données expérimentales

Données « brutes »



Données « soustraites »



Détail de la soustraction

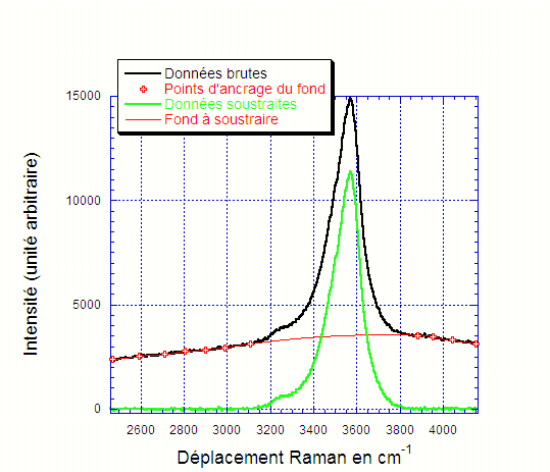


FIG. 3.11 – Cas de l'eau pure à 250 bar : présentation des données « brutes » (en haut, à gauche) et « soustraites » (en haut, à droite) en fonction de la température appliquée. En bas, soustraction d'un fond de fluorescence à l'aide du logiciel winPLOTR à 370°C.

Calculs de positions, de largeurs et d'aire du signal Selon G.E. Walrafen [43], le signal étudié correspond à la superposition de différentes contributions de la molécule d'eau, en particulier les deux modes d'élongation (ν_1 et ν_3), et une harmonique du mode de déformation ($2\nu_2$). Dans le cas de l'eau H_2O, ce signal correspond à un nombre d'onde entre 2 460 et 4 160 cm^{-1}.

La décomposition de ce signal étant controversée (cf. sous-section 3.3.2), j'ai choisi de m'intéresser au signal total, et j'ai donc déterminé les caractéristiques suivantes :

- la position du maximum d'intensité de la courbe (en cm^{-1}), notée $\tilde{\nu}_{max}$
- la position du barycentre du signal (en cm^{-1}), notée $\tilde{\nu}_{bary}$, que nous allons expliciter,
- les intensités aux nombres d'onde du barycentre et du maximum (en unité arbitraire), notées respectivement I_{bary} et I_{max},
- et enfin les deux largeurs à mi-hauteur correspondantes (en cm^{-1}), notées $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$.

Grâce au logiciel Scilab, la position du maximum $\tilde{\nu}_{max}$, la largeur à mi-hauteur $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ et l'intensité I_{max} ont été déterminées de manière directe sur l'ensemble des points expérimentaux. En effet, différents essais m'ont montré que des lissages, ou des interpolations du signal ou de sa dérivée première n'amélioraient pas la qualité des informations, voire les déformaient.

Le barycentre du signal $\tilde{\nu}_{bary}$ est plus précisément le barycentre de l'intensité en fonction du nombre d'onde. Si on note (x_i, y_i) l'ensemble des points, c'est-à-dire x les nombres d'ondes, et y leur intensité, le barycentre $B(x, y)$ est calculé grâce à :

$$B(x, y) = \frac{\sum_i (x_i \times y_i)}{\sum_i y_i} \tag{3.18}$$

L'intensité Raman I_{bary} associée au barycentre est le premier point enregistré dont l'abscisse est supérieure au barycentre calculé. Ce paramètre nous permet de suivre l'évolution du nombre d'onde moyen du signal, alors que le maximum peut avoir des variations plus brutales lorsqu'une « composante » du signal Raman en dépasse une autre.

Notons que le calcul de ce barycentre a été possible sur tout le domaine choisi (à savoir entre 2 460 et 4 160 cm^{-1}), grâce au traitement préalable de soustraction du fond. Cette soustraction nous assure que les résultats obtenus sont conformes au signal physique, et ne sont pas perturbés par le poids du fond ou encore le choix des bornes de calcul.

En résumé, nous pourrons suivre les variations absolues de la position du signal et de sa largeur en fonction de la température. En revanche, l'intensité du signal ne pourra être consultée que de manière relative, afin d'observer son évolution par rapport à la densité ρ. En effet l'intensité maximale varie théoriquement avec le nombre de molécules diffusant le signal, donc à ρ. On peut ainsi écrire :

$$I_{Raman}(\lambda_0, \tilde{\nu}_i) = I_0 N \sigma(\lambda_0, \tilde{\nu}_i) \Omega F(\lambda_0, \tilde{\nu}_i) \tag{3.19}$$

où I_{Raman} est l'intensité Raman relative à la radiation excitatrice λ_0 et au nombre d'onde $\tilde{\nu_i}$, I_0 l'irradiance à l'échantillon, N le nombre de molécules diffusantes (donc proportionnel à la densité ρ en supposant que le volume sondé est constant), σ la section efficace, Ω l'angle solide de collection et F le facteur de réponse en intensité de l'appareil de mesure. Pour cette étude, nous considérons que ce dernier facteur est constant dans la gamme de nombres d'ondes mesurés.

Nous ne pouvons cependant pas obtenir des mesures d'intensités absolues (I_{bary} et I_{max}). En effet, ces valeurs absolues possèdent une erreur liée à une diffusion légèrement différente pour un même dispositif expérimental. En effet, lorsque l'on change d'échantillon, l'autoclave peut être faiblement déplacé, et la cellule interne peut tourner sur son axe vertical. L'épaisseur de cette dernière et surtout son polissage peuvent être dans une faible mesure irréguliers. Le trajet optique légèrement différent se traduit alors par des irradiances à l'échantillon variables et des rendements de collection du signal Raman également différents. La diffusion du faisceau laser et donc son intensité pourront par conséquent varier selon les expériences. Pour s'affranchir de ce problème, et observer les évolutions relatives, nous normaliserons donc les intensités diffusées maximales à 1 à température ambiante. Pour des raisons de lisibilité, les représentations graphiques seront en outre translatées, mais nous reviendrons sur cette notion accessoire ultérieurement.

Estimation des erreurs associées Dans ce contexte, nous avons évalué les erreurs sur ces paramètres : concernant le barycentre et le maximum, nous l'avons estimé égal au pas en nombre d'onde, ce pas étant lié à la détection du signal, notamment le réseau choisi (ici, 600 traits). En effet, cette variable intervient dans le calcul du barycentre ou du maximum, et l'erreur liée à la détection elle-même est négligeable devant elle. Dans notre gamme d'étude, ce pas varie entre 4,6 et 5,6 cm^{-1}, j'ai donc pris une erreur fixée à 6 cm^{-1} pour $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$. Pour des raisons équivalentes, j'ai estimé l'erreur sur les largeurs à mi-hauteur $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ à 2 fois le pas utilisé, soit 12 cm^{-1}.

Les évaluations des intensités associées au barycentre et au maximum, I_{bary} et I_{max}, sont en revanche beaucoup plus complexes. Ainsi, l'influence de la soustraction du fond continu est particulièrement importante. Au vu la qualité des données, j'ai choisi d'estimer cette erreur à 5% de leurs valeurs, pour l'intensité au maximum et l'intensité au barycentre. Ces 5% prennent en compte les différents effets suivants, classés par ordre décroissant d'importance :

- l'effet des indices optiques, connu sous le nom de « champ interne » [124] : si la densité change, l'indice de réfraction change également. Par exemple celui de l'eau vapeur vaut environ 1, et celui de l'eau à température et pression ambiante environ 1,3. Or dans le cadre de la théorie du champ interne [125], la section efficace doit être multipliée par un terme dépendant des indices optiques et de la longueur d'onde excitatrice. En particulier, si l'indice de réfraction augmente, la section efficace augmente également. En résumé, il existe un effet d'augmentation de l'intensité diffusée avec les augmentations des indices optiques et de la densité. Malheureusement,

cette variation n'est pas quantifiable.
- Le changement d'indice provoque un changement du trajet optique dans l'échantillon (à l'aller comme au retour), notamment lors de la réflexion par rapport à la paroi de la cellule interne. Cet effet serait très compliqué à calculer avec précision.
- Dans l'expression exacte des sections efficaces [94], un terme dépendant de la température intervient[5]. Cependant, cette expression est calculée dans le cadre de la théorie de Placzek, qui suppose les vibrateurs libres, donc de manière rigoureuse elle n'est valable que pour les gaz, et on ne connaît pas son expression exacte dans le cas des liquides.
- Enfin, il est possible que la présence de la liaison hydrogène change les sections efficaces des vibrateurs.

3.4.4 Incertitude sur la température - Choix de la représentation graphique

Dans cette section, nous avons noté les différents paramètres du signal, tels que le maximum, le barycentre, les largeurs à mi-hauteur et les intensités associées, sous le terme générique p_i par commodité d'écriture.

Les phénomènes critiques que nous souhaitons observer dans ce chapitre présentent de très fortes variations dans le domaine supercritique. Pour des valeurs de la pression proche de la pression critique, les variations sont donc très importantes dans un faible domaine en température, alors que le domaine en densité est beaucoup plus étendu. Par conséquent, les représentations graphiques des p_i en fonction de la densité sont plus appropriées que celles en fonction de la température, car elle représente la distance moyenne entre les molécules d'eau mais ne prend pas en compte les fluctuations de densité. Il est donc fondamental de quantifier de manière précise ce paramètre.

Alors que la régulation de la température possède une erreur relative de 0,1°C, nous savons qu'il existe un gradient de température dans l'autoclave, donc une différence de température entre la température mesurée par les thermocouples, et la température effective de l'échantillon. Nous avons évoqué ce problème dans le chapitre 2 (sous-section 2.3.6). Comme nous souhaitons étudier les paramètres p_i en fonction de la densité de l'échantillon, cette erreur a des conséquences particulièrement importantes sur la densité[6]. Nous avons donc choisi d'utiliser une calibration indirecte de la température, qui nous permet d'estimer directement la densité du système.

Ainsi, la différence de température entre la température réelle et la température mesurée par les thermocouples dépend de chaque autoclave utilisé, et nous ne l'avons malheureusement pas mesuré pour cet autoclave. En effet, même si la mesure de l'intensité laser incidente pouvait être connue, il est difficile d'estimer l'absorption de ce faisceau par les éléments sur le trajet du faisceau, à savoir la

[5] Il est proportionnel à $\exp(\frac{-hc\tilde{\nu}}{kT})$, et sa variation entre 300 et 400°C dans le cas des modes d'élongations de la molécule d'eau est inférieure à 0,1%.

[6] Par exemple, à 250 bar et autour de la densité critique, une variation de 3°C peut occasionner une variation de presque 40% sur la densité [3].

fenêtre amont de l'autoclave, et la paroi de la cellule interne. Par ailleurs, en supposant que la paroi en saphir de la cellule interne est à la même température que l'échantillon (et sans gradient de température), nous pourrions imaginer mesurer la variation du rapport d'intensité Sokes et anti-Stokes en fonction de la température pour ce saphir. Malheureusement, le filtre passe-bas de la tête de détection nous empêche d'enregistrer les raies anti-Stokes.

En spectroscopie d'absorption X, en faisant une mesure à vide et avec de l'eau pure par exemple, nous pouvons calibrer le gradient de température de l'autoclave utilisé, ce que nous ferons dans le chapitre 5. Cependant, dans ce cas précis, l'absorption est calibrée avec des matériaux adaptés, notamment du béryllium et du carbone vitreux. Il faudrait donc adapter cette méthode avec nos matériaux en saphir, ce que nous n'avons pas encore réalisé.

Cependant, la géométrie des autoclaves utilisés en spectroscopie d'absorption X et Raman est sensiblement la même. Nous avons donc utilisé cette différence de température mesurée, et calculé une température estimée qui s'écrit (cf. sous-section 5.4.2 du chapitre 5) :

$$T_{échantillon} = 3,51 + 0,937 \times T_{thermocouples} \quad (R = 0.99993) \tag{3.20}$$

Nous pouvons donc estimer la température réelle, et par suite une densité calculée de notre échantillon. L'erreur faite sur le gradient de température (qui n'est pas rigoureusement celui de l'autoclave utilisé) est faible, et le biais introduit est identique pour toutes les séries d'expériences, nos comparaisons sont donc de ce point de vue justifiées.

Dans la suite de cette chapitre, notre étude est donc illustrée par les variations des paramètres p_i en fonction de la densité calculée de l'échantillon. Par ailleurs, nous ne parlerons plus qu'en température corrigée, par exemple 20°C devient 22°C, et 405°C devient 383°C.

3.5 Effet de la pression appliquée sur le signal de l'eau et de l'eau deutérée

Notre première étude est consacrée à l'effet de la pression sur le signal Raman de l'eau pure, ou de l'eau deutérée pure. Dans le cas de l'eau pure, cette analyse est motivée par la volonté d'observer ce signal lorsque l'on s'éloigne du point critique, et de voir son effet. De plus, nous avons souhaité réaliser des expériences similaires avec de l'eau deutérée pure, afin d'une part de vérifier que les effets sont identiques, ou de caractériser les différences, et d'autre part de préparer notre étude sur les mélanges de ces deux composés (cf. section 3.6).

Dans les deux cas, les pressions utilisées sont 250, 300 et 400 bar. Les deux premières sections seront consacrées à une étude détaillée du cas de l'eau pure à partir d'une description qualitative (3.5.1), puis quantitative (3.5.2), la section 3.5.3 présentera alors de manière plus rapide le cas de l'eau deutérée, suivie d'une discussion générale sur l'effet de la pression (section 3.5.4).

3.5.1 Description qualitative du signal Raman de l'eau

Le graphique en haut à droite de la figure 3.11 présente les spectres Raman de l'eau à 250 bar pour différentes températures (entre 20 et 405°C, soit en température corrigée entre 22°C et 383°C), corrigés de leur ligne de base[7]. Ainsi, lorsque la température augmente, pour une pression fixe, différents effets se superposent :

- Le spectre se décale vers les hauts nombres d'onde (ou fréquences), ce qui suggère une diminution de la perturbation des vibrateurs OH par la liaison hydrogène ou d'autres interactions moléculaires (cf. sous-section 3.3.2).
- Sa largeur diminue également, la distribution des environnements locaux des molécules d'eau deviendrait donc moins importante.
- Enfin, l'intensité du signal diminue. Ce dernier effet peut correspondre à deux causes différentes : d'une part lorsque la température augmente, à pression constante, la densité diminue. Par conséquent, le nombre de molécules sur le trajet du faisceau, équivalent au nombre de molécules participant au signal, est plus faible, ce qui réduit l'intensité diffusée. D'autre part, il est possible que cette diminution soit liée à la section efficace de la diffusion Raman des molécules, qui varie avec la température (bien que nous ayons précisé que cette variation était faible), ou encore au changement de forme du spectre, notamment la différence de nombre d'onde entre les contributions (la valeur de l'intensité maximale peut changer sans que l'intensité totale évolue). Nous pourrons séparer ces deux effets en regardant l'évolution du signal en fonction de la densité de la solution.

Par ailleurs, la forme générale du spectre est modifiée avec la température : à température ambiante, on peut deviner différentes contributions (dont le nombre est sujet à caution, bien qu'à l'œil, nous l'estimions à environ 3), ce qui donne une forme relativement complexe. Plus la température augmente, plus le signal semble être composé d'une seule contribution, en gardant cependant une asymétrie relativement forte[8].

Si nous normalisons à 1 le maximum d'intensité des spectres, nous pouvons comparer la forme générale de ces derniers selon la pression. La figure 3.12 présente ainsi les spectres divisés par leurs valeurs de I_{max} d'une part à température ambiante, et d'autre part pour une densité égale à 0,4g/mℓ pour trois couples de pression – température. Nous pouvons donc dès à présent voir sur ces deux graphiques que l'effet de la pression est quasi inexistant, quelle que soit la densité[9].

[7] Nous ne préciserons désormais plus qu'un fond continu a été soustrait aux données, et parlerons de manière concise des spectres Raman.

[8] Nous n'avons pas tenté de quantifier cette asymétrie. En effet cette définition peut être ambiguë, bien qu'un indicateur puisse être calculé : nous pouvons notamment citer le « coefficient de dissymétrie » $\gamma = \mu_3/\sigma^3$, où μ_3 est le moment centré d'ordre 3, et σ l'écart-type. Ainsi, une évaluation de cette asymétrie peut être trouvée dans l'écart entre le barycentre et le maximum.

[9] Nous avons également vérifié cette affirmation pour une densité de 0,8 g/mℓ.

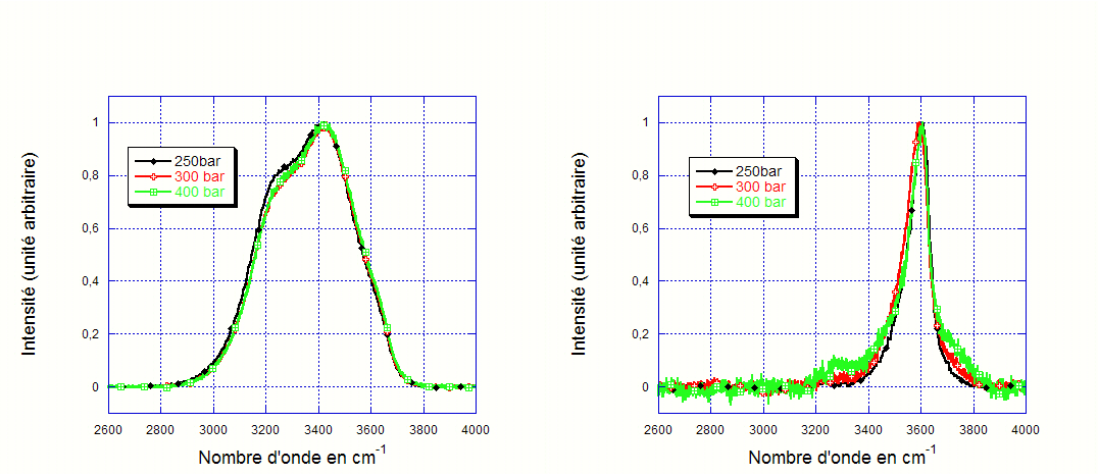


FIG. 3.12 – Présentation des spectres de l'eau pour différentes pressions, leur maximum étant normalisé à 1, à gauche, à température ambiante, et à droite, pour une densité autour de 0,4 g/mℓ, soit à 250 bar à 383°C, à 300 bar à 397°C et enfin à 400 bar à 425°C.

3.5.2 Évolution quantitative des paramètres caractéristiques du signal Raman de l'eau

Afin de quantifier les différents effets évoqués précédemment, nous avons calculé les paramètres correspondants, détaillés en sous-section 3.4.3. La figure 3.13 présente en haut les positions du barycentre $\tilde{\nu}_{bary}$ (à gauche) et du maximum $\tilde{\nu}_{max}$ (à droite) de l'intensité, au milieu, les largeurs à mi-hauteur correspondantes ($\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$), et enfin en bas les intensités associées (I_{bary} et I_{max}).

Évolution des fréquences Comme nous l'avons souligné de manière qualitative, lorsque la densité diminue, le nombre d'onde augmente. Ainsi $\tilde{\nu}_{bary}$ évolue entre 3 370±20 et 3 600 cm^{-1} (plus précisément 3 580±5 cm^{-1} pour 250 et 300 bar, et 3 615±5 cm^{-1} pour 400 bar, où le domaine en température est plus étendu). Quant à $\tilde{\nu}_{max}$, il évolue entre 3 420±10 et 3 615±10 cm^{-1}. Ces deux paramètres sont donc fortement décalés à basse température, c'est-à-dire que les positions du barycentre et du maximum sont très différentes, le signal est fortement asymétrique. Cependant, pour une pression de 400 bar (où sont atteintes les plus faibles valeurs de densité), ils se rejoignent lorsque la densité diminue, ce qui semble indiquer que le signal devient moins asymétrique, donc possède moins de contributions différentes.

Par ailleurs, il est fondamental de remarquer que ces évolutions sont différentes selon deux domaines de densité. La variation vers les hautes fréquences est d'abord forte selon la densité (entre environ 1 et 0,8 g/mℓ, soit à 250 bar pour

Eau – Effet de la pression

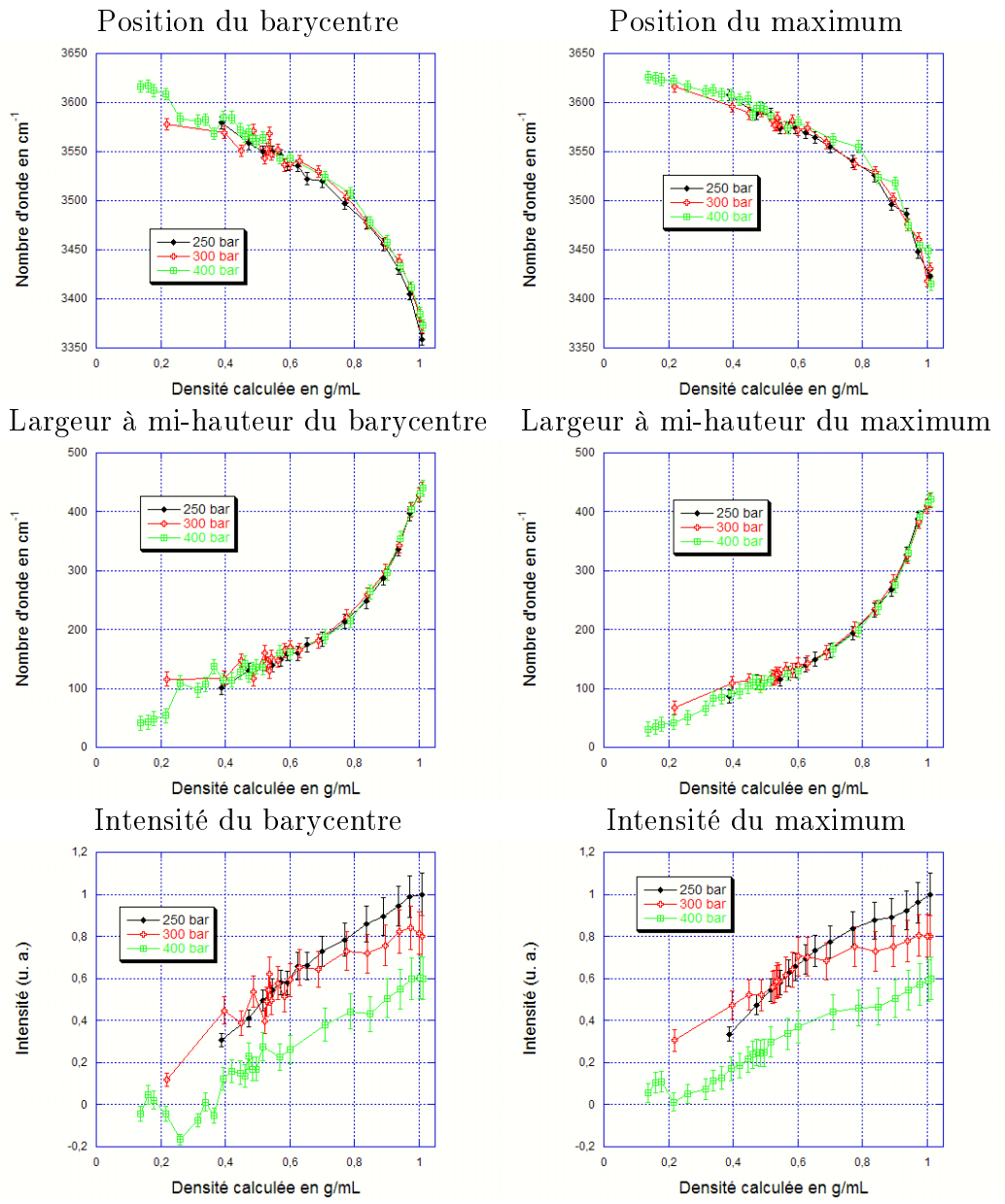


FIG. 3.13 – En haut, position à gauche du barycentre ($\tilde{\nu}_{bary}$), et à droite du maximum ($\tilde{\nu}_{max}$) en fonction de la densité calculée pour de l'eau pure à 250, 300 et 400 bar (issue de [3]). Au milieu et en bas, largeurs à mi-hauteur ($\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$) et intensités correspondantes (I_{bary} et I_{max}).

une température inférieure à 260°C environ), autrement dit, de petites variations de densité changent énormément la position du signal. À mesure que l'on entre dans le domaine supercritique, qui commence au-dessus de 373,95°C (soit environ 0,78 g/mℓ à 250 bar), cette variation de position est beaucoup plus faible, c'est-à-dire que de fortes variations de la densité sont nécessaires pour changer la position. Cette séparation en domaines de densité distincts est indépendante de la pression, puisque pour chaque valeur de la pression, ces valeurs de densité correspondent à des températures différences, ρ est donc le paramètre qui décrit de manière adéquate notre système. En outre, ce comportement constitue une preuve que la rupture des liaisons hydrogène se fait de manière continue, et qu'il reste des liaisons hydrogène dans le domaine supercritique.

De plus, nous pouvons remarquer que les valeurs du nombre d'onde restent légèrement inférieures à celle du mode d'élongation symétrique ν_1 de la molécule isolée, qui vaut 3 657 cm^{-1}. Une observation fine du spectre Raman à haute température (cf. figure 3.12) montre que la contribution principale se déplace bien vers cette valeur, alors qu'une contribution de faible intensité subsiste aux alentours de 3 250 cm^{-1}. Cette contribution de plus basse fréquence pourrait être une signature de molécules d'eau dont les liaisons hydrogène subsistent, en particulier dans des zones de haute densité (cf. chapitre 1, sous-section 1.4.2). Enfin, cette évolution se fait manière quasiment identique, quelle que soit la pression de travail. Nous développons ces différentes remarques dans la discussion.

Évolution de la largeur à mi-hauteur Tout d'abord, nous pouvons remarquer que les valeurs des largeurs à mi-hauteurs $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ sont sensiblement identiques, ce qui n'est pas surprenant, car lié à la forme des spectres. Nous ne les distinguerons donc pas dans la suite de ce raisonnement, et intégrerons les différences aux barres d'erreurs annoncées. Ainsi, lorsque la densité diminue, la largeur à mi-hauteur du signal diminue progressivement, et passe de 430±20 cm^{-1} à des valeurs autour de [30 – 100] cm^{-1}, selon la pression appliquée, en prenant garde que les différences dans ces chiffres proviennent également de différences dans les domaines en température et en densité sondés.

Comme l'évolution de la position du signal, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}$ possède deux domaines distincts, dont la limite est fixée par la densité, et non par la température ou la pression. Ainsi, elle diminue très fortement entre 1 et 0,8 g/mℓ (soit avant 260°C pour 250 bar), puis plus faiblement. Il semble donc que les variations des environnements locaux des molécules d'eau évoluent peu dans le domaine supercritique (au-dessus de 374°C). De plus, l'évolution de ce paramètre est indépendante de la pression.

Évolution de l'intensité du signal Nous avons évoqué cette intensité de manière qualitative dans la sous-section 3.5.1, en nous demandant si son évolution était entièrement liée à celle de la densité, ou d'un autre facteur à déterminer. Le graphique au bas de la figure 3.13 illustre cette évolution (à droite, I_{max}, et à gauche I_{bary}). De manière plus précise, nous avons tracé par exemple

l'évolution des intensités maximales normalisées aux valeurs à température ambiante, soit $I_{max}/I_{max}(22°C)$ (de même pour I_{bary}). Or l'erreur sur I_{max} avait été estimée à 5%, nous obtenons donc :

$$\Delta\left(\frac{I_{max}(T)}{I_{max}(22°C)}\right) = \frac{10}{100} \times \left(\frac{I_{max}(T)}{I_{max}(22°C)}\right) \tag{3.21}$$

L'erreur beaucoup plus importante sur ces graphiques s'explique donc par cette normalisation. De plus, pour faciliter leur lecture (comme celle des graphiques analogues de la suite de ce chapitre), nous avons reporté plus particulièrement les valeurs de $I_{max}/I_{max}(22°C)$ décalées de 0,2 pour les différentes séries (et de même pour I_{bary}).

Nous pouvons alors affirmer que I_{max} comme I_{bary} évolue de manière quasi linéaire avec la densité calculée (même si les coefficients de cette linéarité dépendent de l'expérience considérée). L'intensité du signal diminue donc à cause de la réduction du nombre de molécules participant à la diffusion Raman.

3.5.3 Comparaison avec le cas de l'eau deutérée

Des expériences similaires ont alors été menées sur de l'eau deutérée pure, à 250, 300 et 400 bar. De manière analogue au cas de l'eau H_2O, la figure 3.14 représente l'évolution des spectres Raman en fonction de la température à 250 bar. Les spectres à 300 et 400 bar sont similaires. En particulier, comme en figure 3.12 dans le cas de l'eau, les spectres correspondant à une même densité se superposent pour toutes les valeurs de pression (résultats non présentés). Dans la gamme de température explorée, l'agitation thermique ne joue pas de rôle, et le paramètre caractéristique est la distance moyenne entre les particules. Cet effet est certainement lié au domaine de pression choisi, dans lequel les différences de température lors d'un déplacement isochorique sont faibles. La figure 3.15 présente les évolutions, en fonction de la densité, du nombre d'onde du signal ($\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$), des largeurs à mi-hauteurs ($\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$) et des intensités associées (I_{bary} et I_{max}).

De manière qualitative, nous pouvons remarquer que la forme des spectres à température ambiante de D_2O et d'H_2O diffèrent. Nos données concordent avec le spectre enregistré par G.E. Walrafen (cf. figure 3.7)[10] : la largeur à mi-hauteur du signal d'H_2O est supérieure à celle de D_2O, et les contributions à faible fréquence sont plus importantes dans le cas de D_2O. Enfin les intensités maximales sont légèrement plus faibles pour D_2O. Les différences entre H_2O et D_2O peuvent être liées aux changements d'environnements locaux des molécules correspondantes, ou à des sections efficaces Raman différentes.

En ce qui concerne le **nombre d'onde** du signal, $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$, la forme de l'évolution est quasiment identique et non linéaire. Ici, nous pourrions définir trois domaines distincts (plutôt que deux dans le cas de l'eau), pour lesquels

[10] Remarque : la vigilance est de rigueur pour comparer ces deux graphiques, puisque les échelles sont dans un cas croissantes, et dans l'autre décroissantes, il faudra donc, par exemple, imaginer le symétrique du spectre enregistré par G.E. Walrafen.

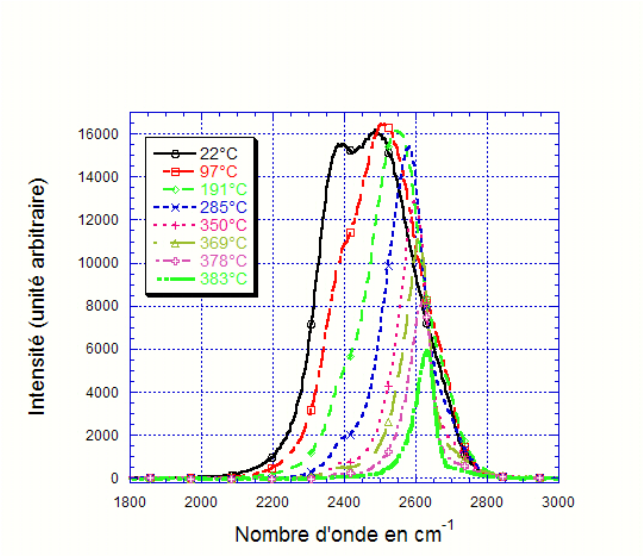


FIG. 3.14 – Cas de l'eau deutérée pure à 250 bar : présentation des spectres en fonction de la température appliquée.

les variations de $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$ en fonction de ρ sont de plus en plus faibles : entre 1,12 et 1,0 g/mℓ, entre 1,0 et 0,75 g/mℓ et enfin entre 0,75 et 0,2g/mℓ. Les variations sont donc de plus en plus faibles dans le domaine supercritique. Ces trois domaines sont liés à la connexion des réseaux de liaisons hydrogène.

Ainsi, $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$ confondus varient entre de 2 480±15 cm^{-1} à forte densité et 2 630±10 cm^{-1} à faible densité. L'écart $\tilde{\nu}_{max} - \tilde{\nu}_{bary}$ reste constant quelle que soit la densité, et les deux valeurs restent inférieures au nombre d'onde théorique du mode d'élongation de la molécule, qui est de 2 669 cm^{-1}. Comme pour H_2O, l'observation fine des spectres montre que la contribution principale se déplace vers les hautes fréquences avec la température, alors qu'une très faible contribution subsiste aux alentours de 2 400 cm^{-1}. Enfin, les nombres d'onde sont identiques quelles que soient les pressions appliquées.

Encore une fois, les **largeurs à mi-hauteur** sont quasiment identiques pour le barycentre et le maximum. Leur évolution se fait de même selon différents domaines en densité, avec des variations de plus en plus faibles quand ρ diminue. Ici $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ varient entre 300±15 et 60±20 cm^{-1}.

En revanche, les **intensités** maximales en fonction de la densité calculée varient différemment dans le cas de D_2O et d'H_2O, où cette évolution était linéaire. Ici, pour de fortes valeurs de la densité (donc à basse température), la variation est relativement faible, puis plus forte et quasiment linéaire à partir de 0,8 g/mℓ. Cette différence est liée à la forme différente du signal Raman d'H_2O

Eau deutérée – Effet de la pression

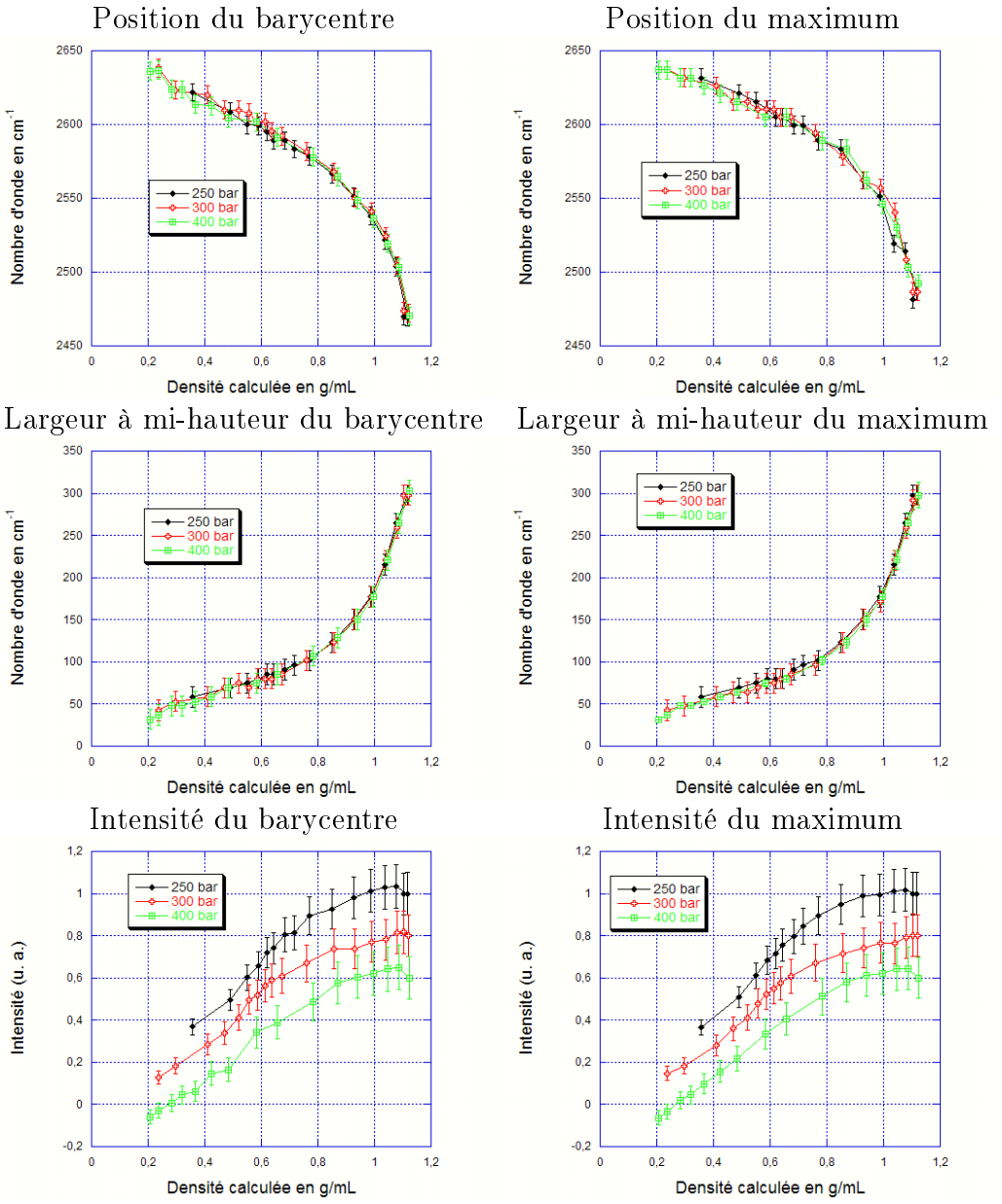


FIG. 3.15 – En haut, position à gauche du barycentre ($\tilde{\nu}_{bary}$), et à droite du maximum ($\tilde{\nu}_{max}$) en fonction de la densité calculée pour de l'eau deutérée pure à 250, 300 et 400 bar. Au milieu et en bas, largeurs à mi-hauteur ($\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$) et intensités correspondantes (I_{bary} et I_{max}).

et de D_2O à température ambiante[11].

En effet, dans le cas de D_2O, les contributions du spectre à basses et hautes fréquences sont d'intensité comparable, et le signal possède un minimum à moyenne fréquence plus prononcé. Lorsque la température augmente (cf. figure 3.14), le premier effet visible est la perte de cette forme particulière. Au vu de l'évolution de l'intensité maximale, qui n'est pas linéaire avec la densité, on peut penser que la densité de vibrateurs par fréquence augmente à haute fréquence et diminue à basse fréquence. Par conséquent, l'intensité maximale (reliée ici à la densité à haute fréquence) est forte plus longtemps, quand la densité diminue. Enfin, comme pour H_2O, les effets observés ne dépendent pas de la **pression** de travail.

3.5.4 Discussion de l'effet de la pression

Dans les deux sous-sections précédentes, nous nous sommes efforcés de décrire précisément les effets de la température et de la pression sur les spectres de l'eau et de l'eau deutérée pures. Nous allons maintenant tâcher de rassembler les conclusions observées, et d'en dégager un sens plus général.

Lorsque la température diminue, et que l'échantillon passe de la phase liquide au domaine supercritique, on pourrait s'attendre à ce que la diminution du nombre de liaisons hydrogène se fasse de manière linéaire avec la densité. C'est en effet les conclusions auxquelles arrivent les auteurs utilisant des simulations de dynamique moléculaire pour lesquelles seul le désordre thermique est considéré. On pourra par exemple citer le travail de M. Boero *et al.* [118]. Dans ce cas, $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$ seraient une fonction linéaire, qui aurait pour ordonnée à l'origine les nombres d'onde théoriques de la molécule isolée. De même, l'évolution des largeurs à mi-hauteur se feraient linéairement avec la densité.

Or, dans nos expériences, les nombres d'onde et les largeurs à mi-hauteur évoluent différemment selon deux ou trois domaines en densité, à l'intérieur desquels leurs variations sont quasiment linéaires. Ces linéarités sont bien sûr approximatives, et le choix du nombre de domaines relativement subjectif. Ainsi, les variations des paramètres ($\tilde{\nu}_{max}$, $\tilde{\nu}_{bary}$, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$) sont très fortes entre 1 et 0,8 g/mℓ, puis beaucoup plus faibles à partir de 0,8 g/mℓ.

Nous pouvons donc penser qu'à basse température (et haute densité), les liaisons hydrogène sont coupées progressivement, et que de faibles variations de densité induisent de fortes variations de $\tilde{\nu}_{max}$ et de $\tilde{\nu}_{bary}$. En revanche, à plus basse densité, leurs variations nécessitent de forts changements de ρ, ce qui nous laisse supposer que la diminution du nombre de liaisons hydrogène est plus faible, ou n'a plus le même effet, notamment pour des questions d'échelle, que nous allons développer[12].

[11] On peut par exemple imaginer que, comme le signal de D_2O est moins large, si la contribution de plus basse fréquence se déplace vers de plus fortes valeurs, la valeur maximale ne va pas changer, car les différentes contributions se superposent.

[12] Ne prenant pas en compte l'aspect dynamique des phénomènes, nous ne considérerons pas l'influence du temps de vie des liaisons hydrogène.

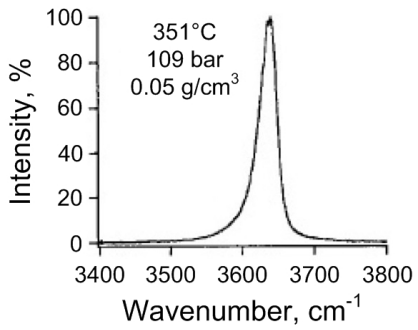


FIG. 3.16 – Spectre de l'eau vapeur à 351°C et 109 bar, soit 0,05 g/mℓ, issu de la référence [126].

De même les largeurs à mi-hauteurs $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ sont fortement perturbées à basse température par la diminution du nombre de liaisons hydrogène : en effet ces largeurs révèlent la distribution des environnements locaux des molécules d'eau, et cette distribution sera différente si les liaisons sont « droites » ou « déformées ». Lorsque la température augmente, les molécules sont moins fortement liées par les liaisons hydrogène, et leur environnement local devrait être plus homogène à l'intérieur du fluide. Cependant, d'une part le signal garde une certaine asymétrie, et d'autre part il existe, même à haute température, une contribution à bas nombre d'onde (autour de respectivement 2 400 et 3 300 cm^{-1} dans le cas de D_2O et H_2O), signature de molécules impliquées dans des liaisons hydrogène assez fortes. Cette contribution différencie le spectre que nous obtenons (dont la plus faible densité est d'environ 0,3 g/mℓ) de celui enregistré par J.D. Frantz *et al.* [126] à 351°C et 109 bar, soit 0,05 g/mℓ (cf. figure 3.16). Dans ces conditions subcritiques de faible densité, les auteurs mesurent un spectre de l'eau vapeur asymétrique, mais sans la contribution à basse fréquence, et les fluctuations de densité sont très faibles.

Nous pouvons alors relier ces observations aux informations issues de la diffusion X aux petits angles (cf. chapitre 4). En effet, dans cette étude l'intensité diffusée par l'eau pure révèle la présence de fluctuations de densité dans le domaine supercritique et que la pression a un effet quantitatif sur la taille de ces fluctuations. En spectroscopie Raman, le faible signal à basse fréquence est bien lié à la présence de zones de haute densité, dans une matrice de plus faible densité, car le signal Raman est proportionnel aux nombres de molécules sondées. En d'autres termes, ce signal Raman pourrait rendre compte des phénomènes dans les zones de haute densité, car elles donnent plus de signal. Il serait alors intéressant d'observer le signal Raman au plus près du point critique, et en particulier de savoir si le signal à basse fréquence augmente à nouveau lorsqu'on s'approche du point critique.

Si nous sondons effectivement les zones de haute densité, à l'intérieur desquelles les changements structuraux sont moins importants, il est normal que les

variations selon ρ de la position et de la largeur à mi-hauteur du signal Raman soient moins fortes. En particulier, quelle que soit la pression appliquée, l'environnement local des molécules dans les zones de hautes densité est le même, autrement dit, la force et le nombre de liaisons hydrogène y sont constants. Cette observation est différente des conclusions de la référence [126], car les auteurs se plaçaient loin des fluctuations critiques.

Ces différentes hypothèses sont à nuancer en raison de l'aspect temporel : les fluctuations de densité seront visibles si leur temps caractéristique est prépondérant devant celui des vibrations d'élongation (qui est de l'ordre de 10^{-14} s). Dans le cas du CO_2 supercritique, les fluctuations de densité possèdent un temps caractéristique de 10^{-8} s (pour une température supérieure d'1°C à la température critique) [5], on peut donc imaginer que le spectre Raman de l'eau supercritique est également sensible aux zones de haute et de basse densité.

3.6 Étude des mélanges d'eau et d'eau deutérée

Dans la présente section, je m'intéresserai aux expériences menées sur des mélanges d'eau et d'eau deutérée. Dans la première sous-section (3.6.1), je commenterai de manière qualitative la forme des spectres en fonction de la concentration des vibrateurs, pour différentes valeurs de la température. Dans les sous-sections suivantes, j'analyserai alors les paramètres du signal développés précédemment, dans le cas des vibrateurs OH (3.6.2) et OD (3.6.3). Enfin, ces différents résultats seront discutés (3.6.4).

La densité du mélange a été calculée comme une combinaison linéaire des densités de H_2O et de D_2O. En effet, en supposant que le volume d'excès est nul, autrement que la solution est idéale, la densité de mélange préparé à partir d'x% d'H_2O et y% de D_2O s'écrit comme :

$$\rho_{x,y}(T,p) = \frac{M_{x,y}}{V_{x,y}} = \frac{xM(\mathrm{H_2O}) + yM(\mathrm{D_2O})}{xV(\mathrm{H_2O}) + yV(\mathrm{D_2O})} \tag{3.22}$$

où les M sont les masses molaires et V les volumes molaires. Or, les volumes molaires de l'eau et de l'eau deutérée sont quasiment identiques. Par exemple à 25°C et 1 bar, ils valent respectivement 18,068 mℓ/mol et 18,0054 mℓ/mol, soit une variation de 0,35% [127]. En utilisant $x + y = 1$, on obtient finalement :

$$\rho_{x,y}(T,p) = x\rho(T,p)(\mathrm{H_2O}) + y\rho(T,p)(\mathrm{D_2O}) \tag{3.23}$$

Au vu de ces différences de volumes molaires, nous supposerons que le calcul de la densité est justifié.

3.6.1 Description qualitative des spectres

La figure 3.17 présente les spectres centrés autour des vibrateurs OD (colonne de gauche) et OH (colonne de droite) pour les différentes concentrations de vibrateurs étudiées, à 250 bar et différentes valeurs de la température. En

haut, la température est choisie égale à 22°C, la densité varie donc selon la concentration du mélange entre 1,01 (pour l'eau pure) et 1,12 g/mℓ (pour l'eau deutérée pure). Au milieu, la température est de 285°C (la densité varie donc entre 0,77 - H_2O et 0,85g/mℓ - D_2O), et enfin en bas de 383°C (entre 0,39 - H_2O et 0,36 g/mℓ - D_2O). Malheureusement, notre échantillonnage en température ne nous a pas permis d'observer ces effets à densité fixe. Cependant, dans une première approximation, nous négligerons cet effet, les différences étant relativement faibles.

Pour faciliter leur observation, ces spectres ont été normalisés avec leur valeur maximale fixée à 1. En effet, l'intensité diffusée dépend de la quantité de matière présente sur le trajet du faisceau, qui est beaucoup plus réduite pour les faibles concentrations de vibrateurs. À titre d'exemple, la figure 3.18 représente l'évolution en fonction de la température des spectres des vibrateurs OH et OD pour un mélange en quantité égales d'H_2O et de D_2O.

À température ambiante Ainsi, la composition de mélange a un effet flagrant sur la forme des spectres à température ambiante. Lorsqu'on diminue la concentration du vibrateur, (c'est-à-dire de OH par adjonction de D_2O, ou l'inverse), le couplage intermoléculaire diminue, mais un environnement dense reste autour de ce vibrateur, avec la présence de liaisons hydrogène, dans le cas de OD, par exemple. La liaison hydrogène (ou deutérium) garde donc la même intensité, mais les fréquences de vibrations peuvent être modifiées.

Dans le cas d'H_2O, comme de D_2O, lorsque la concentration du vibrateur sondé décroît, la proportion de contributions des spectres à faible nombre d'onde diminue par rapport à celle à fort nombre d'onde. Les plus faibles concentrations (en rouge sur le spectre de D_2O, et en bleu clair sur le spectre de H_2O) sont de plus légèrement décalées vers les forts nombres d'onde.

Par ailleurs, comme dans la sous-section 3.5.3, nous pouvons constater que la forme des spectres de l'eau et de l'eau deutérée diffèrent : le signal de l'eau est plus large et les contributions de bas et forts nombres d'onde sont moins équilibrées que pour l'eau deutérée. Plus particulièrement, à 384°C, les doubles composantes du spectre des vibrateurs OD sont similaires.

Évolution avec la température De manière générale, si nous regardons comme exemple le spectre pour 50% d'eau et 50% d'eau deutérée (figure 3.18), les remarques qualitatives précédentes peuvent être renouvelées : à température ambiante, le spectre des vibrateurs OH est plus large et son intensité maximale est moins forte, mais lorsque la température augmente, l'intensité maximale associée au vibrateur OH devient plus importante que celle associée à OD. Cependant, cette dernière remarque doit rester qualitative en raison des effets de normalisation par rapport à la densité.

Les graphiques de la figure 3.17 permettent d'apprécier plus précisément l'effet de la composition du solvant. Ainsi, pour une température intermédiaire, par exemple à 285°C, les spectres des oscillateurs en fonction de la composition se ressemblent plus, et leur largeur à mi-hauteur est quasiment identique. En

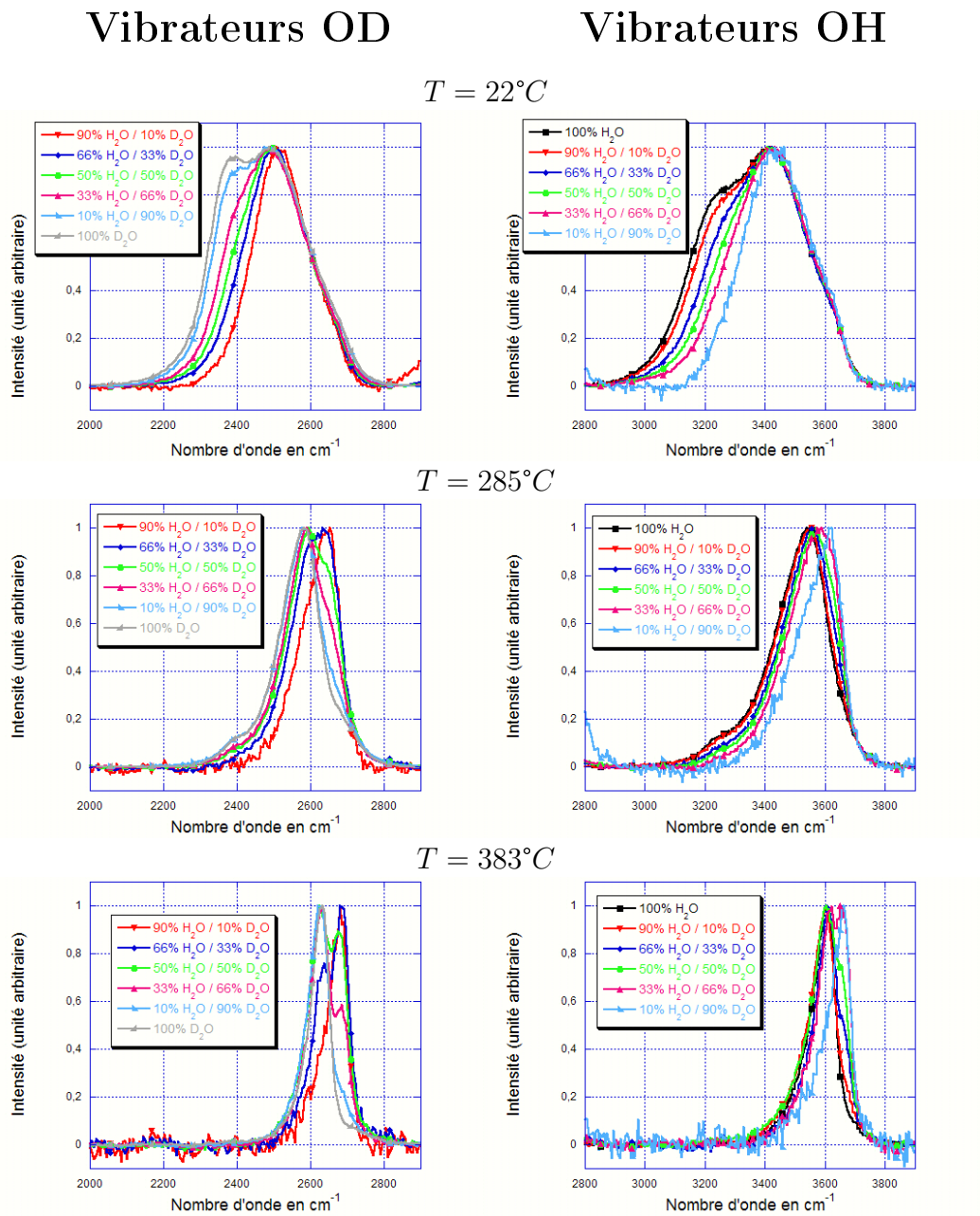


FIG. 3.17 – Cas des mélanges d'eau et d'eau deutérée et 250 bar : variation du spectre Raman en fonction de la composition du mélange, pour les vibrateurs OD (à gauche) et OH (à droite), pour différentes valeurs de la température (cf. texte). Afin de comparer la forme des spectres, les maxima ont été normalisés à 1.

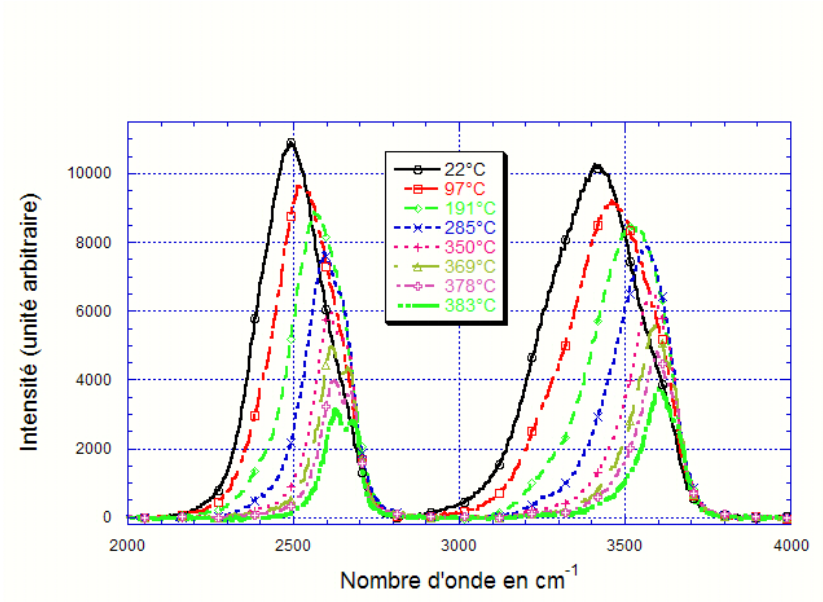


FIG. 3.18 – Cas du mélange d'eau et d'eau deutérée dans des proportions égales à 250 bar : présentation des spectres en fonction de la température appliquée.

revanche, le nombre d'onde aux intensités maximales ($\tilde{\nu}_{max}$) pour les faibles concentrations est légèrement décalée vers les forts nombres d'onde.

Lorsque la température augmente encore, par exemple à 383°C, l'effet précédent est bien plus flagrant : on peut clairement distinguer deux contributions l'une à faible nombre d'onde (2 625±5 cm^{-1} pour OD et 3 600±5 cm^{-1} pour OH), et l'autre plus fort (2 685±5 cm^{-1} pour OD et 3 655±5 cm^{-1} pour OH). Dans les deux cas, à haute concentration de vibrateurs, la contribution à basse fréquence prédomine, et à mesure que la concentration diminue, on voit la contribution à haute fréquence la remplacer progressivement. Nous avons essayé de traduire cette observation lors des remarques quantitatives sur la forme des spectres.

3.6.2 Évolution des paramètres du signal avec la température - Oscillateurs OH

La figure 3.19 correspond aux évolutions en fonction de la densité calculée du mélange des paramètres $\tilde{\nu}_{max}$, $\tilde{\nu}_{bary}$, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$, I_{bary}, et enfin I_{max}.

Évolution du nombre d'onde Les graphiques relatifs à la fréquence du spectre Raman ont une forme analogue aux spectres des composés purs, c'est-

Vibrateurs OH – Effet de mélange

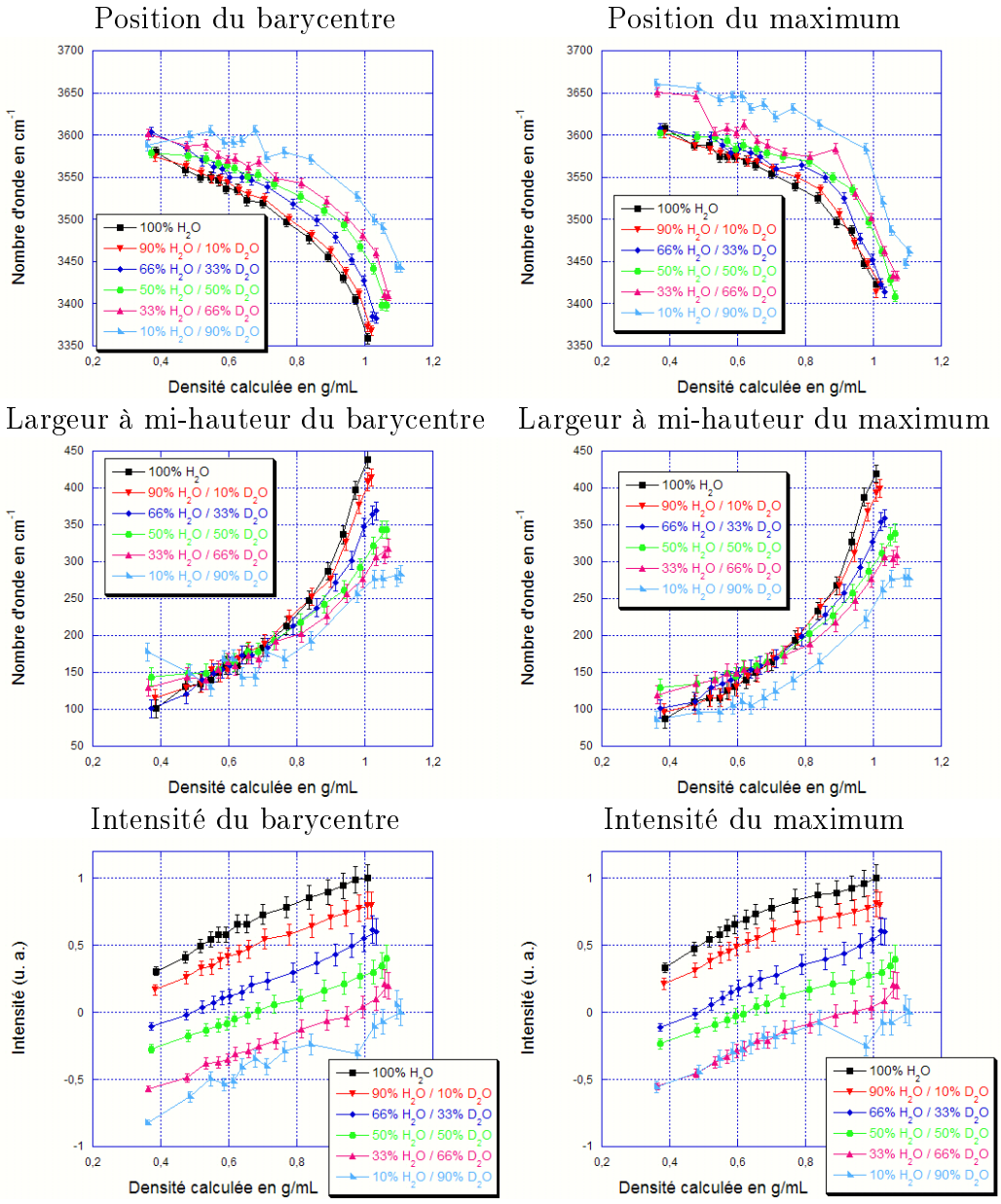


FIG. 3.19 – Vibrateurs OH : en haut, position à gauche du barycentre ($\tilde{\nu}_{bary}$), et à droite du maximum ($\tilde{\nu}_{max}$) en fonction de la densité calculée du mélange d'eau et d'eau deutérée à 250 bar. Au milieu et en bas, largeurs à mi-hauteur ($\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$) et intensités correspondantes (I_{bary} et I_{max}).

à-dire que le nombre d'onde évolue de manière non linéaire avec la densité, ou plutôt selon différents domaines, avec une variation moins importante à faible densité. Cependant l'effet de la composition du mélange est très fort. Ainsi, les positions du barycentre $\tilde{\nu}_{bary}$ et du maximum $\tilde{\nu}_{max}$ différent à température ambiante selon la concentration des vibrateurs (avec un léger effet de la densité). De plus, lorsque la température augmente, la largeur de la distribution des $\tilde{\nu}_{bary}$ diminue, alors que celle de $\tilde{\nu}_{max}$ reste large sur une assez grande plage de nombre d'onde.

Plus particulièrement, à mesure que la concentration en OH diminue (ce qui correspond aux couleurs noires vers bleues claires), le signal se déplace vers de plus forts nombres d'onde : les valeurs du barycentre évoluent à basse température entre 3 360±5 cm^{-1} (pour 100% d'eau) et 3 345±5 cm^{-1} (pour 10% d'eau), et à haute température entre 3 590±20 cm^{-1} (toutes compositions confondues). L'écart entre les valeurs extrêmes liées à la concentration est beaucoup plus faible à haute température.

En revanche, les valeurs de $\tilde{\nu}_{max}$ sont distribuées à température ambiante entre 3 410±5 cm^{-1} et 3 465±5 cm^{-1}, et l'écart entre les valeurs extrêmes est constant avec la température. Cependant, à haute température, nous pouvons distinguer deux catégories de vibrateurs OH, dont la séparation est nette : pour les concentrations de vibrateurs OH comprises entre 50 et 100%, les valeurs évoluent autour de 3 605±10 cm^{-1} , alors que pour les faibles concentrations (10 et 33% de H_2O), elles sont situées autour de 3 655±10 cm^{-1}.

Ces écarts entre les distributions des valeurs de $\tilde{\nu}_{max}$ et de $\tilde{\nu}_{bary}$ s'expliquent par la forme des spectres que nous avons détaillés de manière qualitative dans la section précédente. Ainsi, pour de fortes valeurs de la concentration des vibrateurs OH, l'écart entre $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$ demeurent quasiment constants, voire diminuent : en d'autres termes, l'asymétrie du signal ne change que très peu à mesure que la température augmente. Au contraire, pour les deux plus faibles concentrations, l'écart entre $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$ augmente encore plus quand la température augmente.

Cette dernière remarque doit être mise en rapport avec la forme des spectres à haute température (notamment 383°C, cf. figure 3.17). En effet, nous voyons deux contributions différentes, l'une à 3 600 cm^{-1}, l'autre à 3 655 cm^{-1}, et l'importance de ces contributions diffèrent selon la concentration de vibrateurs : à forte concentration, la contribution à 3 600 cm^{-1} domine, tandis qu'à faible concentration celle à 3 655 cm^{-1} devient prépondérante. Et c'est bien cette différence qui apparaît ici, et qui entraîne un écart dans la distribution des maxima.

Enfin, dans le cas de l'eau pure les maxima tendent progressivement vers le nombre d'onde théorique du mode d'élongation de la molécule isolée, mais ne l'atteignent pas. Par contre, les valeurs des maxima dans le cas des faibles concentrations de vibrateur OH deviennent égales à cette valeur théorique de 3 657 cm^{-1}. À faible concentration et haute température, les vibrateurs OH suivent le comportement théorique des molécules isolées, mais leur distribution garde une certaine largeur liée aux très faibles liaisons hydrogène entre les molécules HOD et les molécules D_2O.

Évolution de la largeur à mi-hauteur Les différences entre $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ sont très faibles (nous les noterons de manière commune $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}$). Les variations de concentration des vibrateurs impliquent des changements dans l'évolution générale de ces valeurs. Ainsi, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}$ varie selon la concentration en vibrateur à basse et haute température, mais est quasiment constant dans un domaine intermédiaire de température, ce que nous allons préciser.

À basse température (et densité supérieure à 1 g/mℓ), les valeurs de $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}$ se distribuent sur un large intervalle, compris entre 270 et 450 cm^{-1}. Dans un domaine intermédiaire en densité, à savoir entre 0,6 et 0,85 g/mℓ (soit entre environ 250 et 380°C selon la concentration), la dispersion des valeurs de $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}$ diminue : les différences selon la concentration sont de l'ordre 40 cm^{-1} pour $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et de 80 cm^{-1} pour $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$.

À partir de 380°C, il semble que la distribution des valeurs augmente légèrement, mais de manière plus fine (sur environ 60 cm^{-1}). De manière générale, la dispersion des environnements locaux diminue donc avec la densité, et cette distribution est plus fine pour les faibles concentrations de vibrateurs. Cependant ce dernier effet est relativement cohérent, car lorsque l'on s'intéresse aux vibrateurs les moins abondants, ici OH à l'intérieur de D_2O, ils ne sondent que les différents environnements locaux produits par les molécules de D_2O, car les molécules HOD ont très peu de chances d'interagir. Nous sommes donc insensibles au désordre qu'elles ajoutent.

Évolution de l'intensité du signal Comme dans le cas de l'eau pure, les intensités maximales en fonction de la densité calculée évoluent de manière linéaire. Une observation fine montre cependant que lorsque la concentration en vibrateurs est très faible, les intensités possèdent certaines irrégularités. Cependant, ces dernières proviennent de la mauvaise statistique typique de ces expériences, où le nombre de molécules participant au signal est très faible. En outre, pour le signal correspondant à 10% d'H_2O, le décrochage autour de 0,98g/mℓ est lié à un dérèglage du laser, qui nous a contraint à changer l'optimisation du laser. Nous pouvons donc estimer que la décroissance des intensités est totalement liée à celle de la densité. Malgré les difficultés expérimentales, ces résultats soulignent également une reproductibilité correcte des intensités.

3.6.3 Évolution des paramètres du signal avec la température - Oscillateurs OD

Nous allons désormais comparer ces différentes observations avec celles relatives aux vibrateurs OD. En effet, lors des expériences menées sur la composition du mélange, le signal correspondant à ces oscillateurs a également été enregistré. Nous avons ainsi décrit son évolution avec la température et la concentration de manière qualitative en sous-section 3.6.1.

La figure 3.20 représente les évolutions des différents paramètres $\tilde{\nu}_{max}$, $\tilde{\nu}_{bary}$, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$, $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$, I_{bary}, et enfin I_{max}, associés aux vibrateurs OD, en fonction de la densité et de la composition du mélange. Nous allons analyser ces

évolutions en s'appuyant sur une comparaison avec le cas des vibrateurs OH.

Comme dans le cas des vibrateurs OH, le **nombre d'onde** évolue de manière non linéaire, avec un fort changement de pente autour 0,8 g/mℓ. La diminution de la concentration des vibrateurs OD (ici correspondant aux couleurs gris clair vers rouge) s'accompagne d'un déplacement vers les plus forts nombres d'onde, lié à la présence de deux contributions distinctes selon la concentration. De plus, pour les faibles concentrations en OD, la linéarité de ces déplacements à haute densité (soit à basse température) est plus marquée que dans le cas des vibrateurs OH. En d'autres termes, le changement de fréquence du signal Raman est linéaire à basse température sur un domaine de plus en plus grand, à mesure que la concentration en vibrateurs diminue. Cet effet est plus marqué dans le cas de OD, car la forme du signal est plus asymétrique, avec notamment une contribution à bas nombre d'onde plus importante.

En outre, les différences entre les valeurs de $\tilde{\nu}_{max}$ et de $\tilde{\nu}_{bary}$ sont encore plus flagrantes. Ces différences s'expliquent par l'asymétrie des signaux, notamment à haute température (*i.e.* basse densité). En particulier, le spectre Raman à 383°C se sépare clairement en deux composantes, dont l'importance varie avec la composition (cf. sous-section 3.17) : à haute concentration de vibrateurs, la composante à faible fréquence prédomine, tandis qu'à basse concentration, c'est celle à haute fréquence. La différence de fréquence entre ces deux contributions selon la concentration est particulièrement forte pour le signal des oscillateurs OD, comparativement à celui de OH.

Par conséquent, nous retrouvons bien cet effet sur les graphiques de l'évolution des maxima en fonction de la densité, où $\tilde{\nu}_{max}$ sont à 2 625±10 cm^{-1} pour les faibles concentrations de D_2O (entre 50 et 100% d'eau deutérée) et à 2 680±5 cm^{-1} pour de fortes concentrations de D_2O (10 et 33% d'eau deutérée). Comme dans l'étude des vibrateurs OH, les valeurs à faible concentration atteignent le nombre d'onde théorique du mode d'élongation de la molécule D_2O isolée[13], à savoir 2 669 cm^{-1}.

Les **largeurs à mi-hauteur** possèdent une évolution analogue à celle des oscillateurs OH, avec une forte décroissance à haute densité, puis plus faible à partir de 0,8 g/mℓ. Cependant, alors que dans le cas d'OH, la dispersion des valeurs de $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et de $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ diminuait avec l'augmentation de la température, cette dispersion a tendance à augmenter avec la température. Les valeurs de $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et de $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$ se séparent clairement en deux catégories, en fonction de la concentration des vibrateurs[14]. Ce phénomène est en grande partie lié à la forme sensiblement différente des signaux des vibrateurs OH et OD : dans le cas de OH à température ambiante, les contributions à bas nombre

[13] De manière rigoureuse, les valeurs expérimentales dépassent légèrement les valeurs théoriques, mais cela peut être lié à la précision de la mesure. Concernant le barycentre, le calcul de $\tilde{\nu}_{bary}$ peut être perturbé par une mauvaise statistique, les valeurs à faible concentration de vibrateur et haute température sont donc à prendre avec précaution.

[14] Néanmoins, il faut souligner qu'à température ambiante, cet effet visuel est exacerbé par l'effet de la densité du mélange : pour les vibrateurs OH, nous pouvions distinguer clairement les départs des courbes, car l'effet de la densité et de la concentration se conjuguaient pour disperser les spectres, alors que dans le cas des vibrateurs OD, ces deux effets sont en compétition.

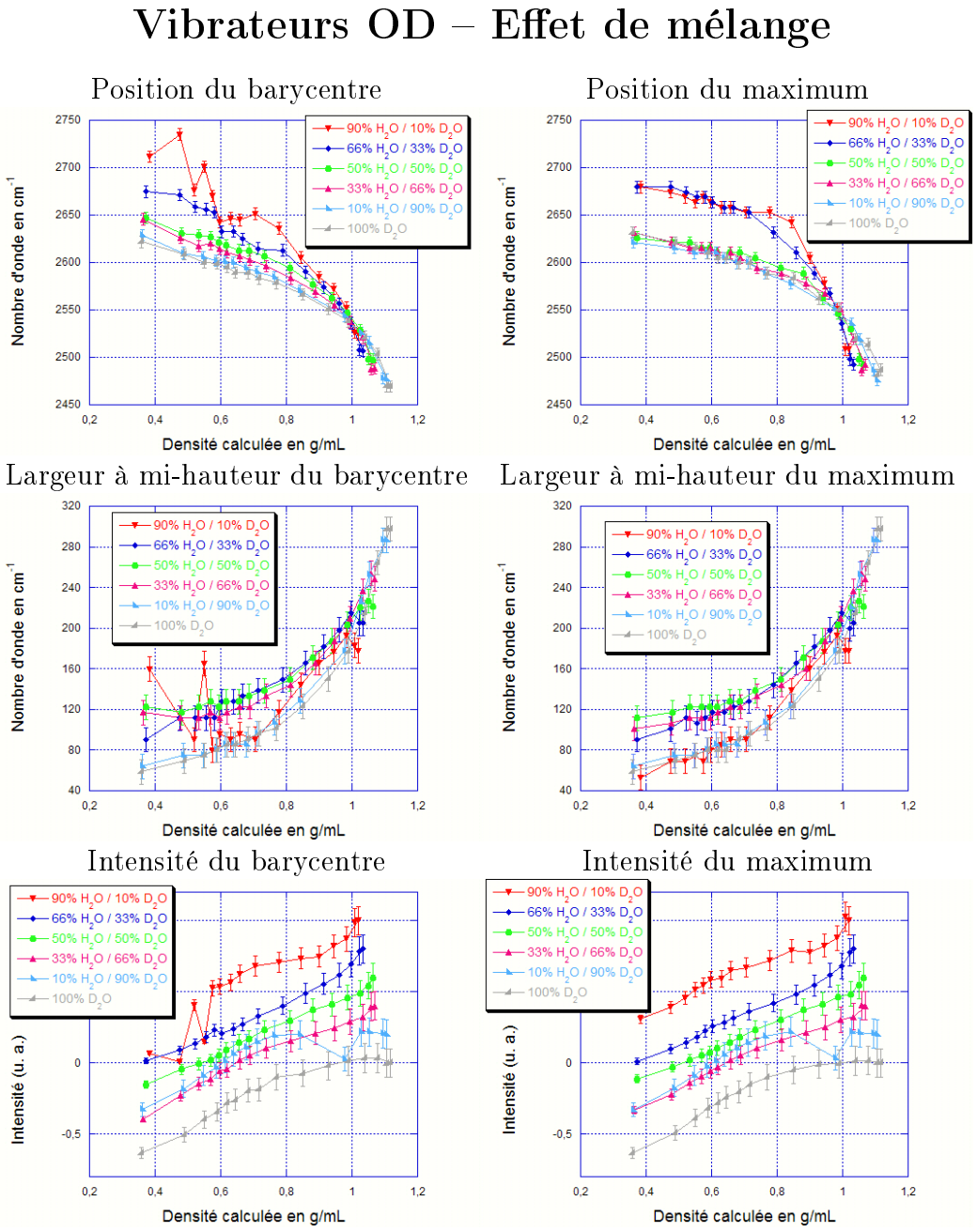


FIG. 3.20 – Vibrateurs OD : en haut, position à gauche du barycentre ($\tilde{\nu}_{bary}$), et à droite du maximum ($\tilde{\nu}_{max}$) en fonction de la densité calculée du mélange d'eau et d'eau deutérée à 250 bar. Au milieu et en bas, largeurs à mi-hauteur ($\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{bary}$ et $\Delta_{1/2}\tilde{\nu}_{max}$) et intensités correspondantes (I_{bary} et I_{max}).

d'onde sont moins intenses que celles à fort nombre d'onde, tandis que pour OD, ces deux parties sont d'intensité comparable.

Par conséquent, lorsque la température est importante, par exemple à 383°C, nous avons vu que, de manière qualitative, le spectre des oscillateurs OD présentait deux composantes très marquées, dont la différence de nombre d'onde est de 55 cm^{-1} (cf. figure 3.17). En revanche, dans le cas des vibrateurs OH, les fréquences de ces deux contributions sont légèrement plus proches (environ 50 cm^{-1}). C'est pourquoi, dans le cas des vibrateurs OH, ces deux composantes sont suffisamment proches pour qu'elles n'occasionnent qu'un élargissement du signal, leur minimum local étant peu marqué quelle que soit la concentration. Dans le cas de OD, ces deux composantes sont très bien résolues, donc pour des valeurs de concentrations en vibrateurs OD intermédiaires (entre 33 et 66% de D_2O), le signal est élargi pas la présence simultanée des deux contributions, alors que pour des faibles (10%) ou des fortes (90 et 100%) valeurs de la concentration en OD, la largeur à mi-hauteur du signal Raman est beaucoup plus fine, bien que de position différente dans ces deux cas. La composante à bas nombre d'onde est située à 2625±10 cm^{-1}, et cette valeur est certainement liée à une interaction correspondant à un plus petit nombre de type de structures locales.

Enfin, les évolutions des **intensités** I_{bary} et I_{max} dépendent de la concentration des vibrateurs OD. À basse concentration, l'intensité du signal des vibrateurs OD évolue de manière linéaire avec la densité, c'est-à-dire comme le signal des vibrateurs OH dans l'eau pure, quelle que soit la concentration de vibrateurs ou la pression. En revanche, à haute concentration, les intensités I_{bary} et I_{max} varient beaucoup plus faiblement à basse température, voire présentent un plateau, comme dans le cas des vibrateurs OD dans de l'eau deutérée pure pour les pressions considérées, ce que nous avons expliqué précédemment par la forme de ce signal (cf. sous-section 3.5.3)[15].

3.6.4 Discussion de l'effet de la concentration

Les premières remarques que nous avons faites concernent le changement de fréquence du signal Raman. Nous avons ainsi constaté que $\tilde{\nu}_{max}$ comme $\tilde{\nu}_{bary}$ se déplacent vers les hauts nombres d'onde avec la température, mais surtout avec la diminution de la concentration des vibrateurs. Or ces concentrations décrivent le changement de composition en H_2O et D_2O du solvant, sur tout l'intervalle entre les deux solvants purs. En effet, il ne faut pas oublier que, par exemple les vibrateurs OH viennent à la fois des molécules HOD et H_2O. Lorsque les vibrateurs participant au signal sont dilués dans une matrice avec laquelle les interactions sont moins fortes, la fréquence du signal Raman tend vers les fréquences d'élongation théoriques de la molécule isolée.

En outre, nous pouvons voir grâce à la comparaison entre $\tilde{\nu}_{max}$ et $\tilde{\nu}_{bary}$ que les spectres Raman sont composés de deux contributions, cet effet étant particulièrement flagrant à haute température, et pour les vibrateurs OD. Pour

[15] Par ailleurs, on retrouve un écart dans la courbe correspondant à 10% d'eau et 90% d'eau deutérée, lié à un problème expérimental évoqué précédemment (cf. page 93).

une même densité, à haute concentration de vibrateurs les intensités Raman sont fortes à relativement bas nombres d'onde, tandis qu'à faible concentration, elles correspondent aux nombres d'onde de la molécule isolée, en particulier le mode d'élongation symétrique ν_1. À haute température et faible concentration, les connexions entre les molécules de H_2O ou D_2O, et les molécules HOD sont donc beaucoup plus faibles.

Par ailleurs, les évolutions des largeurs à mi-hauteurs de ces spectres, nous renseignent sur les distributions des environnements locaux, qui diffèrent pour les vibrateurs OH et OD. Ainsi, pour les vibrateurs OH, les phénomènes suivants apparaissent : à basse température, où la densité du liquide est homogène à l'échelle mésoscopique, et à forte concentration de vibrateurs OH, les liaisons hydrogène ont beaucoup d'influence sur l'environnement local de ces vibrateurs. Lorsque la température augmente, les liaisons hydrogène sont moins nombreuses (ou déformées), et le comportement des vibrateurs est plus sensible à cette évolution à haute concentration de vibrateurs. De plus, à faible concentration de vibrateurs, les largeurs à mi-hauteurs à température ambiante sont de l'ordre de grandeur de celles des vibrateurs dans le solvant pur à 300°C. La diminution du nombre de liaisons hydrogène (ou deutérium) engendre donc moins de différences à l'échelle locale que dans le cas des hautes concentrations.

Les données sur la largeur du signal Raman des vibrateurs OH peuvent être comparées au spectre enregistré par J.D. Frantz *et al.* [126] (à 351°C, 109 bar, soit 0,05 g/mℓ, cf. figure 3.16). Sur cette figure, la largeur à mi-hauteur du signal est de l'ordre de 30 cm^{-1}, ce qui est beaucoup plus faible que dans notre cas (au minimum, entre 90 et 100±10 cm^{-1}). La distribution des vibrateurs OH reste donc encore importante pour ces valeurs de la densité.

On peut également se demander s'il existe un seuil à partir duquel la diminution de taille des agrégats de molécules connectées par les liaisons hydrogène se traduit au niveau vibrationnel. En particulier, une densité de 0,8 g/mℓ semble être une valeur charnière dans cette évolution, alors qu'elle ne correspond *a priori* pas à un changement particulier des propriétés thermodynamiques.

Dans le cas du signal des vibrateurs OD, cet effet est également présent, mais un deuxième phénomène se superpose. En effet, si nous prenons en compte les contributions à bas et fort nombre d'onde visibles à haute température (évoquées dans le début de cette discussion), nous pouvons remarquer que l'effet de la concentration est très important. Ainsi, à haute et faible concentration, quasiment une seule contribution apparaît (celle de bas nombre d'onde pour les hautes concentrations, et celle de fort nombre d'onde pour les faibles concentrations), alors que pour un domaine intermédiaire en concentration, les deux contributions sont présentes, et élargissent le signal.

En conclusion, en diluant de l'eau (ou de l'eau deutérée), nous sommes arrivés à observer une signature vibrationnelle indiquant peu de liaison hydrogène entre d'une part les vibrateurs OD et les molécules H_2O et HOD (c'est-à-dire pour une faible proportion de D_2O), et d'autre part entre les vibrateurs OH et les molécules D_2O et HOD (faible proportion de H_2O). Le spectre des deux vibrateurs OH et OD rappelle alors celui de la molécule isolée, puisqu'il ne comporte qu'une seule contribution à une fréquence relativement forte.

Macroscopiquement, nous ne voyons donc pas apparaître de phénomènes d'agrégation des vibrateurs dilués (par exemple OH dans la matrice d'eau deutérée). Comme lors de l'étude en pression, il est nécessaire de comparer ces résultats avec ceux du prochain chapitre, obtenus par diffusion X aux petits angles. En effet, il faut prendre garde à séparer l'apparition des fluctuations de densité de cette observation des oscillateurs isolés : nous voyons en spectroscopie Raman que les vibrateurs OH interagissent beaucoup plus faiblement avec les molécules D_2O (pas de couplage intermoléculaire), mais nous ne savons pas comment ces OH se situent pas rapport aux agrégats de molécules D_2O, liés à l'apparition des fluctuations de densité. En d'autres termes, le vibrateur dilué est isolé, que ce soit avec ou sans la présence des fluctuations de densité.

3.7 Conclusion

Ce chapitre a permis d'observer l'effet de la température sur le signal Raman, et a montré que la position et la largeur de ce signal évoluaient selon différents domaines en densité. Nous en avons alors conclu que l'effet de la diminution du nombre de liaisons hydrogène dans le fluide (ou la diminution elle-même) n'était pas constant selon la densité : un grand nombre de liaisons sont coupées à basse température, puis quand le fluide entre dans le domaine supercritique, des liaisons hydrogène demeurent certainement à l'intérieur de zones de haute densité, liées aux fluctuations critiques de ce dernier paramètre.

Lorsque la pression augmente (pour une température supérieure à la température critique, donc pour des variations de densité autour de la densité critique), on s'attend à ce que la taille des fluctuations de densité diminue (cf. chapitre 4). Cependant, nous avons constaté que la pression n'avait d'effet ni sur le signal de l'eau, ni sur celui de l'eau deutérée. Or la spectroscopie Raman est essentiellement sensible aux vibrateurs à l'intérieur des zones de haute densité, car ils sont plus nombreux. À l'intérieur de ces zones de haute densité, l'environnement local des molécules (H_2O, D_2O ou HOD) subit peu de changements, et en particulier dans notre domaine d'étude, où les différences de pression sont faibles. La force et le nombre de liaisons hydrogène y évoluent donc peu avec ce paramètre.

En outre, lorsque nous observons des vibrateurs OH (respectivement OD) dans un solvant composé essentiellement de D_2O (respectivement H_2O), la forme du spectre est modifiée, dès la température ambiante, et ces modifications, liées au couplage intermoléculaire, montrent que les molécules sont moins rigidement liées les unes aux autres et que la distribution de leur environnement local est plus resserrée. Lorsque la température est de l'ordre de 380°C, nous voyons de plus clairement apparaître deux contributions différentes selon la concentration, le milieu le moins concentré en vibrateur OH ou OD ayant alors une contribution unique autour de la valeur théorique du mode d'élongation ν_1, avec cependant un reste d'asymétrie, et une contribution de faible intensité à plus bas nombre d'onde. En résumé, lorsque la température augmente, et que la concentration diminue, le comportement des vibrateurs OH et OD tend vers celui théorique

des molécules isolées.

Par ailleurs, il serait intéressant de faire varier la polarisation du faisceau, parallèlement à la direction d'observation. En théorie, la variation du taux de polarisation permet de séparer le signal correspondant aux modes symétriques et antisymétriques. Des mesures similaires à cette étude pourraient alors être faites dans les différentes configurations, afin de voir leur effet sur le signal. Ces mesures permettraient d'avoir une information plus précise sur la perturbation apportée par l'environnement sur les environnements locaux des vibrateurs. Des essais préliminaires ont montré la validité de cette approche, mais aussi sa difficulté technique, puisqu'il faut être sûr de la polarisation du signal et de la configuration géométrique si nous voulons pouvoir exploiter les données. Ces essais préliminaires n'ont par conséquent pas été inclus dans cette étude.

Enfin, la complémentarité de cette étude pourrait être trouvée dans des calculs de dynamique moléculaire, notamment « *ab initio* » : ainsi, cette technique permet de suivre le comportement de molécules d'eau en fonction de la densité, et en particulier le nombre de liaisons hydrogène dans lesquelles elles sont impliquées, et d'en déduire les contributions de ces différents types de molécules au signal Raman. Cette étude théorique a été commencée en collaboration avec Marco Saitta de l'« Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés » (CNRS, Paris), et sera intégrée dans une future publication.

Chapitre 4

Influence d'ions monovalents sur les fluctuations de densité de l'eau supercritique par diffusion X aux petits angles

4.1 Introduction

Le domaine supercritique permet de passer de manière continue de la phase liquide à la phase gaz, sans traverser la courbe de coexistence liquide – gaz. L'isochore critique constitue un prolongement de cette dernière dans le plan pression – température, et marque la transition continue de densité entre le liquide et le gaz. À l'échelle microscopique, il existe un contraste de densité entre des zones dont la densité est de type gaz et d'autres de type liquide ([2], chapitre 1). Un outil adapté pour déterminer ce contraste est la diffusion de la lumière, dans notre cas de rayons X, dont la longueur d'onde correspond aux échelles de taille attendues.

La diffusion X aux petits angles ou SAXS (pour « Small Angle X-ray Scattering ») permet donc de caractériser les fluctuations de densité, notamment par l'intermédiaire de leur taille ξ et de leur amplitude, reliée au facteur de structure $S(0)$. Nous développerons dans la section 4.2 ces paramètres caractéristiques. Dans un premier temps, nous souhaitons caractériser les fluctuations de l'eau pure, puis étudier comment ces fluctuations sont modifiées par la présence d'ions. En particulier, nous avons choisi d'additionner à l'eau des cations de la série des monovalents (lithium, potassium, rubidium et césium), associés à l'anion brome, pour différentes valeurs de la pression et de la concentration[1].

Cette étude se place dans la continuité de travaux de notre équipe sur les fluides supercritiques par diffusion X aux petits angles, notamment sur du bro-

[1] Le détail des solutions étudiées sera présenté dans la section 4.4.

mure de zinc en solution aqueuse [64], ou du sélénium [128]. Nous suivrons dans ce chapitre une méthodologie analogue à celle développée par D. Testemale *et al.* [64].

Dans le cas de l'eau pure, nous comparerons nos études à celles de M. Bonetti *et al.* [63] et de D.M. Sullivan *et al.* [62] qui étudient les fluctuations de densité de l'eau deutérée dans le domaine supercritique par diffusion de neutrons aux petits angles, ou au travail théorique sur l'eau deutérée de B. Kamgar-Parsi [129]. Citons enfin le travail pionnier de T. Morita *et al.* [61] sur l'eau supercritique par diffusion X aux petits angles, et sur les premières solutions aqueuses étudiées (mélange d'eau et de méthanol) par la même technique [130].

Les fluctuations de densité dépendent de la position du point critique de la solution aqueuse, elle-même fonction de la concentration en ions. Le diagramme de phase des solutions présentées dans ce manuscrit étant inconnu, nous étudierons l'influence de ce paramètre dans la discussion, et comparerons nos résultats aux données concernant le chlorure de sodium en solution aqueuse, rassemblées par J.L. Bischoff et K.S. Pitzer [131].

Nous présenterons donc dans une première section le formalisme utilisé (4.2), puis quelques caractéristiques de la ligne de lumière où se sont déroulées les expériences (4.3), que nous préciserons (4.4) et le traitement des images obtenues (4.5). Nous comparerons alors les différents résultats (4.6) avant de les discuter dans un contexte plus général (4.7).

4.2 Éléments théoriques de la diffusion X aux petits angles appliqués à l'analyse des fluctuations de densité

Nous présenterons dans cette section le principe de la diffusion de rayons X aux petits angles de manière simplifiée. La diffusion reflète l'interaction entre le rayonnement utilisé et les atomes : de manière plus précise, les rayons X interagissent avec les électrons des atomes, la diffusion correspondante est donc sensible aux inhomogénéités de la densité électronique[2].

La diffusion X aux petits angles permet de mesurer la taille des objets sondés, lorsque l'échelle de cette dernière est mésoscopique, c'est-à-dire de l'ordre de 10^{-8} m (100 Å). Par exemple les polymères, présentant de grandes distances de corrélation, donnent un signal en diffusion X pour un faible moment de transfert, c'est-à-dire aux petits angles de diffusion. Les fluctuations de densité dans les fluides supercritiques, dont la taille caractéristique est du même ordre de grandeur, donnent également un signal de diffusion X.

Le formalisme développé est tiré de la référence [55]. Il permet de relier l'intensité diffusée aux paramètres relatifs à ces fluctuations de densité, à sa-

[2] Rappelons que le formalisme développé pour la diffusion de rayons X est le même que celui des neutrons, la diffusion est alors sensible à la densité neutronique. Par ailleurs, le faisceau de neutrons étant beaucoup plus large, le dispositif expérimental de haute pression doit être adapté, et les expériences avec les neutrons sont plus difficiles.

voir la longueur de corrélation ξ et la compressibilité isotherme K_T, qui nous renseignent respectivement sur la taille moyenne et le contraste de ces fluctuations, par l'intermédiaire de la fonction de corrélation de paire et du facteur de structure.

4.2.1 Définitions des paramètres thermodynamiques

Dans cette sous-section, à l'aide d'une étude thermodynamique de notre système, et notamment de la fonction de partition grand-canonique, je relierai la fonction de corrélation de paire et le facteur de structure aux fluctuations de la densité.

Si on considère un fluide confiné à un volume V, en équilibre et pouvant échanger de la chaleur et des particules avec un réservoir externe, ce qui correspond en physique statistique à l'ensemble grand canonique, la densité de probabilité pour que les N particules du système soient dans l'état $(\vec{r_1}, \dots \vec{r_N}, \vec{p_1}, \dots \vec{p_N})$, avec r_i la position et p_i la quantité de mouvement, est donnée par :

$$P_N(\vec{r_1}, \dots \vec{r_N}, \vec{p_1}, \dots \vec{p_N}) = \frac{\exp\{-\beta U_N(\vec{r_1}, \dots \vec{r_N}, \vec{p_1}, \dots \vec{p_N}) + \beta\mu N\}}{N!\ h^{3N}\mathcal{Z}} \tag{4.1}$$

où $\beta \equiv 1/k_B T$, avec k_B la constante de Boltzmann, et T la température, h est la constante de Planck, μ le potentiel chimique, $U_N(\vec{r_1}, \dots \vec{r_N}, \vec{p_1}, \dots \vec{p_N})$ l'énergie du système et $\mathcal{Z}$ la fonction de partition grand-canonique, qui s'écrit :

$$\begin{aligned}\mathcal{Z} = \sum_{N=0}^{\infty} \frac{\exp(\beta\mu N)}{N!\ h^{3N}} \int \Big(& d\vec{r_1} \dots d\vec{r_N} d\vec{p_1} \dots d\vec{p_N} \\ & \times \exp\{-\beta U_N(\vec{r_1}, \dots \vec{r_N}, \vec{p_1}, \dots \vec{p_N})\} \Big)\end{aligned} \tag{4.2}$$

La densité atomique $n(\vec{r})$, dont on note n la valeur moyenne, est définie par :

$$n(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r_i}) \tag{4.3}$$

La fonction de corrélation de paire $G(\vec{r} - \vec{r'})$, définie par :

$$G(\vec{r} - \vec{r'}) \equiv \Big\langle (n(\vec{r}) - \langle n(\vec{r})\rangle)(n(\vec{r'}) - \langle n(\vec{r'})\rangle) \Big\rangle \tag{4.4}$$

peut s'écrire en considérant que notre système est invariant par translation, autrement dit uniforme, soit $\langle n(\vec{r})\rangle = \langle n(\vec{r'})\rangle$:

$$G(\vec{r} - \vec{r'}) = \Big\langle n(\vec{r}) n(\vec{r'}) \Big\rangle - n^2 \tag{4.5}$$

Par ailleurs, la thermodynamique statistique montre que les fluctuations du nombre total de particules du système sont reliées à la compressibilité isotherme K_T que nous souhaitons calculer. Ces fluctuations s'écrivent :

$$\big\langle (N - \langle N\rangle)^2 \big\rangle = (k_B T)^2 \left(\frac{\partial^2 \ln \mathcal{Z}}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} \tag{4.6}$$

Or, $\ln \mathcal{Z} = \frac{PV}{k_B T}$, d'où :

$$\left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle = k_B T V \left(\frac{\partial^2 P}{\partial \mu^2} \right)_{T,V} \tag{4.7}$$

De plus $\left(\frac{\partial P}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \frac{\langle N \rangle}{V} = n$ donne :

$$\left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle = k_B T V \left(\frac{\partial \frac{\langle N \rangle}{V}}{\partial \mu} \right)_{T,V} \tag{4.8}$$

Ce qui, en considérant d'une part que $\left(\frac{\partial \frac{\langle N \rangle}{V}}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\langle N \rangle}{V^2} \times \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,N}$ et d'autre part que $K_T = \frac{-1}{\langle N \rangle} \left(\frac{\partial V}{\partial \mu}\right)_{T,N}$, donne :

$$\left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle = \frac{\langle N \rangle^2 k_B T}{V} K_T \tag{4.9}$$

Les fluctuations du nombre total de particules sont proportionnelles aux fluctuations de la densité dont nous voulons faire l'étude dans ce chapitre. Il est donc intéressant de les relier à la fonction de corrélation de paire. Dans ce but, nous pouvons écrire grâce à la définition de cette fonction (cf. équation 4.4) :

$$\begin{aligned} \left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle &= \left\langle \int d\vec{r} (n(\vec{r}) - \langle (\vec{r}) \rangle) \int d\vec{r'} (n(\vec{r'}) - \langle (\vec{r'}) \rangle) \right\rangle & (4.10) \\ &= \int d\vec{r} \int d\vec{r'} G(\vec{r} - \vec{r'}) & (4.11) \\ &= V \int d\vec{r''} G(\vec{r''}) & (4.12) \end{aligned}$$

Soit :

$$\frac{\left\langle (N - \langle N \rangle)^2 \right\rangle}{\langle N \rangle} = \frac{1}{n} \int d\vec{r} G(\vec{r}) = n k_B T K_T \tag{4.13}$$

Cette dernière équation relie bien, les fluctuations de la densité (à gauche), à la fonction de corrélation de paire $G(\vec{r})$ et à la compressibilité isotherme K_T. Nous verrons dans la sous-section suivante comment relier la fonction de corrélation de paire au facteur de structure, mesuré par l'intensité diffusée.

4.2.2 Mesure de la fonction de corrélation de paire

Dans cette sous-section, je ferai le lien entre l'intensité diffusée, et plus particulièrement le facteur de structure et la fonction de corrélation de paire.

Une onde monochromatique de rayons X (de vecteur d'onde caractéristique $\vec{k_0}$) interagit avec un objet diffusant. La diffusion est quasi-élastique, puisque

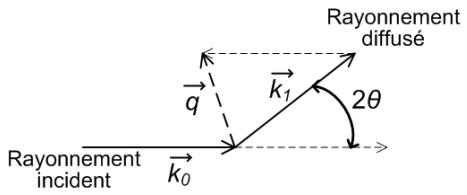


FIG. 4.1 – Schéma représentant l'angle de diffusion 2θ en fonction des vecteurs d'onde incident ($\vec{k_0}$) et diffusé ($\vec{k_1}$).

l'énergie du rayonnement est bien plus grande que l'énergie d'excitation typique du système. Comme l'angle 2θ est petit, le module du moment de transfert $\vec{q} \equiv \vec{k_1} - \vec{k_0}$ du système s'écrit (cf. figure 4.1) :

$$q = |\vec{q}| = 2k\sin(\theta) \qquad \text{avec} \qquad k \equiv |\vec{k_0}| \approx |\vec{k_1}| \tag{4.14}$$

L'intensité diffusée $I(\vec{q})$ s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N} a_j(\vec{q}) \right|^2 \right\rangle \tag{4.15}$$

où les $a_j(\vec{q})$ sont les amplitudes de l'onde diffusée dans la direction $\vec{q}$ par la particule j. Or, les amplitudes diffusées par deux particules différentes sont proportionnelles, et reliées par un facteur de phase :

$$a_j(\vec{q}) = a_1(\vec{q}) \exp(-\imath \vec{q}.(\vec{r_j} - \vec{r_1})) \tag{4.16}$$

On obtient alors :

$$I(\vec{q}) = |a_1(\vec{q})|^2 \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N} \exp(-\imath \vec{q}.(\vec{r_j})) \right|^2 \right\rangle \tag{4.17}$$

L'intensité diffusée $I_0(\vec{q})$ dans le cas où il n'existe aucune corrélation entre les particules diffusantes est donnée par :

$$I_0(\vec{q}) = N|a_1(\vec{q})|^2 \tag{4.18}$$

D'où :

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{j=1}^{N} \exp(-\imath \vec{q}.(\vec{r_j})) \right|^2 \right\rangle \tag{4.19}$$

ce qui peut également s'écrire en développant le carré :

$$\begin{aligned}
\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} &= \frac{1}{N}\left\langle \sum_{i,j} \exp(-\imath\vec{q}.(\vec{r_i}-\vec{r_j}))\right\rangle && (4.20)\\
&= \frac{1}{N}\int d\vec{r}\int d\vec{r'}\langle\sum_{i,j}\delta(\vec{r}-\vec{r_i})\delta(\vec{r'}-\vec{r_j})\ \mathrm{e}^{(-\imath\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r'}))} && (4.21)\\
&= \frac{1}{N}\int d\vec{r}\int d\vec{r'}\ \mathrm{e}^{(-\imath\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r'}))} && (4.22)\\
&\quad\times\left\langle\left(\sum_{i=1}^{N}\delta(\vec{r}-\vec{r_i})\right)\left(\sum_{j=1}^{N}\delta(\vec{r'}-\vec{r_j})\right)\right\rangle
\end{aligned}$$

On voit alors apparaître la densité atomique $n(\vec{r})$, définie dans l'équation 4.3, et la fonction de corrélation de paire (selon l'équation 4.5). On obtient donc :

$$\begin{aligned}
\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} &= \frac{1}{N}\int d\vec{r}\int d\vec{r'}\ \mathrm{e}^{(-\imath\vec{q}.(\vec{r}-\vec{r'}))}\left(G(\vec{r}-\vec{r'})+n^2\right) && (4.23)\\
&= \frac{V}{N}\int d\vec{r''}\ \mathrm{e}^{(-\imath\vec{q}.\vec{r''})}G(\vec{r})+\frac{V^2}{N}n^2\delta(\vec{q}) && (4.24)
\end{aligned}$$

Le deuxième terme de cette équation n'intervient que lorsque $\vec{q}=\vec{0}$, c'est-à-dire en rétrodiffusion, ce qui ne rentre pas dans le cadre de notre étude. Nous pouvons donc l'ignorer dans la suite de ce développement. On obtient donc :

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = \frac{1}{n}\int d\vec{r}\ \mathrm{e}^{(-\imath\vec{q}.\vec{r})}G(\vec{r}) \tag{4.25}$$

Or le facteur de structure du liquide $S(\vec{q})$ est défini comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paire :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n}\int d\vec{r}\ \mathrm{e}^{(-\imath\vec{q}.\vec{r})}G(\vec{r}) \tag{4.26}$$

Dans le cas où le vecteur de diffusion est nul, $S(0)$ s'écrit :

$$S(0) = \frac{1}{n}\int d\vec{r}G(\vec{r}) \tag{4.27}$$

Grâce à l'équation 4.13, ce résultat peut se mettre sous la forme de :

$$S(0) = nk_BTK_T = \frac{\left\langle(N-\langle N\rangle)^2\right\rangle}{\langle N\rangle} \tag{4.28}$$

Nous avons donc relié une grandeur mesurable, le facteur de structure, proportionnel à l'intensité diffusée pour un vecteur de diffusion nul, à une grandeur thermodynamique caractérisant les fluctuations de densité, à savoir la compressibilité isotherme.

4.2.3 Formalisme et approximation d'Ornstein-Zernike

Ce formalisme permet d'extraire les grandeurs spécifiques des fluctuations de densité, soit le facteur de structure à $q = 0$, noté $S(0)$ et la longueur de corrélation ξ, à partir de l'intensité mesurée, en approximant la distribution de cette dernière par une lorentzienne.

Dans la suite de ce développement, on considère que les éléments diffuseurs (c'est-à-dire les inhomogénéités de la densité) sont répartis de manière isotrope. L'intégration sur l'espace $\vec{r}$ se résume à une intégration sur la dimension radiale r. L'intensité diffusée s'exprime donc en fonction du module du moment de transfert.

Il est possible de démontrer (cf. page 100–104 de [55]) que $\frac{1}{S(\vec{q})}$ peut être développé en puissances paires de q^2, que chacun des coefficients de ce développement est fini, et qu'en particulier les deux premiers termes sont positifs, soit :

$$S(q) = \sum_{i=0}^{\infty} s_{2i}\ q^{2i} \tag{4.29}$$

L'approximation d'Ornstein-Zernike consiste à tronquer ce développement à son deuxième terme, pour de faibles valeurs de q^2. $S(q)$ peut alors s'écrire sous la forme :

$$S(q) = \frac{S(0)}{1 + \xi^2 q^2} \tag{4.30}$$

Une deuxième approximation est alors introduite, on suppose en effet que dans la gamme de q considérée $I_0(q) \approx I_0(0)$, ce qui nous amène à écrire grâce aux équations 4.25 et 4.26 :

$$I(q) = I_0(0) \times S(q) \tag{4.31}$$

Soit :

$$I(q) = \frac{I_0(0) \times S(0)}{1 + \xi^2 q^2} = \frac{1}{A + Bq^2} \tag{4.32}$$

L'inverse de l'intensité diffusée peut donc être approximé par une fonction linéaire de q^2, avec les paramètres suivants :

$$S(0) = \frac{1}{I_0(0) \times A} \tag{4.33}$$

$$\xi = \sqrt{B/A} \tag{4.34}$$

Ce formalisme permet donc de relier l'intensité mesurable $I(q)$ avec les paramètres caractéristiques des fluctuations de densité[3]. Ainsi, le facteur de structure $S(0)$ est proportionnel à la compressibilité isotherme, donc à l'amplitude des fluctuations (cf. équation 4.28).

[3] En effet, une mesure directe de l'intensité $I(0)$ est impossible, en raison de la présence du faisceau direct.

Le domaine sur lequel cette approximation est valable est lié à la précision demandée. En effet, selon les références [132] et [133], pour une erreur de moins de 0,3% entre l'intensité diffusée et la régression linéaire, $q\xi$ doit être inférieur à 2, alors que pour une erreur inférieure à 1%, $q\xi < 4$ est suffisant. La précision augmente ainsi inversement à la valeur maximale de ξ, il est donc important de pouvoir faire les acquisitions pour un très faible angle de diffusion.

4.3 La ligne CRG-D2AM à l'ESRF

Les mesures de diffusion X aux petits angles ont été réalisées sur la ligne française CRG-D2AM à l'ESRF (D2AM pour « Diffraction et Diffusion Anomale Multilongueurs d'onde »). Une description détaillée de l'optique de la ligne peut être trouvée dans la référence [134]. Cette ligne de lumière est dédiée aux études structurales de diffraction et de diffusion anomale, avec la présence respectivement d'un diffractomètre « 7 cercles », et d'une installation de diffusion X aux petits angles, ce qui permet des mesures de l'ordre à longue et courte distance.

L'optique de cette ligne, placée en aval d'un aimant de courbure, est composée d'un monochromateur à double cristal (plus particulièrement un cristal de silicium (111) ou (311)), encadré de deux miroirs qu'il est possible de courber. Le deuxième cristal du monochromateur permet en outre une focalisation sagittale. Les énergies accessibles sont comprises entre 5 et 25 keV, et le point de focalisation du faisceau est fixe sur l'échantillon.

Un certain nombre de fentes permettent de délimiter de manière précise le faisceau incident, dont l'intensité est mesurée à l'aide d'une feuille de kapton et d'un photomultiplicateur (ce signal avant l'échantillon est noté PM_0). Un autre photomultiplicateur permet de mesurer l'intensité du faisceau transmis, c'est à dire après l'échantillon (noté PM_1), grâce à sa diffusion dans l'air. Nous pouvons alors calculer l'absorption de l'échantillon. Par ailleurs, la caméra CCD (pour « charge-coupled device », comme détecteur à couplage de charge) qui enregistre le faisceau diffusé, est munie d'un « beam-stop » qui permet d'arrêter le faisceau direct. La taille du beam-stop détermine le plus petit moment de transfert q accessible.

L'énergie à laquelle les mesures ont été faites était de 24 keV, ce qui correspond à une longueur d'onde de 0,516 Å. La distance entre l'échantillon et le détecteur était de 92 cm. Grâce à ce dispositif expérimental et à la taille du beam-stop utilisé, le domaine accessible pour le module du moment de transfert était de 0,02 $Å^{-1}$ à 0,63 $Å^{-1}$.

Avant de pouvoir être interprétées, notamment dans le cadre de l'approximation d'Ornstein-Zernike, les images enregistrées nécessitent un traitement informatique que nous allons détailler.

4.4 Les différentes expériences menées

Plusieurs séries d'expériences ont été menées sur le CRG-D2AM à l'ESRF, sur de l'eau pure et de l'eau additionnée d'ions. Plus précisément, des cations monovalents, le lithium, le potassium, le rubidium, et enfin le césium, ont été associés à l'anion brome dans des solutions aqueuses. Pour chaque solution, le dispositif expérimental a permis d'enregistrer des déplacements isobariques, c'est-à-dire de fixer la pression et de faire varier uniquement la température.

Différentes études ont ainsi pu être menées : tout d'abord étudier l'influence du numéro atomique du cation sur les fluctuations de densité de la solution, en changeant donc le cation présent dans la solution[4]. Cette influence a ensuite été examinée pour différentes valeurs de la pression (240, 300 et 350 bar). La dernière étude consistait à faire varier la concentration pour une pression donnée : à 300 bar, les concentrations 0,33 mol/ℓ et 1 mol/ℓ ont été utilisées, toutes les expériences précédemment citées ayant été faites avec une concentration de 0,33 mol/ℓ.

Lors de ces expériences, le domaine en température exploré correspondait à une densité (*i.e.* une masse volumique) comprise entre 1 et 0,12 g/mℓ. Ces différents éléments sont rassemblés dans le tableau en figure 4.2, qui récapitule les séries d'expériences. En outre, ce tableau indique le domaine du module du moment de transfert q utilisé lors des régressions linéaires associé à cette série de données (le rôle de ce paramètre sera évalué dans la sous-section 4.5.4).

En résumé, ces expériences ont été réalisées afin de déterminer l'effet de différents paramètres sur les fluctuations de densité :

- l'influence du numéro atomique, à charge ionique fixée,
- l'influence de la pression,
- et enfin l'influence de la concentration des ions.

Les représentations graphiques de nos données, ainsi que l'ordre de leur présentation, reprendront ces différentes comparaisons. La prochaine section détaillera la procédure d'extraction des paramètres ξ et $S(0)$ à partir des données expérimentales.

4.5 Présentation du traitement des intensités, cas de l'eau à 300 bar, de la température ambiante au domaine supercritique

Dans cette section, j'ai choisi de présente uniquement les données correspondant à l'eau pure à 300 bar, pour lesquelles un déplacement isobarique dans le diagramme de phase pression-température a été mené. Je détaillerai toute la procédure d'extraction des paramètres relatifs aux fluctuations de densités, à savoir la longueur de corrélation ξ et le facteur de structure $S(0)$, sachant que j'ai utilisé un développement identique pour les autres solutions.

[4]Cette étude est également influencée par le changement de coordonnées du point critique de la solution aqueuse, et nous discuterons ce point ultérieurement.

	240 bar	300 bar	350 bar
Eau pure	0,004 – 0,015 Å^{-2}	0,005 – 0,015 Å^{-2}	0,004 – 0,015 Å^{-2}
Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de **LiBr**	0,004 – 0,015 Å^{-2}	0,004 – 0,01 Å^{-2}	0,004 – 0,015 Å^{-2}
Eau additionnée de 1 mol/ℓ de **LiBr**	—	0,004 – 0,015 Å^{-2}	—
Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de **KBr**	0,004 – 0,014 Å^{-2}	—	—
Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de **RbBr**	0,004 – 0,01 Å^{-2}	0,004 – 0,015 Å^{-2}	0,004 – 0,015 Å^{-2} *
Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de **CsBr**	0,004 – 0,015 Å^{-2}	0,004 – 0,007 Å^{-2}	0,004 – 0,015 Å^{-2}
Eau additionnée de 1 mol/ℓ de **CsBr**	—	0,004 – 0,015 Å^{-2}	—

FIG. 4.2 – Tableau récapitulatif des différentes expériences menées avec les domaines en q^2 utilisés pour la régression linéaire. (*) Lors de l'acquisition de la série correspondant à l'eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de RbBr à 350 bar, un problème technique est survenu et nous a empêché de collecter les données à haute température.

4.5.1 Présentation des images obtenues

La figure 4.3 présente deux exemples d'images enregistrées par la caméra, pour deux températures différentes : la température ambiante, et une température correspondant au maximum expérimental des fluctuations de densité à cette pression. Les deux images présentent des différences majeures qu'il convient de souligner ici : à haute température, l'intensité est beaucoup plus élevée qu'à basse température, par exemple les intensités maximales respectives sont reliées par un facteur 7 environ, et la tâche centrale est beaucoup plus large. On a donc beaucoup plus de diffusion à haute température qu'à basse température, alors que la quantité de matière traversée par le faisceau et donnant une contribution au signal est beaucoup plus faible à haute température. Cet effet sera donc exacerbé lors de la normalisation à la densité moyenne des particules diffusantes.

Par ailleurs, ces images peuvent parfois présenter des pics de diffraction, dus aux fenêtres et à la cellule interne en saphir (cf. chapitre 2). Par exemple, à 30°C(image de gauche sur la figure 4.3), on peut voir dans le quart en bas à droite un de ces pics (plus précisément pour une abscisse en unité arbitraire de 970 environ, et une ordonnée de 320 environ). Ainsi, en ce qui concerne l'intensité totale, mesurée par un photomultiplicateur après l'échantillon, les pics de diffraction augmenteront artificiellement le signal au niveau de ce photomultiplicateur. La mesure du rapport PM_0/PM_1, dont nous parlerons dans la sous-section 4.6.2, sera donc faussée, et présentera une irrégularité pour cette température. Lors de leur normalisation, les intensités diffusées seront également faussées par ces pics de diffraction, comme nous allons l'expliquer dans la

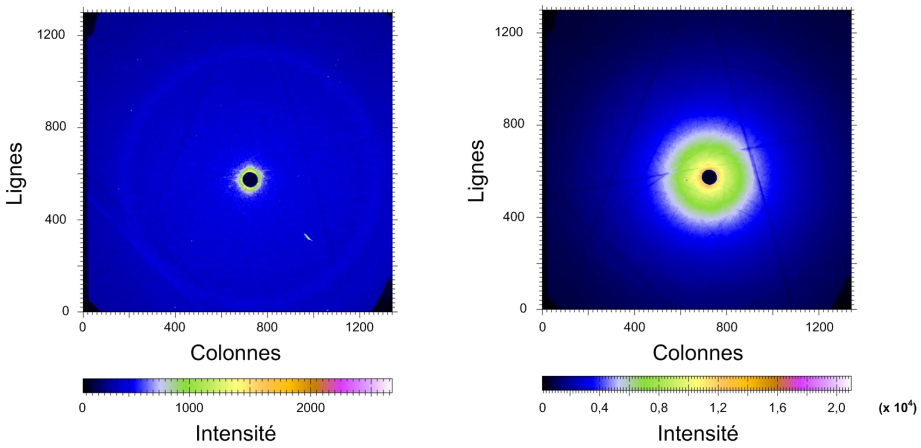


FIG. 4.3 – Cas de l'eau pure à 300 bar : images enregistrées par la caméra, à gauche à 30°C et à droite à 420°C (soit près du maximum expérimental des fluctuations de densité). Les échelles de couleur pour l'intensité ne sont pas les mêmes.

prochaine sous-section.

Enfin, des lignes de Kikuchi apparaissent sur les images, dues également à la diffraction des fenêtres et de la cellule interne en saphir. Ces lignes correspondent en effet à l'intersection des cônes de diffraction et de la caméra. On suppose dans la suite de ce manuscrit qu'elles n'ont pas d'effet sur nos mesures.

4.5.2 Normalisation des intensités

Un traitement est alors fait pour passer de ces images enregistrées à une intensité diffusée par l'ensemble formé de l'échantillon, de l'autoclave et de l'hélium ou de l'air environnant en fonction du module du moment de transfert.

Ce traitement des images comprend différentes étapes, dont nous ne donnerons que les idées principales. Premièrement, il s'agit de déterminer les zones de l'image à exclure sous forme de masques. Pour ce faire, il est nécessaire de préciser d'une part le centre du beam-stop, dont on connaît la taille, et d'autre part les zones « défectueuses » : par exemple aux quatre coins de l'image, l'angle solide accessible avec l'autoclave utilisé donne des zones d'ombre sans signal (cf. figure 4.3).

Deuxièmement, on applique à l'image totale une soustraction du bruit de fond du détecteur : à cette fin, une image sans faisceau est enregistrée. Troisièmement l'image est normalisée : il est en effet nécessaire dans un premier temps de s'affranchir de la variation d'intensité dans l'anneau de stockage des électrons produisant le rayonnement synchrotron. L'intensité diffusée étant proportionnelle à l'intensité du faisceau incident, on divise notre signal par PM_0.

Dans un deuxième temps, il est indispensable de supprimer l'influence de l'absorption du faisceau de photons par l'échantillon. En effet, la diffusion de l'échantillon dépend de la quantité de matière présente sur le chemin du faisceau, liée dans notre cas à la densité. Plus précisément, les intensités avant et après l'échantillon, notées respectivement PM_0 et PM_1, sont reliées à la densité ρ par la loi de Beer-Lambert. Cette loi fait intervenir également le coefficient d'absorption massique $\frac{\mu}{\rho}$ de l'échantillon et x son épaisseur, constante dans notre cas et s'écrit :

$$PM_1 = PM_0 \mathrm{e}^{-\frac{\mu}{\rho}\rho x} \tag{4.35}$$

Le signal est donc divisé par le rapport PM_1/PM_0.

En conclusion, cette normalisation conduit en définitive à diviser le signal uniquement par la quantité PM_1. Or, les valeurs de PM_1 peuvent être affectées par les pics de diffraction liés au saphir. Le cas échéant, les paramètres ξ et $S(0)$ sont également affectés par ces pics, même si lors des expériences, nous nous sommes assurés qu'il n'en existait pas dans la zone où a été faite l'approximation d'Ornstein-Zernike.

Une intégration radiale est alors appliquée, en utilisant les masques déterminés d'après la première étape. Elle permet de passer d'une intensité en deux dimensions $I(x, y)$ à une intensité en une dimension $I(\text{pixel})$. La conversion entre les pixels de l'image et le module du moment de transfert q est faite grâce à une image enregistrée avec une référence, le béhénate d'argent, dont la position des raies de diffusion est connue [135].

4.5.3 Obtention de l'intensité diffusée par l'échantillon

Il est alors nécessaire de séparer le signal de l'échantillon, de celui du montage expérimental se trouvant sur le chemin du faisceau, c'est-à-dire les fenêtres, la cellule interne, l'hélium sous pression dans l'autoclave, et l'air autour. Pour ce faire, des spectres pour chaque valeur de la pression d'hélium appliquée ont été enregistrés avec les fenêtres et cellules internes correspondantes vides.

La figure 4.4 présente, à gauche, l'intensité dite « brute » en fonction de q, c'est-à-dire obtenue après la soustraction du bruit de fond de la caméra, l'intégration radiale et la division par PM_1. À droite, les données « soustraites » sont représentées en fonction de q : elles correspondent aux intensités « brutes », auxquelles a été soustrait le signal de l'autoclave (et plus particulièrement les fenêtres, la cellule interne et l'hélium sous pression à 300 bar), et de l'air traversé. Afin de ne pas les surcharger, ces deux graphiques ne comportent qu'un échantillon des spectres mesurés.

En effet, lors des expériences, ces différents éléments sont sur le chemin du faisceau, et ajoutent une contribution à la diffusion. L'intensité soustraite sera notée $I(q)$ dans la suite de ce chapitre, elle correspond donc à la diffusion par l'échantillon uniquement. Cependant, cette soustraction n'est pas parfaite : on soustrait le signal dû à la diffusion de tout notre système expérimental, mais le signal des éléments placés en amont de l'échantillon est partiellement absorbé

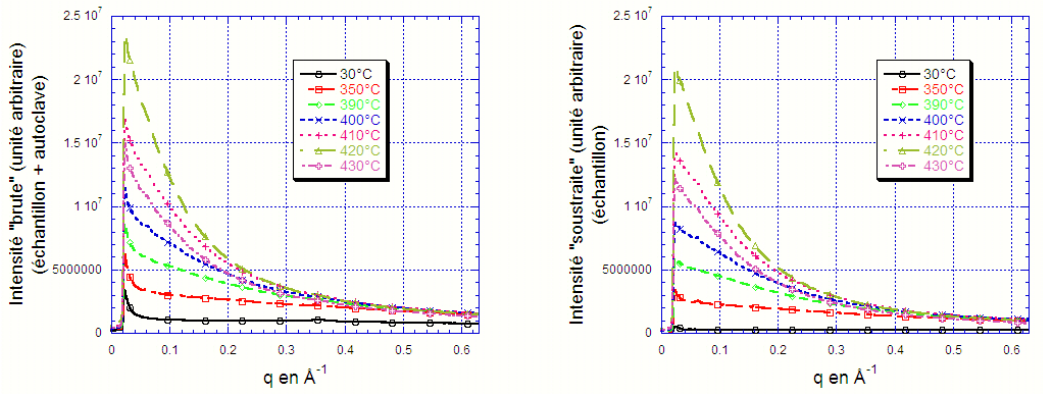


FIG. 4.4 – Cas de l'eau pure à 300 bar : à gauche, les données « brutes », c'est-à-dire l'intensité directement enregistrée, et à droite, les données « soustraites », c'est-à-dire provenant de la diffusion de l'échantillon seul, en fonction du module du moment de transfert q en Å^{-1}.

par l'échantillon. Il n'existe malheureusement pas d'autre méthode pour obtenir le signal de l'échantillon uniquement, et nous prendrons en compte cet effet dans la barre d'erreur de nos résultats.

La figure 4.5, correspond alors à l'inverse de l'intensité $1/I(q)$ en fonction de q^2, ce qui permet d'après le développement d'Ornstein-Zernike d'appliquer des régressions linéaires. Ces graphiques sont représentés d'une part sur tout le domaine enregistré, et d'autre part sur un domaine réduit en q, qui correspond à la zone où la régression linéaire a été faite (c'est-à-dire 0,005 – 0,015 Å^{-2}, domaine que nous justifierons dans le prochain paragraphe). Par rapport aux figures précédentes, il manque sur ces deux derniers graphiques la courbe correspondant à 30°C. En effet, l'intensité à température ambiante est très faible (cf. sous-section 4.5.1), donc l'inverse de l'intensité est forte et beaucoup plus bruitée qu'à plus haute température.

4.5.4 Choix du domaine de validité de l'approximation d'Ornstein-Zernike

En effet, grâce au développement d'Ornstein-Zernike, développé dans la section 4.2, on peut appliquer une régression linéaire à $1/I(q)$ en fonction de q^2, en restant dans une limite de $q\xi < 4$ pour une erreur inférieure à 1%. Dans notre cas, la valeur maximale de ξ atteinte toutes séries confondues est d'environ 23,5 Å, avec un $q^2_{\max}$ de 0,015 Å^{-2}, ce qui correspond à une valeur de $q\xi \approx 2,9$. Ce domaine angulaire a été choisi pour plusieurs raisons : d'une part, il s'agit de prendre des valeurs de q les plus petites possibles (pour lesquelles

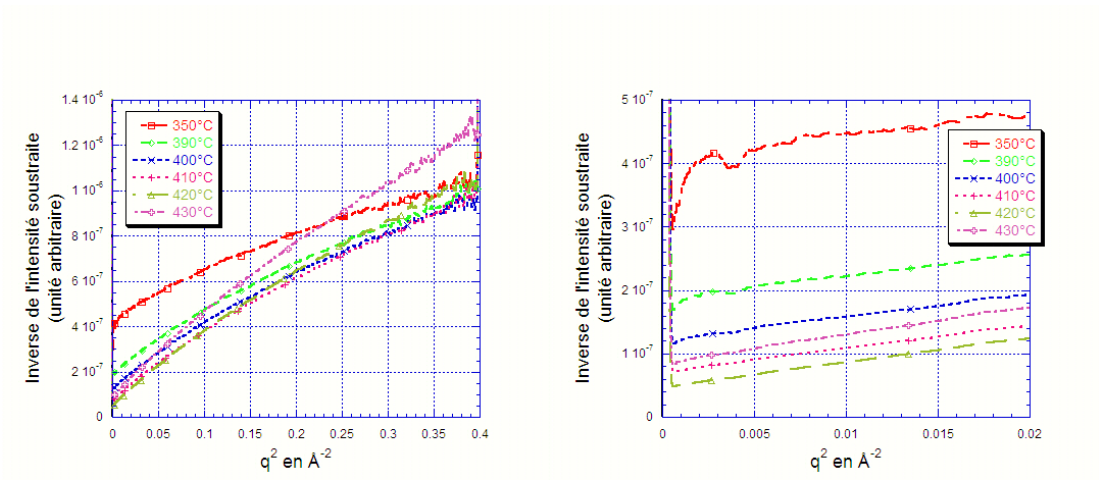


FIG. 4.5 – Cas de l'eau pure à 300 bar : à gauche inverse de l'intensité dite « soustraite » (cf. figure 4.4) en fonction du carré du module du moment de transfert q^2 en Å^{-2}, et à droite même intensité centrée sur la zone où la régression linéaire a été faite (0,005 – 0,015 Å^{-2}).

l'approximation d'Ornstein-Zernike est d'autant plus valable), tout en restant supérieures à une valeur critique (pour de très petites valeurs de q, il y a un risque que le beam-stop ne coupe pas totalement le faisceau direct).

D'autre part, pour pouvoir comparer les valeurs obtenues par les différentes séries de mesure, il est important de choisir des domaines similaires pour toutes ces données. Ces différents paramètres nous ont permis de choisir [0,004 – 0,015 Å^{-2}] comme domaine commun en q^2. Une observation fine de l'inverse de l'intensité a ensuite restreint ce domaine pour certaines séries de données en raison d'anomalies, ou plutôt de légères discontinuités (les valeurs précises des domaines choisis se trouvent dans le tableau en figure 4.2, page 110). Ces anomalies sont liées à la présence de pics de diffraction qui modifient artificiellement les valeurs de PM_1, donc celles de l'intensité lors de sa normalisation.

Les régressions linéaires ont été faites grâce à la méthode des moindres carrés, qui minimise la somme des carrés des écarts des points à la droite, soit pour un ensemble de données (x_i, y_i) la somme $\sum_i (y_i - A - Bx_i)^2$, avec A et B les coefficients de la droite obtenue. J'ai appliqué cette méthode aux ensembles de données par l'intermédiaire de Scilab, un logiciel de calcul numérique scientifique. Le détail de ces calculs se trouvent dans l'annexe A. Les droites obtenues pour l'eau à 300 bar sont présentées en figure 4.6. Comme précédemment, j'ai choisi pour des raisons de lisibilité de ne pas représenter la courbe correspondant à 30°C.

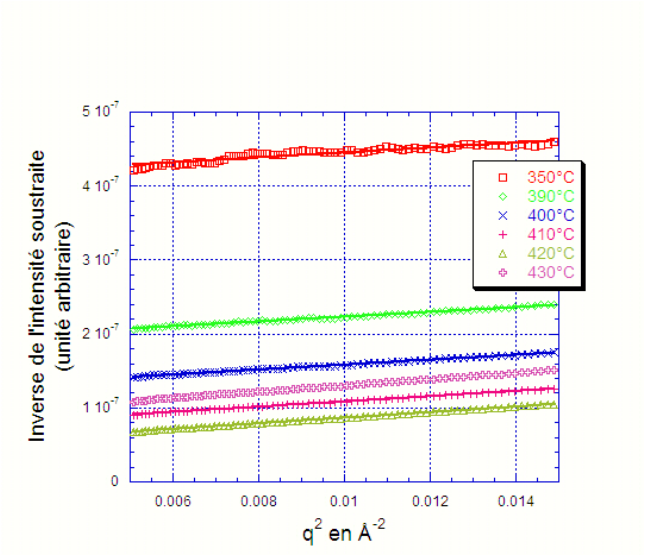


FIG. 4.6 – Cas de l'eau pure à 300 bar : comparaison entre les données (qui correspondent aux symboles donnés dans la légende), et les régressions linéaires correspondantes (ligne fine de la même couleur).

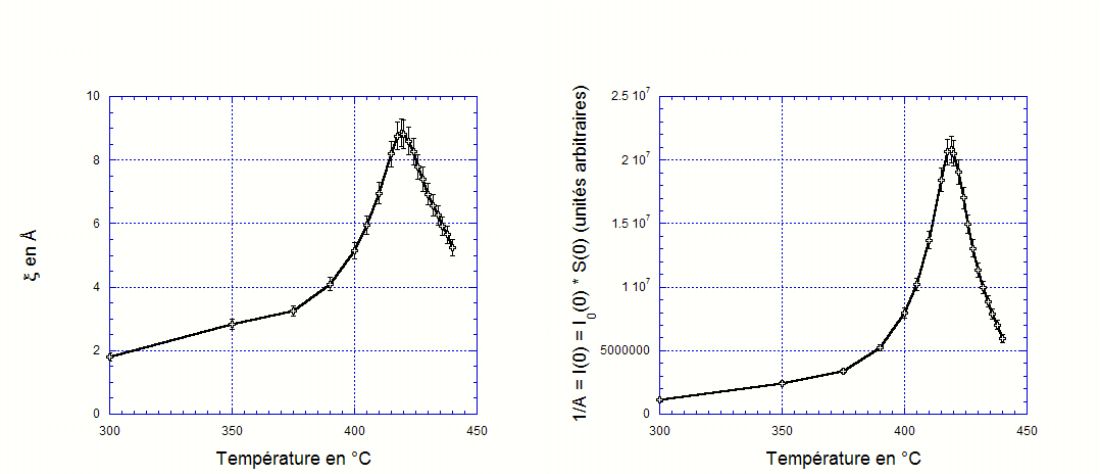


FIG. 4.7 – Cas de l'eau pure à 300 bar : variations de ξ (à gauche) et de $1/I(0) \propto S(0)$ (à droite) en fonction de la température.

4.5.5 Normalisation du facteur de structure

Les paramètres ξ et $S(0)$ peuvent alors être déterminés grâce aux formules 4.33 et 4.34. Alors que les évolutions avec la température de la longueur de corrélation peuvent être comparées en termes d'amplitude et de position du maximum, l'amplitude de $S(0)$ nécessite une normalisation, ce qui soulève certains problèmes. La température au maximum de $S(0)$ peut être obtenue avec l'évolution du paramètre $1/A$ égal à $I(0) = I_0(0) \times S(0)$.

Le terme $I_0(0)$, qui correspond à l'intensité diffusée à $q = 0$ dans le cas où il n'y a aucune corrélation entre les particules diffusantes, prend en compte les effets de tout le dispositif expérimental, et il est important de déterminer avec précision ce paramètre. Ce dernier devant être indépendant de la série d'expérience choisie (pour un même dispositif expérimental), une solution envisageable est de normaliser $S(0)$ grâce à un standard, par exemple sa valeur à température ambiante dans le cas de l'eau pure : cette valeur de $S(0)$ est en effet parfaitement connue et vaut 0,061 (cf. références [136] et [137]).

Cependant, deux phénomènes nous empêchent d'utiliser cette normalisation : d'une part, la valeur que nous obtenons à température ambiante présente une erreur très importante. Les fluctuations de densité à température ambiante sont quasi nulles, donc la valeur de l'intensité diffusée est la plus faible de toutes les températures, et la qualité des données est médiocre. C'est également pour cette raison que les domaines en température présents sur les deux graphiques de la figure 4.7 commencent à 300°C.

D'autre part, lors de nos expériences, la valeur de $I_0(0)$ n'est pas constante. Nous pensons qu'un paramètre n'a pas été contrôlé durant ces dernières, il s'agit de l'orientation de la cellule interne, glissée dans l'autoclave entre chaque changement d'échantillon. Cette cellule interne, affinée à l'endroit où passe le faisceau, présente certainement des faibles variations d'épaisseur, ce qui change son absorption, et son intensité diffusée entre les différentes séries de données[5].

Par conséquent, les valeurs relatives de $I_0(0)$ sont différentes selon les séries d'expériences. Cependant, les différences observées sont très petites : à basse température, l'intensité diffusée est faible, la variation de $I_0(0)$ aura donc une conséquence importante (ce qui nous empêche donc de normaliser). En revanche, à haute température, la variation de $I_0(0)$ sera négligeable par rapport aux valeurs de l'intensité diffusée. Même s'il faudra le faire avec réserve, nous nous permettrons donc de comparer directement les amplitudes absolues de $I(0) = I_0(0) \times S(0)$. Ainsi, j'ai choisi de représenter directement les évolutions de ce coefficient, égal à $1/A$, en fonction de la température.

Il aurait été également possible de normaliser les valeurs de $S(0)$ à partir de ces valeurs maximales, en supposant qu'elles correspondent aux traversées des isochores critiques[6]. Cependant, cette solution rendrait caduque leur comparai-

[5] Une étude précédemment menée par notre équipe [64] utilisait une normalisation à température ambiante, car la valeur de $I_0(0)$ était la même pour toutes les solutions. Mais lors de cette étude, le dispositif expérimental était différent, et la cellule interne était fixe, donc il n'existait pas de variation de son épaisseur, ce qui confirme notre explication.

[6] Cette hypothèse est assez forte, certaines études montrant que la traversée de l'isochore critique ne correspond pas au maximum des fluctuations de la densité [61], nous discuterons

son, et donc ne présente que peu d'intérêt. Enfin, nous aurions pu envisager une normalisation de $S(0)$ pour les différentes solutions par leur valeur à haute température, lorsque la densité est de type gaz, ou pour des températures intermédiaires (par exemple 200°C), malheureusement nous ne connaissons pas ces valeurs de facteur de structure.

4.5.6 Estimation de la barre d'erreur de ξ et de $S(0)$

La technique d'extraction des paramètres ξ et $S(0)$ par les affinements d'Ornstein-Zernike permet d'obtenir des barres d'erreur sur les coefficients de la régression linéaire. Ces barres d'erreur correspondent à la déviation standard de la méthode des moindres carrés. Elles s'expriment à l'aide des valeurs mesurées, des valeurs calculées, et de leurs valeurs moyennes, de leur variance, et des écarts relatifs. Le détail de ces calculs se trouvent dans l'annexe A. En reprenant les notations de la sous-section 4.5.4, nous obtenons donc l'erreur de calcul sur A et B, les coefficients de la régression linéaire. Nous pouvons alors en déduire l'erreur de calcul sur ξ et $I(0) = I_0(0) \times S(0)$ correspondant à cette régression (cf. annexe A).

Dans notre cas, les barres d'erreurs totales appliquées sur les valeurs de ξ et de $S(0)$ sont la combinaison de l'incertitude de cette régression linéaire et d'une incertitude de 5%[7]. Cette valeur moyenne de 5% prend en compte les autres erreurs issues de l'extraction de ξ et de $S(0)$, notamment la normalisation par PM_1 qui est affecté par des pics de diffraction. Elle a été estimée par l'analyse des irrégularités de ce paramètre.

À basse température (autour de 300°C pour l'eau à 300 bar), les valeurs de ξ n'ont pas de réelle signification physique, puisqu'il n'y a pas de fluctuation de densité, et qu'une réelle définition de ξ en dessous de cette température est impossible. De plus, nous pouvons voir sur la figure 4.8 que, par exemple pour l'eau pure à 30°C et 300 bar, les valeurs de la régression linéaire sont très discutables, notamment sa pente. En effet, la qualité des données étant très mauvaise, elles dépendent fortement du domaine choisi : ainsi les deux domaines différents correspondent à une erreur de 6% sur l'ordonnée à l'origine, et de 422% sur la pente. Nous fixons donc ces valeurs de ξ avant 300°C à 0.

À température plus importante, par exemple au-delà de 350 °C, la part des 5% de ξ ou de $S(0)$ est prépondérante dans les valeurs de l'erreur totale. L'approximation linéaire est alors totalement justifiée. Pour cette raison, j'ai choisi dans la suite de cette étude de représenter les valeurs de ξ et du facteur de structure $S(0)$ à partir de températures au-delà desquelles les fluctuations de densité peuvent être définies.

Influence des erreurs de température et de pression Les différentes régulations permettent de fixer la pression et la température avec une précision

de ce phénomène dans la section 4.7.1.

[7] Plus particulièrement, nous prenons comme erreur totale la norme euclidienne de l'erreur de calcul de la régression linéaire et une erreur moyenne de 5%. On pourra également consulter l'annexe A à ce sujet.

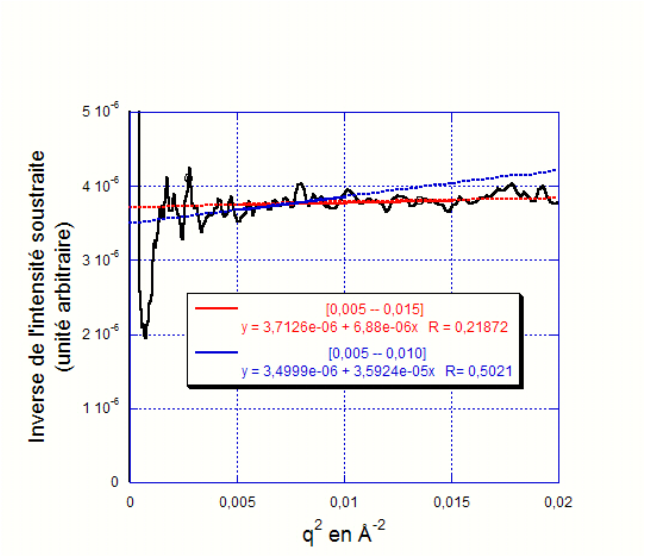


FIG. 4.8 – Cas de l'eau pure à 300 bar, 30°C : inverse de l'intensité, et régressions linéaires correspondant à deux domaines différents, [0,005 – 0,015 $Å^{-2}$] et [0,005 – 0,010 $Å^{-2}$]

relative respectivement de 0,1 bar et de 0,1°C (cf. chapitre 2). Il est cependant important de comprendre que lorsque l'on s'approche du point critique, ou de l'isochore critique (correspondant à une densité de 0,322 g/mℓ), les variations en densité engendrées par une faible variation de la température ou de la pression sont importantes.

La figure 4.9 présentent les variations de la densité en fonction de la pression, et respectivement de la température, à température fixée (respectivement pression fixée). Elles illustrent bien le fait que les pentes des courbes au voisinage de l'isochore critique sont très importantes. Ainsi, à 380°, un déplacement de 0,1 bar autour de la densité critique, est équivalent à un changement de 3.10^{-3} g/mℓ. À 240 bar, un déplacement de 0,1°C autour de la densité critique est équivalent à un changement de 7.10^{-3} g/mℓ. Les erreurs dues aux variations relatives de la température ou de la pression sont donc du même ordre de grandeur.

Enfin, nous devons distinguer les erreurs relatives et absolues. Les premières, que nous venons de mentionner correspondent aux erreurs de régulation pendant une acquisition, et sont relativement faibles, de part leur valeurs et les effets consécutifs sur la densité. Les erreurs absolues correspondent en revanche à la calibration de notre système. En ce qui concerne la pression, l'erreur absolue est de l'ordre de 5 bar. En effet, sa mesure est faite à trois endroits différents dans le circuit d'hélium, avec trois capteurs différents, ce qui nous permet de calibrer directement cette erreur. Grâce au même calcul que précédemment, l'effet sur la densité est de l'ordre de 0,18 g/mℓ, ce qui est relativement important. Nous

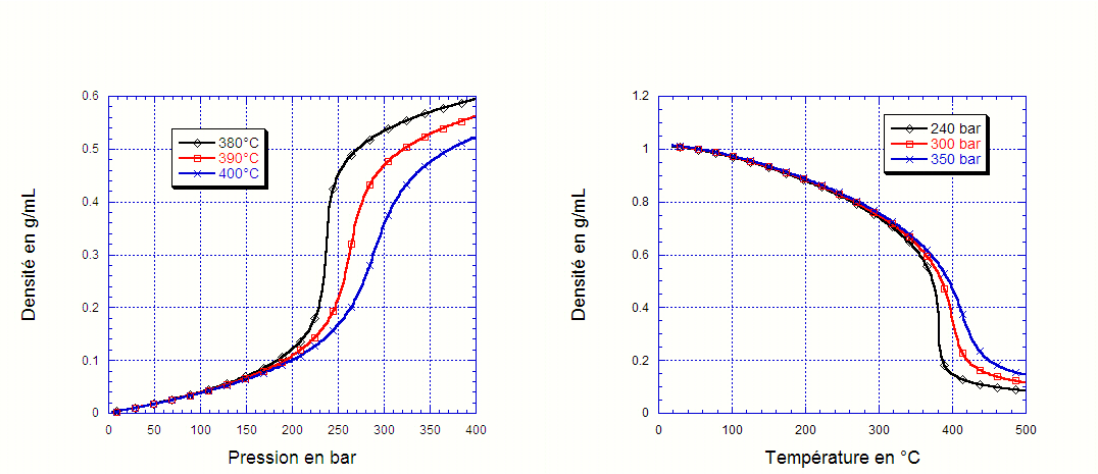


FIG. 4.9 – À gauche, densité calculée de l'eau pure en fonction de la pression à différentes températures (380, 390 et 400°C). À droite, densité calculée en fonction de la température à différentes pressions (240, 300 et 350 bar). Les données sont extraites de la base de données NIST [3].

prendrons donc en compte cet erreur lors de l'étude des maxima de ξ et de $S(0)$ en fonction de la pression (cf. sous-sections 4.7.2 et 4.7.3).

L'incertitude due aux erreurs absolues de la température est en revanche très importante. En effet, il existe un gradient de température dans l'autoclave utilisé (cf. chapitre 2, sous-section 2.3.6), et la température de l'échantillon diffère de la température mesurée par les thermocouples. Dans les chapitres 3 et 5, nous utilisons une correction : si les thermocouples mesurent une valeur de 30°C (respectivement 300°C), la température de l'échantillon est de l'ordre de 31,6°C (respectivement 284,6°C). Lorsque nous suivrons les valeurs du rapport PM_0/PM_1, relié à la densité lors des différentes expériences, nous verrons que notre gradient en température est du même ordre de grandeur. Nous tiendrons compte de ce paramètre dans la discussion, mais n'introduirons pas de terme correctif dans notre étude, les valeurs précises de ce gradient ne nous ayant pas été accessibles.

4.6 Comparaison des évolutions avec la température de la longueur de corrélation et du facteur de structure en fonction du cation choisi, de la concentration et de la pression

4.6.1 Présentation des différents types de graphiques

Nous avons donc étudié plusieurs types d'échantillons, à des valeurs différentes de pression et de concentration. Préalablement aux données expérimentales, j'ai choisi de mettre en relation la température appliquée et la densité, la partie droite de la figure 4.9 présente ainsi l'évolution de la densité calculée de l'eau pour les trois pressions présentées (240, 300 et 350 bar) en fonction de la température (d'après la référence [3]).

Évolution du facteur de structure et de la longueur de corrélation Concernant les données expérimentales, j'ai adopté des comparaisons analogues à celles présentées dans la section précédente. Les figures correspondantes suivent donc les principes suivants :

- chaque graphique est fait pour les valeurs d'une part de la longueur de corrélation ξ et d'autre part pour celles du facteur de structure $S(0)$. Chacun de ces graphiques compare les différentes solutions à une concentration précise (0,33 mol/ℓ). On voit donc **sur chaque graphique l'influence du cation** (lithium, potassium, rubidium et césium).
- Ces graphiques sont présentés pour des **valeurs différentes de la pression** : respectivement pour ξ et $S(0)$ à 300 et 350 bar pour les figures 4.10 et 4.11 et à 240 bar dans la figure 4.15.
- Enfin, l'**effet de la concentration** a été étudié, dans un cas précis, pour deux cations différents (lithium et césium) à 300 bar, avec deux valeurs différentes de la concentration, 0,33 mol/ℓ et 1 mol/ℓ (cf. figure 4.14).

Ces différentes comparaisons seront discutées et analysées dans la suite de ce chapitre.

4.6.2 Évolution de la densité

La mesure du rapport des intensités (Rapport PM_0/PM_1), et plus particulièrement le logarithme népérien de ce rapport, permet un suivi relatif de la densité en fonction de la température. En effet la loi de Beer-Lambert peut s'écrire :

$$\ln(\frac{PM_0}{PM_1}) = \frac{\mu}{\rho}\rho x \tag{4.36}$$

où x est l'épaisseur de l'échantillon traversée par le faisceau, ρ sa densité, et μ/ρ son coefficient d'absorption massique.

Cependant ce paramètre $\ln(\frac{PM_0}{PM_1})$ est influencé par deux contributions, l'une venant du système expérimental, et l'autre de l'échantillon lui-même. En effet, le

signal enregistré par les photomultiplicateurs, correspondant donc à l'absorption du faisceau, est celui de l'échantillon, mais également de l'autoclave expérimental (c'est-à-dire les fenêtres, la cellule interne, l'hélium sous pression, l'air). Ce que nous suivons grâce à $\ln(PM_0/PM_1)$ est proportionnel à la densité, à laquelle est additionnée un facteur proportionnel à l'absorption de l'autoclave. Ce facteur est constant, nous l'avons par ailleurs mesuré lors de l'enregistrement de l'autoclave vide à différentes pressions (ce qui est utile lors d'une autre étape de l'extraction de ξ et de $S(0)$, cf. sous-section 4.5.3). Cependant, la simple soustraction de ce facteur ne permettrait pas de suivre la densité absolue de notre échantillon à cause de l'éventuel phénomène de fluorescence X qui se superpose à la simple diffusion des rayons X.

Ainsi, l'intensité transmise par l'échantillon peut être également perturbée par des phénomènes de fluorescence X. En effet, (cf. section 4.3), nos expériences ont été faites à 24 keV. La fluorescence du rubidium est donc excitée, son seuil K étant situé à 15 200 eV. Les fluorescences principales des autres cations ne sont en revanche pas excitées, celles du lithium et du potassium étant trop faibles (leurs seuils K se trouvant respectivement à 54,7 eV et 3 608,4 eV), celle du césium étant trop forte (35 985 eV). Ce paramètre explique donc que la valeur de $\ln(PM_0/PM_1)$ soit toujours plus forte pour l'eau additionnée de bromure de rubidium que dans le cas des autres anions[8].

Le phénomène de la fluorescence X rend donc inutile une éventuelle soustraction du signal dû à l'autoclave dans $\ln(PM_0/PM_1)$, cette valeur subissant d'autres phénomènes qu'il serait trop compliqué, et hasardeux de calibrer.

En conclusion, l'évolution de $\ln(PM_0/PM_1)$ est bien semblable à celle de la densité, mais les valeurs absolues ne peuvent être quantifiées. Seules leurs évolutions relatives peuvent être comparées. Notons enfin que si l'influence de la fluorescence doit être signalée quand on analyse les mesures des photomultiplicateurs, il n'est pas nécessaire d'en tenir compte lors de l'analyse de ξ ou de $S(0)$. En effet, la fluorescence est isotrope, son effet sera le même quel que soit l'angle associé, alors que la diffusion est particulièrement forte dans notre étude aux petits angles, à cause des fluctuations de densité. Autrement dit, l'effet est minimal pour les faibles valeurs du moment de transfert q, pour lesquelles ξ et $S(0)$ sont mesurés.

En revanche, dans le cas de l'eau seule, les mesures de $\ln(PM_0/PM_1)$ ne sont pas faussées par ces phénomènes de fluorescence. Cette mesure pourrait permettre de mesurer le gradient existant entre la température mesurée, et la température réelle (cf. chapitre 2, sous-section 2.3.6,), en effectuant une régression linéaire entre la température indiquée par les thermocouples et la température correspondant à la densité mesurée, en supposant que celle-ci soit celle calculée

[8] La fluorescence du brome est également excité, son seuil K étant à 13 474 eV, mais elle est la même pour toutes les solutions présentant des ions, il est donc inutile de la considérer lors de la comparaison de ces différentes solutions. En revanche, la différence d'intensité entre $\ln(PM_0/PM_1)$ pour les ions et l'eau pure peut être partiellement expliquée par cette fluorescence du brome. Un approfondissement de ce paramètre pourrait être étudié en faisant les mêmes expériences que celles de cette étude, en utilisant comme anion le chlore.

dans le cas de l'eau pure[9]. Cependant, l'erreur expérimentale sur $\ln(PM_0/PM_1)$ est trop importante, et ce gradient ajouterait un nouveau biais dans l'analyse des données. Les températures présentées dans cette étude correspondent donc à celles mesurées directement par les thermocouples, et ne sont donc pas rigoureusement celles de l'échantillon.

Les figures 4.12 (à 300 et 350 bar), 4.14 (à 300 bar avec des concentrations différentes) et enfin 4.16 (à 240 bar) présentent les évolutions de $\ln(PM_0/PM_1)$ dans les mêmes conditions que les figures correspondantes pour la longueur de corrélation et le facteur de structure.

La présence de ces pics de diffraction peut expliquer des artefacts ou des ruptures de pentes dans le logarithme du rapport des intensités $\ln(PM_0/PM_1)$. À l'aide de l'observation directe des images enregistrées (et pas uniquement des intensités intégrées à partir de ces images), il est important de distinguer ces effets indésirables liés à la diffraction des matériaux, des observations physiques liées à la variation de température et de densité. Les légendes de chaque graphique et les astérisques sur les graphiques signaleront les données défaillantes.

4.6.3 Cas des solutions aqueuses à 300 et 350 bar pour une concentration fixée à 0,33 mol/ℓ en Li-, Rb- ou CsBr.

Les données à 240 bar constituent un cas particulier à cause de phénomènes de démixtion, et seront donc présentées dans une sous-section indépendante (4.6.5).

Les graphiques correspondant aux solutions aqueuses de LiBr, RbBr et CsBr à 300 et 350 bar sont présentés dans la figure 4.10 (page 123) pour la longueur de corrélation ξ, dans la figure 4.11 (page 124) pour le facteur de structure, dans la figure 4.12 (page 125) pour le suivi des mesures des photomultiplicateurs. Enfin la figure 4.9 (page 119) représente la densité calculée de l'eau à 300 et 350 bar.

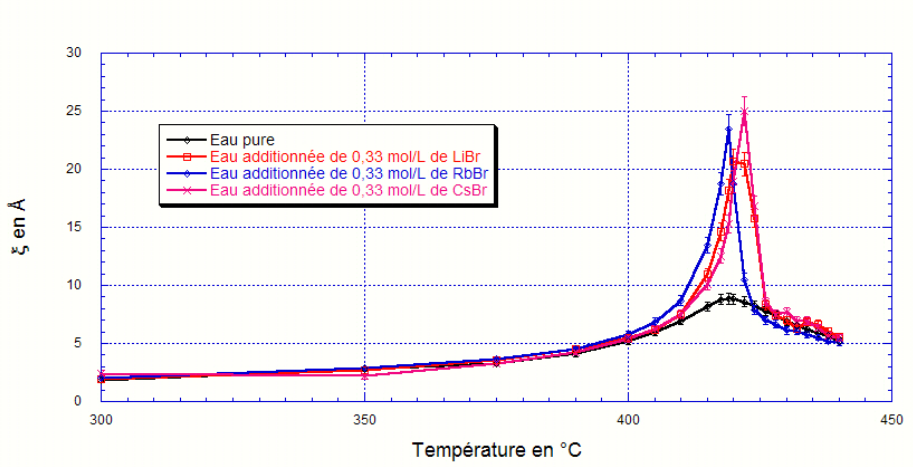
Plusieurs effets peuvent être dégagés de ces graphiques :

- La température du maximum de la longueur de corrélation, comme celle du facteur de structure ne dépend pas de la présence d'ions en solution, ni de leurs tailles, ce que rappelle la figure 4.13. Les décalages en température observés sont en effet inférieurs à 5°C, ce qui est négligeable au vu de la précision expérimentale absolue en température (la série correspondant à l'eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de RbBr, ne possède pas de données à haute température en raison d'un problème expérimental lors de l'acquisition).
- La valeur du maximum de la longueur de corrélation dépend du cation présent. Ces valeurs sont également rappelées dans la figure 4.13. Pour une pression fixée à 300 ou 350 bar, ces chiffres respectent donc l'ordre croissant de ξ en fonction de la taille du cation présent, c'est-à-dire : $\xi_{\max}(\text{Eau}) < \xi_{\max}(\text{LiBr}) < \xi_{\max}(\text{CsBr})$, le numéro atomique des différents cations valant 3 pour le lithium et 55 pour le césium.

[9] Cette méthode est utilisée dans le chapitre 5.

Évolution de la longueur de corrélation ξ

à 300 bar



à 350 bar

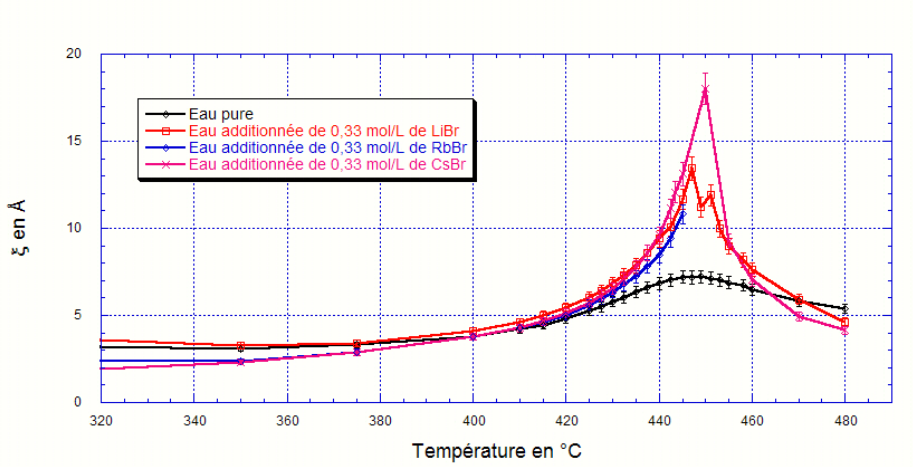
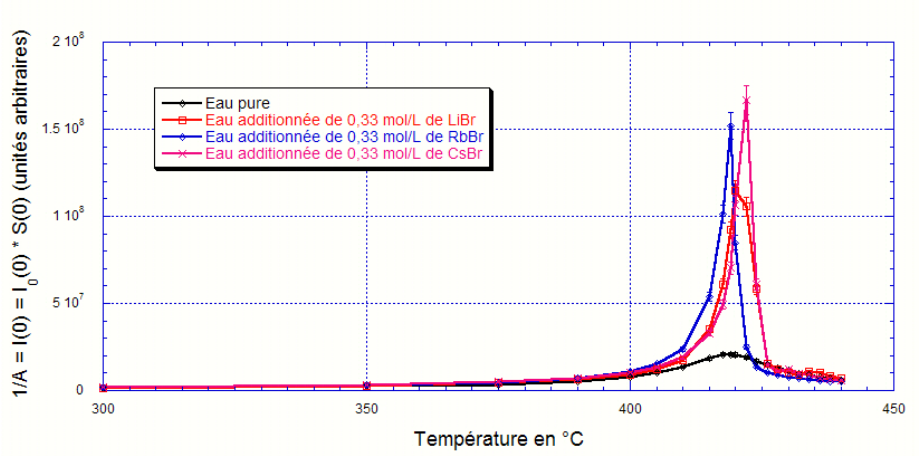


FIG. 4.10 – Évolution à 300 bar (en haut) et 350 bar (en bas) de la longueur de corrélation ξ avec la température pour les différents cations utilisés (associés au brome). Lors de l'acquisition de la série correspondant à l'eau additionnée de RbBr à 350 bar, un problème technique est survenu et nous a empêché de collecter les données à haute température. Par ailleurs, l'irrégularité dans la courbe correspondant à l'eau additionnée de LiBr à 350 bar, irrégularité assez faible au vu de la barre d'erreur, provient d'une discontinuité dans la valeur de $\ln(PM_0/PM_1)$ (cf. figure 4.12).

Évolution du facteur de structure $S(0)$

à 300 bar



à 350 bar

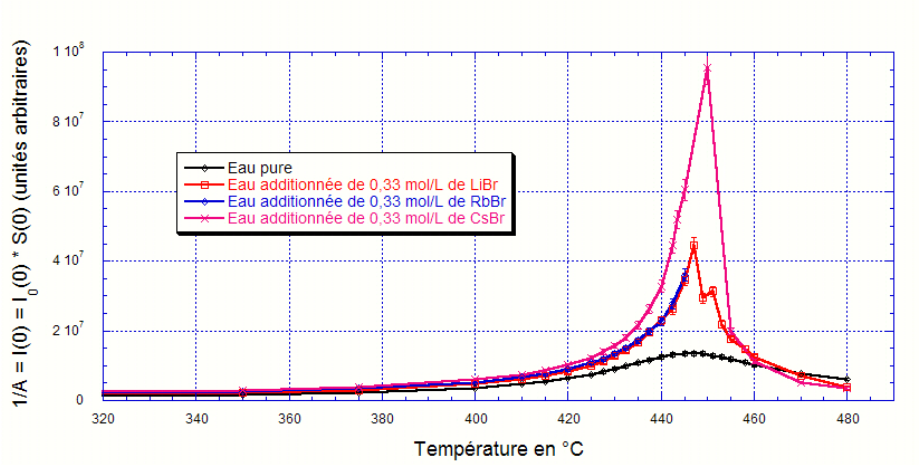
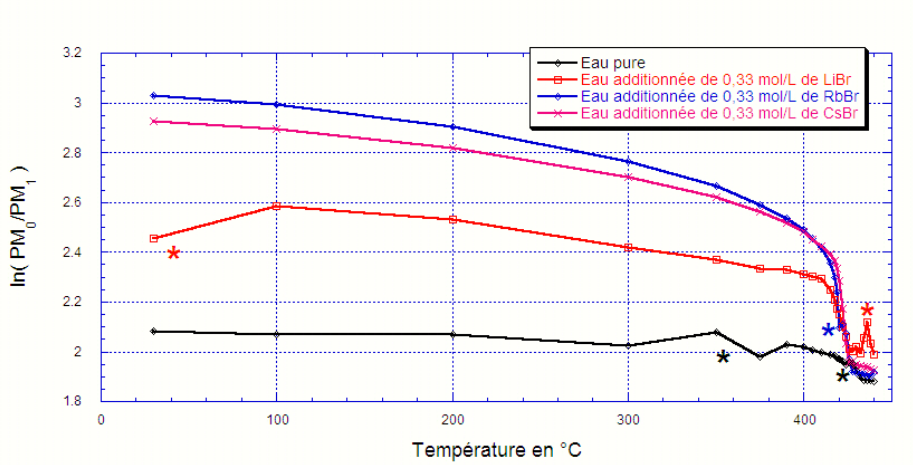


FIG. 4.11 – Évolution à 300 (en haut) et 350 bar (en bas) du facteur de structure $S(0)$ (au facteur $1/I_0(0)$ près, cf. sous-section 4.5.5) avec la température pour les différents cations utilisés (associés au brome). Lors de l'acquisition de la série correspondant à l'eau additionnée de RbBr à 350 bar, un problème technique est survenu et nous a empêché de collecter les données à haute température. Par ailleurs, l'irrégularité dans la courbe correspondant à l'eau additionnée de LiBr à 350 bar, irrégularité assez faible au vu de la barre d'erreur, provient d'une discontinuité dans la valeur de $\ln(PM_0/PM_1)$ (cf. figure 4.12).

Évolution de $\ln(PM_0/PM_1)$

à 300 bar



à 350 bar

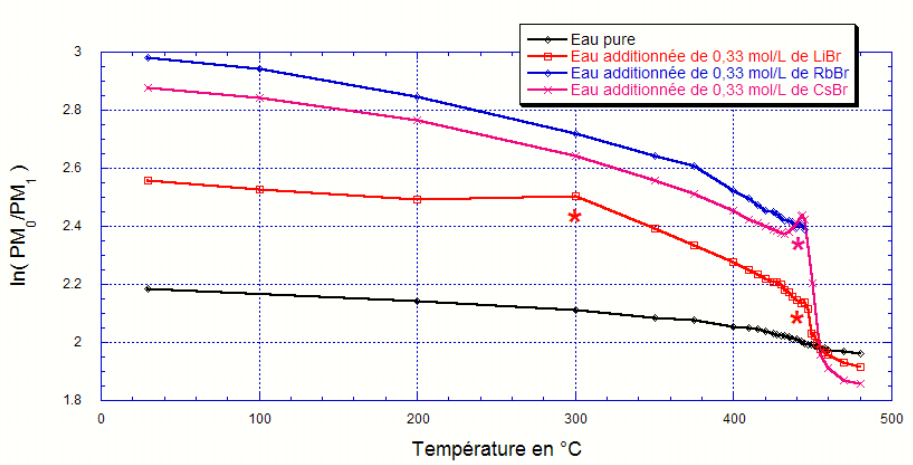


FIG. 4.12 – Évolution à 300 (en haut) et 350 bar (en bas) de $\ln(PM_0/PM_1)$ avec la température pour les différents cations utilisés (associés au brome). Les astérisques indiquent des pics de diffraction sur les images correspondantes, et donc des intensités du faisceau sortant faussées. Les données à ces endroits sont donc à prendre en compte avec précaution, et expliquent certaines anomalies dans les valeurs de ξ, et de $S(0)$, notamment pour l'eau additionnée de LiBr à 350 bar. Lors de l'acquisition de la série correspondant à l'eau additionnée de RbBr à 350 bar, un problème technique est survenu et nous a empêché de collecter les données à haute température.

Pression en bar	Solution étudiée	Température pour $\xi_{\max}$	Température pour $S(0)_{\max}$
240	Eau pure	402°C — 19,39 Å	402°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de LiBr	402°C — 11,19 Å	401°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de KBr	400°C — 11,32 Å	399°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de RbBr	393°C — 15,29 Å	393°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de CsBr	400°C — 10,28 Å	398°C
300	Eau pure	419°C — 8,86 Å	419°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de LiBr	420°C — 20,66 Å	420°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de RbBr	419°C — 23.49 Å	419°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de CsBr	422°C — 25,03 Å	422°C
	Eau additionnée de 1 mol/ℓ de LiBr	$>$ 440°C	$>$ 440°C
	Eau additionnée de 1 mol/ℓ de CsBr	$>$ 440°C	$>$ 440°C ?
350	Eau pure	449°C — 7,22 Å	445°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de LiBr	447°C — 13,45 Å	447°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de RbBr	$>$ 445°C	$>$ 445°C
	Eau additionnée de 0,33 mol/ℓ de CsBr	450°C — 18,04 Å	450°C

FIG. 4.13 – Variation des températures correspondant aux valeurs maximales atteintes, respectivement pour la longueur de corrélation ξ et le facteur de structure $S(0)$ pour les différentes solutions étudiées. Les cas où nous avons noté une valeur minimale de la température correspondent à des expériences où le maximum des fluctuations n'a pas été atteint. Dans le cas de la solution de rubidium à 350 bar il s'agissait d'un problème technique. Pour les solutions plus concentrées de lithium et de césium, nous n'avons pas atteint le maximum des fluctuations (cf. explication dans la sous-section 4.6.4).

- Malgré l'absence de normalisation des données relatives au facteur de structure (rappelons que les graphiques correspondants représentent le coefficient $1/A$ égal à $I(0) = I_0(0) \times S(0)$), il semble que la valeur du maximum de ce facteur respecte la même logique que la longueur de corrélation, c'est-à-dire l'ordre croissant de numéro atomique du cation, avec le facteur de structure de l'eau pure inférieur à celui de toutes les solutions de bromure.
- Le suivi des grandeurs $\ln(PM_0/PM_1)$ de chaque solution (cf. figure 4.12) nous montre que ces dernières suivent un comportement « classique », c'est-à-dire conforme aux variations calculées de la densité de l'eau pure (cf. figure 4.9), avec cependant un décalage en température liée au gradient présent dans l'autoclave. Les intensités respectives de ces grandeurs doivent être mises en rapport avec les phénomènes de fluorescence que nous avons évoqués dans la sous-section 4.6.2, et qui sont responsables de la valeur plus importante de $\ln(PM_0/PM_1)$ pour les solutions de RbBr que les autres. Cependant, il semble que les densités moyennes des solutions avec les ions soient plus fortes que celle de l'eau pure. Cet effet est conforme au principe qu'ajouter des ions à une solution augmente sa densité selon la taille des ions ajoutés et donc de leur masse molaire, le rapport $\ln(PM_0/PM_1)$ dans le cas du lithium et du césium, respectant bien un ordre croissant lié à leur numéro atomique.

4.6.4 Effet de la concentration sur les solutions aqueuses à 300 bar.

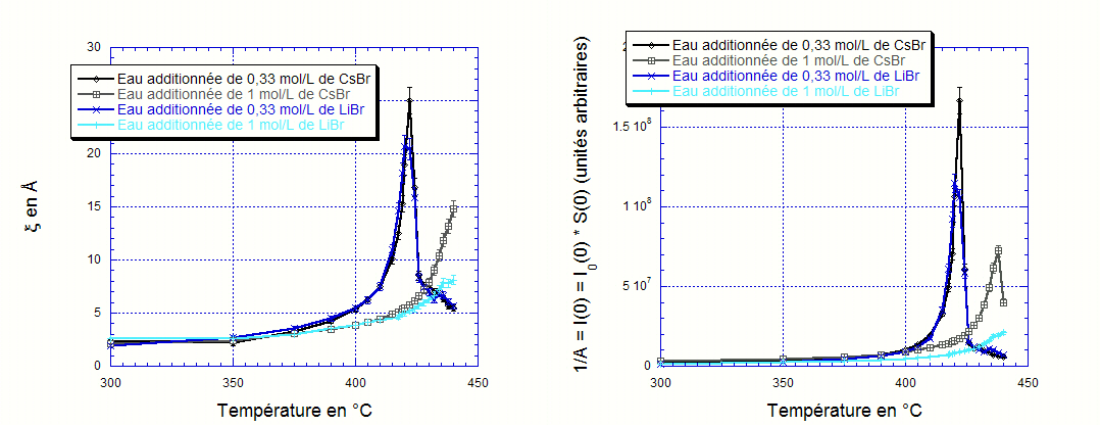
La figure 4.14 (page 128) présente d'une part la longueur de corrélation ξ et le facteur de structure pour les solutions aqueuses de LiBr et CsBr, avec des concentrations de 0,33 mol/ℓ et 1 mol/ℓ, à 300 bar, et d'autre part le suivi des mesures des photomultiplicateurs pour les mêmes conditions de température, de pression, et de concentration en ions.

Les points d'inflexion des courbes $\ln(PM_0/PM_1)$ en fonction de la température sont décalées vers les plus hautes températures pour les solutions plus concentrées en lithium et en césium, et cet effet ne correspond donc pas seulement au gradient de température dans l'autoclave. Or ces points d'inflexion correspondent à la traversée de l'isochore critique. Celle-ci est donc fortement déplacée par l'ajout d'ions à haute concentration.

Pendant les expériences, et plus particulièrement pendant la montée en température et l'acquisition des images, il n'a pas été possible de quantifier la densité réelle du fluide, qui *a posteriori*, au vu des valeurs de $\ln(PM_0/PM_1)$, était donc plus importante que celle de l'eau pure. Nous avons donc considéré que, en accord avec la température mesurée, la densité du fluide était celle calculée pour de l'eau pure, ce qui pour les températures maximales atteintes correspond à des valeurs très faibles (dans ces conditions de température et de pression, elle vaut 0,1606 g/mℓ). Expérimentalement, il est difficile d'atteindre ces valeurs de la densité en raison de l'expansion nécessaire des pistons (cf. figure 2.12, chapitre 2). Nous nous étions donc arrêtés à ces valeurs de température, alors que nous

Évolution à 300 bar pour deux concentrations différentes

de la longueur de corrélation ξ du facteur de structure $S(0)$



de $\ln(PM_0/PM_1)$

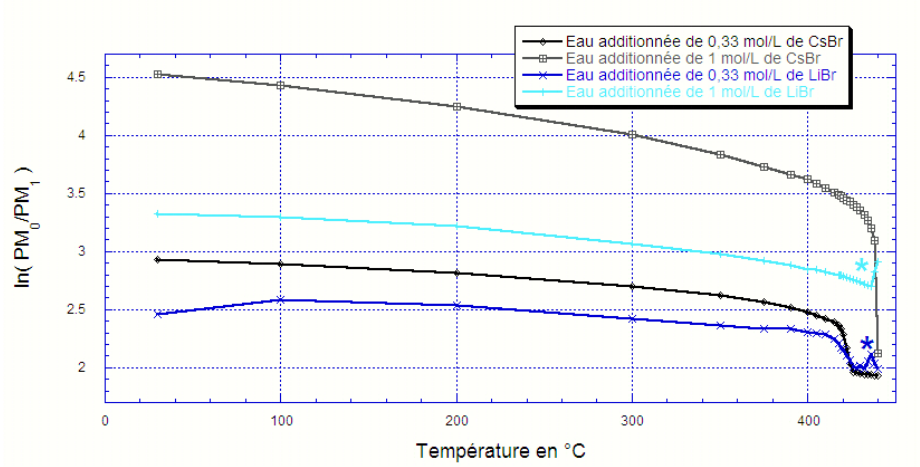


FIG. 4.14 – Évolution avec la température, et à 300 bar : en haut à gauche, de la longueur de corrélation ξ, en haut à droite, du facteur de structure $S(0)$ (au facteur $1/I_0(0)$ près, cf. sous-section 4.5.5), et en bas de $\ln(PM_0/PM_1)$ pour deux types de cations utilisés (lithium et césium), associés au brome et pour deux concentrations différentes (0,33 mol/ℓ et 1 mol/ℓ). Les astérisques indiquent des pics de diffraction sur les images correspondantes, et donc des intensités du faisceau sortant faussées. Les données à ces endroits sont donc à prendre en compte avec précaution.

n'avions pas atteint le maximum des fluctuations, et n'avons pas eu le loisir de refaire ces séries d'expériences.

Cependant, au vu d'une part de la pente des courbes plus faible dans le cas des plus grandes concentrations par rapport au plus faibles concentrations, et d'autre part à l'évolution de $\ln(PM_0/PM_1)$, on peut supposer que le maximum était près d'être atteint, en d'autres termes, que les ordres de grandeur des valeurs de la longueur de corrélation et du facteur de structure sont les bons[10].

Nous pouvons donc mettre en évidence les phénomènes suivants :

- La position du maximum de la longueur de corrélation, en d'autre termes la température correspondant au maximum des fluctuations de densité est déplacé vers des plus hautes températures avec l'augmentation de la concentration (cf. tableau de la figure 4.13), alors que dans le cas précédent, cette position était sensiblement constante, ce qui peut être lié à l'incertitude sur cette valeur.
- La valeur du maximum de la longueur de corrélation pourrait également dépendre de la concentration : si on suppose que ce maximum était atteint, il serait plus faible pour une concentration plus grande. En effet, pour l'eau additionnée de LiBr, les valeurs passent ainsi de 20,66 Å pour une concentration de 0,33 mol/ℓ à environ 8,13 Å pour une concentration de 1 mol/ℓ. Pour CsBr, elles passent de 25,03 Å (0,33 mol/ℓ) à environ 14,78 Å (1 mol/ℓ). Il semble que la valeur du maximum du facteur de structure connaisse la même évolution, même si la normalisation de ces valeurs est discutable. Cet effet est en partie lié au déplacement de l'isochore critique, que nous ne pouvons chiffrer, mais dont nous discuterons ultérieurement.

Cependant ces deux dernières remarques sont purement hypothétiques, car il est également possible que les maxima n'aient malheureusement pas été atteints.

4.6.5 Cas des solutions aqueuses à 240 bar, 0,33 mol/ℓ

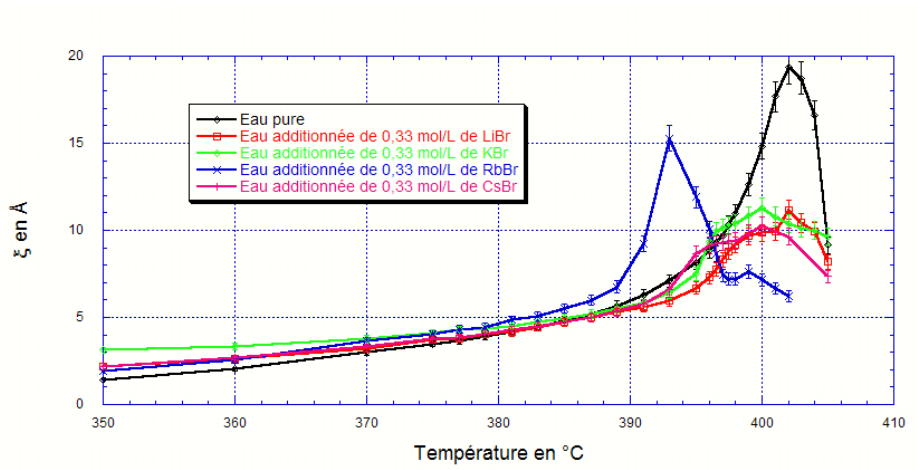
Dans le cas d'une pression fixée à 240 bar, la figure 4.15 (page 130) présente d'une part l'évolution de la longueur de corrélation ξ, et d'autre part celle du facteur de structure $S(0)$ et la figure 4.16 (page 131) le suivi des mesures des photomultiplicateurs. La densité calculée de l'eau à 240 bar, on le rappelle, est représentée dans la figure 4.9 (page 119).

Ce cas est différent des mesures à des pressions plus importantes. Dans le cas de pressions égales à 300 et 350 bar, la grandeur $\ln(PM_0/PM_1)$ présente la même évolution que la densité calculée de l'eau pure à la même pression (*modulo* le décalage expérimental en température). En revanche, à 240 bar, et dans le cas des solutions contenant du lithium, du potassium, et du césium, les valeurs de $\ln(PM_0/PM_1)$ présentent une évolution incompatible avec un déplacement isobarique, à une pression supérieure à la pression critique. Si l'ajout d'ions déplace

[10] Il est difficile de tirer des conclusions générales sur un seul point. Ainsi, dans le cas de l'eau additionnée d'1 mol/ℓ de CsBr à 440°C, soit la dernière température, on peut voir une diminution du facteur de structure, donc un passage par une valeur maximale. Cependant, il m'a semblé trop hasardeux de déduire d'un seul point de mesure que le maximum a été atteint.

Évolution à 240 bar

de la longueur de corrélation ξ



du facteur de structure $S(0)$

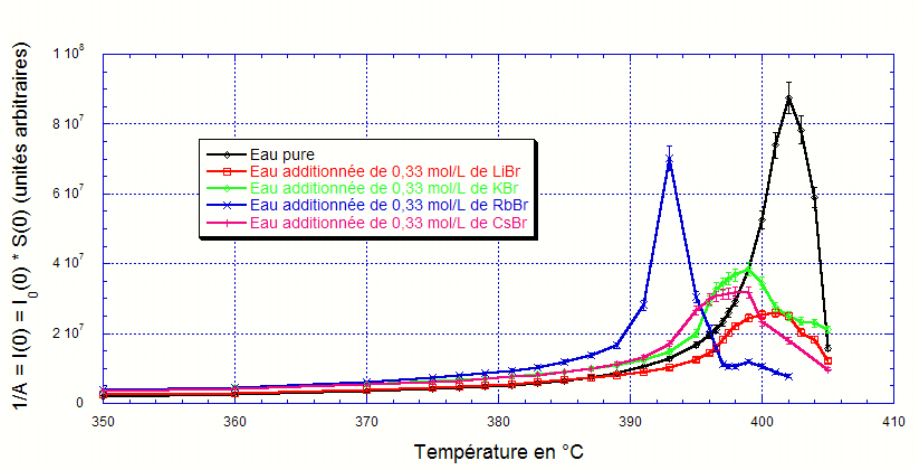


FIG. 4.15 – Évolution avec la température à 240 bar de la longueur de corrélation ξ, en haut, et du facteur de structure $S(0)$, en bas (au facteur $1/I_0(0)$ près, cf. sous-section 4.5.5) pour les différents cations utilisés (associés au brome).

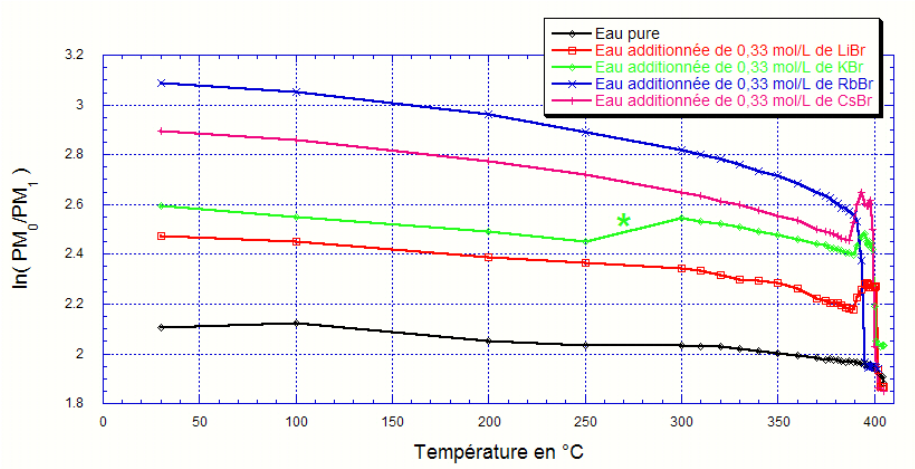


FIG. 4.16 – Évolution à 240 bar de $\ln(PM_0/PM_1)$ avec la température pour les différents cations utilisés (associés au brome). Les astérisques indiquent des pics de diffraction sur les images correspondantes, et donc des intensités du faisceau sortant faussées. Les données à ces endroits sont donc à prendre en compte avec précaution.

le point critique, la pression de 240 bar correspond à une valeur inférieure à la nouvelle pression critique, et *a posteriori*, les solutions semblent être soumises à des phénomènes de démixtion.

L'évolution de $\ln(PM_0/PM_1)$, qui varie linéairement avec la densité, s'explique ainsi par une transition entre le liquide formé par l'eau et les ions en solution (à basse température) et un mélange de gaz et de liquide plus concentré en ions (à haute température). Le liquide se plaçant naturellement au fond de la cellule, les mesures que nous faisons à partir d'environ 395°C, sont celles du gaz, qui est beaucoup moins concentré en ions. Dans ces échantillons gazeux, les fluctuations de densité sont beaucoup moins importantes que dans le liquide (l'eau pure), ce qui est confirmé par les valeurs maximales de ξ et de $S(0)$ moins importantes pour les solutions avec des ions que celles de l'eau pure, contrairement aux cas à 300 et 350 bar.

Une étude approfondie des valeurs de ξ et de $S(0)$ paraît donc difficile, puisque nous ne connaissons pas exactement les conditions de pression relative du gaz. Les données à 240 bar sont en revanche particulièrement révélatrices du déplacement du point critique lors d'ajout d'ions en solution. La démixtion apparaît en effet car la pression appliquée est inférieure à la pression critique de la solution, autrement dit que la pression critique de l'eau contenant des ions est supérieure à celle de l'eau pure, et également supérieure à 240 bar. En revanche, il n'est pas possible de déterminer uniquement avec nos mesures le déplacement de la température critique, en particulier si les nouveaux points critiques se trouvent en dessus ou en dessous de l'isochore critique. Nous développerons ce

point dans la prochaine section, en particulier la sous-section 4.7.1.

Cas de l'eau additionnée de bromure de rubidium à 240 bar Le cas de cette solution à 240 bar est totalement différent des autres ions. Les maxima de ξ et de $S(0)$ sont décalés vers les plus basses températures de manière significative. Le décalage est compris entre 7 et 9°C selon la solution prise comme référence. De plus, les valeurs de ces maxima sont beaucoup plus importants que celles des autres ions, mais néanmoins inférieur à ceux de l'eau, contrairement aux solutions à 300 et 350 bar. Enfin, le rapport $\ln(PM_0/PM_1)$ n'indique pas de démixtion.

Nous ne pouvons malheureusement pas expliquer ce phénomène, uniquement fournir quelques hypothèses. Ainsi, il ne vient pas de la préparation de la solution, qui provient du même échantillon que les solutions utilisées à 300 et 350 bar[11], donc il ne s'explique pas par une concentration différente en RbBr. Cependant, si la « nouvelle » valeur de la pression critique est très proche de 240 bar, une faible variation de la pression de travail peut entraîner la démixtion dans certains cas (LiBr, KBr et CsBr), et pas dans celui de RbBr.

4.7 Discussion

4.7.1 Déplacement du point critique

Si nous comparons les résultats issus des différentes expériences, nous pouvons voir que la température correspondant au maximum des valeurs de ξ et $S(0)$ est la même pour l'eau et l'eau additionnée des différents ions à faible concentration (0,33 mol/ℓ), quelle que soit la pression. Par ailleurs, nous avons vu que les valeurs de $\ln(PM_0/PM_1)$ suivaient celles de la densité, au décalage de température près. Il est important de bien comprendre que deux effets se superposent ici, effets que nous allons expliciter dans un premier temps pour l'eau pure à différentes pressions.

Cas de l'eau pure : décalage expérimental de la température - effets sur l'isochore critique Le gradient de température expérimental indique que la température mesurée est une fonction linéaire de la température réelle. Cet effet est valable à toutes les températures, et en particulier lors de la traversée de l'isochore critique. Cet isochore est le prolongement analytique de la courbe de coexistence liquide-gaz, sur lequel la densité du fluide est égale à la densité critique ρ_C. Lors de sa traversée, la variation de la densité en fonction de la température présente un point d'inflexion. Notons $T_{i.c.\ calc}$ la température calculée d'après la référence [3], correspondant à ρ_C, pour une pression donnée (et fixée dans nos explications).

Par ailleurs, nous avons vu dans la sous-section 4.6.2 que les valeurs de $\ln(PM_0/PM_1)$ varient linéairement avec la densité réelle de la solution. Nous

[11] Lorsque les concentrations sont les mêmes, toutes les solutions utilisées sont également issues du même échantillon.

Pression en bar	$T_{i.c.\ calc}$ en °C	$T_{i.c.\ exp}$ en °C	$T_{max,\ \xi}$ en °C	$T_{max,\ S(0)}$ en °C
240	381,13±0,01	403±5	402	402
300	402,66±0,01	429±5	419	419
350	420,32±0,01	440±5	449	445

FIG. 4.17 – Valeurs des températures caractéristiques pour les différentes pressions. La deuxième colonne ($T_{i.c.\ calc}$) est la température calculée correspondant à la densité critique (d'après la référence [3]), la troisième ($T_{i.c.\ exp}$) à la température lors de la rupture de pente de $\ln(PM_0/PM_1)$, la troisième et quatrième correspondent respectivement aux maxima de la longueur de corrélation ξ et du facteur de structure $S(0)$.

pouvons donc définir une température correspondant au point d'inflexion de la courbe $\ln(PM_0/PM_1)$ en fonction de T, température que nous noterons $T_{i.c.\ exp}$. En conclusion, le gradient expérimental de température induit un décalage entre $T_{i.c.\ calc}$ et $T_{i.c.\ exp}$, les valeurs de ces différentes températures sont présentées dans la figure 4.17.

Cas de l'eau pure : décalage entre la traversée de l'isochore critique et le maximum des fluctuations Le deuxième effet que nous voulons étudier est la différence de température entre la traversée de l'isochore critique, autrement dit la température correspondant à la densité critique, et la température au maximum des fluctuations de densité. La figure 4.17 reprend les valeurs de la température au maximum de ξ et de $S(0)$. Il n'est pas encore établi de manière certaine que le maximum des fluctuations corresponde à l'isochore critique. Des travaux expérimentaux étudient ce phénomène, on peut notamment citer le travail de T. Morita *et al.* [61], qui mesure de manière précise la différence de densité entre l'isochore critique et le maximum des fluctuations le long de différentes isothermes (386,85°C, 388,35°C, 389,85°C, 403,85°C et enfin 414,35°C). La différence de densité observée est de 0,04 g/mℓ.

Dans le cas des déplacements isobares que nous utilisons, et par exemple à 300 bar, une différence de densité de 0,04 g/mℓ correspond à un changement de température de 6,6°C[12]. Malheureusement notre précision expérimentale ne nous permet pas de distinguer les effets dus au décalage de la température à cause du gradient dans la mesure de $\ln(PM_0/PM_1)$, et ceux dus à la différence entre l'isochore critique et le maximum des fluctuations. Nous ne nous intéresserons donc plus à ce phénomène, et approximerons ces deux valeurs de la température lors des déplacements isobariques correspondants.

Déplacement du point critique en fonction de la concentration des ions Il est intéressant de considérer maintenant le déplacement du point critique

[12] Pour ce calcul, nous avons estimé la variation de densité à 300 bar pour 0,322±0,04 g/mℓ, qui correspondent respectivement à environ 406,2 et 399,6°C, soit 6,6°C.

pour les solutions aqueuses de nos expériences. Ainsi, la figure 4.13, page 126 présente les différentes valeurs au maximum des fluctuations expérimentales, c'est-à-dire les températures correspondant aux maxima de ξ et de $S(0)$, pour chaque pression considérée. Dans les sections 4.6.3, 4.6.4 et 4.6.5, nous avons montré que :

- à faible concentration (0,33 mol/ℓ) les valeurs de ces températures ne changent quasiment pas lorsque l'on ajoute des ions, et également en fonction du cation ajouté. En particulier, elles ne changent pas à 240 bar, en d'autres termes, elles ne sont pas influencées par les phénomènes de démixtion présents pour cette valeur de la pression. Si des changements de température existent, ils sont inférieurs à 5°C environ et ne sont pas résolus expérimentalement.
- En revanche pour une plus grande valeur de la concentration (1 mol/ℓ), nous pouvons voir un décalage vers de plus hautes température, décalage supérieur à 20°C.

Les changements apparaissent principalement à haute concentration, c'est-à-dire pour deux séries de mesures, nous ne pouvons donc tirer de conclusions quantitatives sur le déplacement du point critique, outre celles évoquées lors de l'étude à 240 bar concernant la démixtion observée : l'ajout d'ions aux deux concentrations choisies déplace dans certaines conditions le point critique, et les preuves dont nous disposons sont différentes pour la température et la pression.

Ainsi, notre étude montre que la valeur de la température critique augmente avec l'ajout d'ions à haute concentration (1 mol/ℓ), et que celle de la pression critique diminue (cf. démixtion à 240 bar). Le reste des données ne montre pas de changement, ou des changements trop fins pour être observés ici. On peut imaginer que le déplacement du point critique est corrélé avec la concentration, et qu'une faible valeur de cette dernière produit un faible déplacement. La différence de comportement entre la température et la pression provient de la forte pente de l'isochore critique, dans notre domaine d'étude : un faible déplacement le long de cet isochore est équivalent à un faible déplacement en température, mais un fort en pression.

Néanmoins, il est important de ne pas oublier que si les coordonnées du point critique changent, les effets de changement d'amplitude de ξ et de $S(0)$ peuvent être affectés par ce changement : nous avons vu qu'en diminuant la pression ces amplitudes sont plus fortes, car on se rapproche du point critique. Donc si l'ajout d'ions provoque lui-même un rapprochement du point critique, les amplitudes seront automatiquement plus fortes. Il est donc difficile de séparer ces deux effets. Néanmoins, au vu du faible changement de température au maximum des fluctuations pour les données à faible concentration, nous supposerons dans la sous-section suivante que les phénomènes observés ne sont pas liés à l'éloignement du point critique mais aux changements de taille et de nombre d'électrons des ions ajoutés.

Pour obtenir plus d'informations, il serait intéressant d'une part de compléter notre étude par de plus nombreuses données à haute concentration, et d'autre part de déterminer à partir de quelles valeurs de la pression et de la concentration en ions a lieu la démixtion.

En conclusion, nous pouvons rappeler que des études thermodynamiques poussées permettent de calculer ce déplacement du point critique en fonction de la température, de la pression, et de la concentration des ions présents. Nous pourrons citer comme exemple l'étude du chlorure de sodium en solution aqueuse, dont les données ont notamment été rassemblées de manière exhaustive par J.L. Bischoff et K.S. Pitzer [131]. Les auteurs déterminent ainsi de manière quantitative les coordonnées du point critique en fonction de la fraction molaire de chlorure de sodium. Pour une concentration massique de 2,22%, soit une concentration molaire d'environ 0,38 mol/ℓ de NaCl, le point critique est déplacé de 374 à 400°C, et de 220,6 à 280,7 bar ; pour une concentration de 6,1% (soit 1,03mol/ℓ), p_C vaut 363 bar, et T_C 430°C. En supposant que les déplacements du point critique de nos études sont du même ordre de grandeur, nous confirmons les conclusions quant aux données à 240 bar et 0,33 mol/ℓ : les pressions critiques étant supérieures à cette valeur, nous observons donc des phénomènes de démixtion. Le déplacement de la température critique à 0,33 mol/ℓ est en revanche supérieur à celui que nous observons, même si nous ne pouvons l'expliquer, et nous n'avons pas suffisamment de données pour 1 mol/ℓ.

4.7.2 Maximum de la longueur de corrélation et du facteur de structure en fonction de la pression - Cas de l'eau pure

La sous-section précédente concernait la position du maximum des fluctuations de densité, nous nous intéressons ici à son amplitude, à travers les valeurs maximales de ξ et de $S(0)$. Nous nous inspirerons dans cette sous-section d'études précédemment menées dans notre équipe par D. Testemale *et al.* [64] et du travail de M. Bonetti *et al.* [63], de D.M. Sullivan *et al.* [62]. Ainsi, ces derniers auteurs déterminent les longueurs de corrélation et les fluctuations de densité de l'eau deutérée autour de son point critique par diffusion de neutrons aux petits angles.

Dans le chapitre 2, nous avons vu que le point critique d'un fluide est défini thermodynamiquement par la divergence des variables qui sont des dérivées secondes de l'énergie libre. Dans le voisinage très proche de ce point, l'équation d'état est alors paramétrée par les variables réduites, et les grandeurs divergentes suivent des lois de puissance, définies par des exposants critiques. Ces exposants sont caractéristiques de la classe universelle à laquelle le fluide appartient. Cette classe dépend uniquement du type d'interactions entre les particules du fluide, dans notre cas l'interaction dipolaire, et non pas de sa composition chimique [62]. Les deux études précédemment citées montrent que le long de l'isochore critique, les maxima des valeurs de la longueur de corrélation ξ, et de la compressibilité isotherme K_T, proportionnelle au facteur de structure S(0) (cf. équation 4.28,

page 106) suivent une loi de puissance divergente du type :

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu} \tag{4.37}$$

$$K_T = p_C^{-1}\Gamma t^{-\gamma} \tag{4.38}$$

$$\text{Soit :} \quad S(0) = n_C k_B T_C p_C^{-1}\Gamma \frac{T}{T_C} t^{-\gamma} \tag{4.39}$$

où ξ_0 et $p_C^{-1}\Gamma$ sont les différentes amplitudes, ν et γ les exposants critiques, n_C la densité atomique au point critique et enfin t le paramètre dépendant de la température, défini comme $t = (T - T_C)/T_C$, avec les températures exprimées ici en Kelvin. Des considérations théoriques ont été menées sur l'eau deutérée D_2O, et nous supposerons qu'elles reproduisent bien l'eau H_2O [129]. Ces données indiquent les valeurs suivantes :

$$\xi_0 = 1,28 \text{ Å} \tag{4.40}$$

$$k_B T_C n_C p_C^{-1}\Gamma = 0,802 \tag{4.41}$$

$$\nu = 0,630 \tag{4.42}$$

$$\gamma = 1,242 \tag{4.43}$$

Ces valeurs sont propres à la classe universelle Ising 3D. Les deux études [63] et [62] parviennent à des résultats similaires, et en accord avec cette référence théorique : D.M. Sullivan *et al.* mesurent $\xi_0 = 1,30 \pm 0,23$ Å, $\nu = 0,62$ et $\gamma = 1,14$ [62], tandis que M. Bonetti *et al.* fixent les valeurs de ν et de γ à respectivement 0,630 et 1,240, et mesurent une valeur de ξ_0 de 1,36±0,06 Å [63]. Nous souhaitons donc comparer ces données avec nos propres valeurs, même si dans le cas de l'eau pure, nous avons sondé moins précisément le voisinage du point critique, et que nous disposons de beaucoup moins de points de mesures.

Ainsi, nous avons calculé les valeurs de ξ et de $S(0)$ théoriques, en utilisant pour le calcul de la température réduite les valeurs théoriques[13]. Dans le cas de la longueur de corrélation, nous pouvons directement comparer les valeurs théoriques et expérimentales maximales (cf. figure 4.18). En revanche, n'ayant pas normalisé les valeurs du facteur de structure, nous ne pouvons pas directement faire cette comparaison. Cependant, nous pouvons normaliser les valeurs expérimentales de $S(0)$ à partir de la valeur à 350 bar, et observer si la loi de puissance au maximum est respectée. La figure 4.18 présente ces deux évolutions.

L'écart entre les valeurs expérimentales et théoriques est tout à fait satisfaisant, ce qui nous permet en particulier de valider nos mesures, qui concordent avec celles de D. Testemale *et al.* [64] : la contribution du système expérimental à l'amplitude des fluctuations n'est pas la même pour toutes les séries d'expérience, mais elle ne dépend pas de la température et elle est suffisamment

[13] Plus particulièrement, nous avons calculé, à l'aide de la référence [3], les variations isochores de la température et de la pression pour une densité de 0,322 g/mℓ, c'est-à-dire le long de l'isochore critique. Les valeurs de la température calculées sont donc les mêmes que celles apparaissant sous le terme $T_{i.c.\ calc}$, dans la figure 4.17. En d'autres termes, nous nous sommes placés aux maxima des valeurs expérimentales de ξ et de $S(0)$

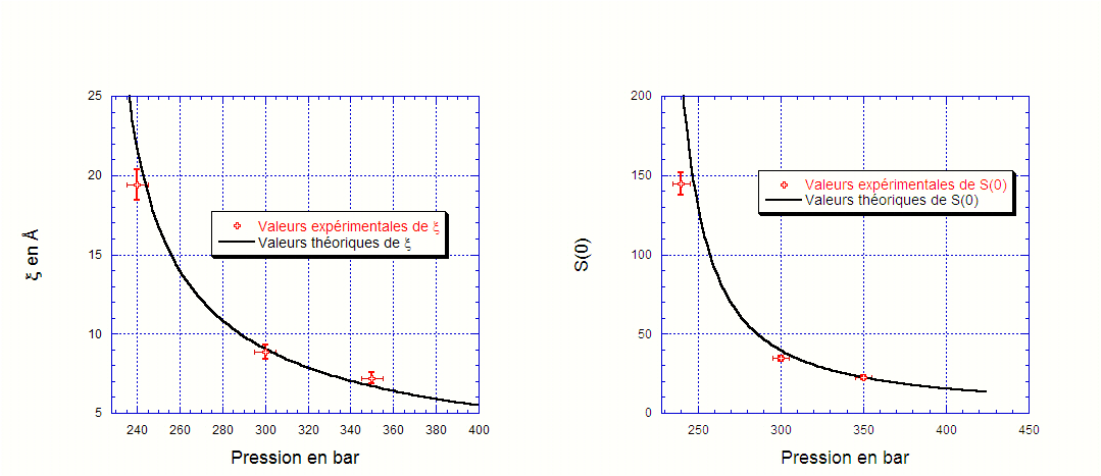


FIG. 4.18 – Valeurs des maxima de la longueur de corrélation ξ (à gauche) et du facteur de structure $S(0)$ (à droite) en fonction de la pression pour de l'eau pure. Les valeurs de $S(0)$ sont normalisées à la valeur théorique à 350 bar.

faible pour que nous la négligions à haute température, ce qui nous permet de comparer les amplitudes relatives des $S(0)$.

Étant donné que les valeurs relatives de $S(0)$ suivent bien la loi de puissance attendue, nous pouvons confirmer cette hypothèse, c'est-à-dire que toutes les valeurs de $1/A$ égales à $I(0) = I_0(0) \times S(0)$ sont comparables, et que les variations du paramètre $I_0(0)$ entre les expériences sont négligeables à haute température, bien que nous n'ayons pas pu les quantifier[14].

4.7.3 Maximum des fluctuations de densité en fonction de la pression - Comparaison des différentes solutions

Ayant validé notre dispositif expérimental, nous pouvons désormais comparer les amplitudes maximales de la longueur de corrélation et du facteur de structure, en fonction de la pression, pour les différents cations étudiés. Cette comparaison est présentée dans la figure 4.19. Nous voyons ainsi qu'à la fois ξ et $S(0)$ augmentent avec l'ajout d'ions à 300 et 350 bar, et cette augmentation est corrélée avec le numéro atomique du cation. Les données à 240 bar sont difficilement exploitables à cause des phénomènes de démixtion que nous avons étudiés précédemment. Si on considère uniquement les données à 300 et 350 bar, l'effet de la pression est le même que dans le cas de l'eau pure, c'est-à-dire que les maxima de ξ et de $S(0)$ sont plus faibles loin du point critique, à haute

[14] Il aurait donc été possible de normaliser toutes les valeurs de $S(0)$ (pour l'eau pure et l'eau additionnée d'ions) à partir de la valeur maximale de $S(0)$ à 300 bar, mais ce traitement d'une part n'aurait pas été très précis, et d'autre part aurait à mon avis entravé la logique de ce chapitre.

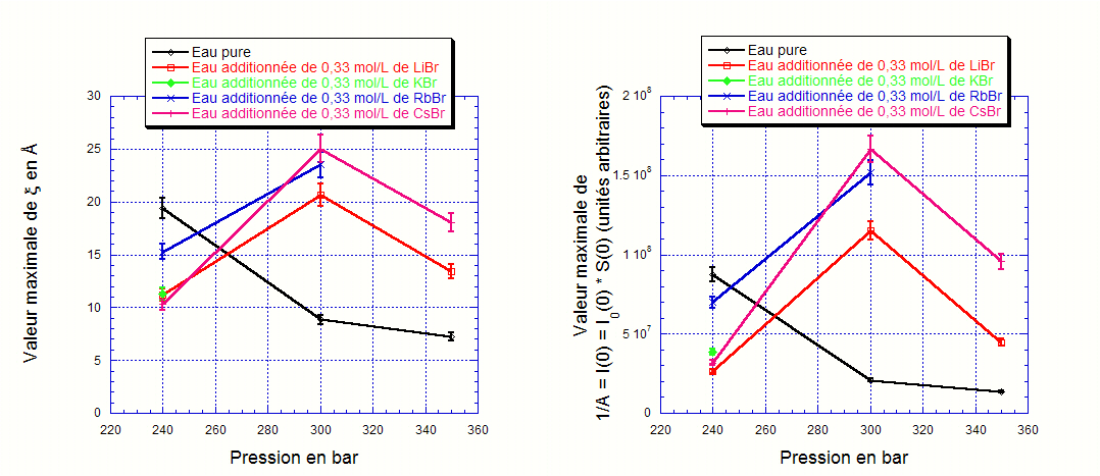


FIG. 4.19 – Valeurs du maximum de la longueur de corrélation ξ (à gauche), et du facteur de structure $S(0)$, à droite (au facteur $1/I_0(0)$ près, cf. sous-section 4.5.5), en fonction de la pression, pour l'eau et l'eau additionnée des différents cations utilisés (associés au brome) pour une valeur de la concentration de 0,33 mol/ℓ.

pression.

Si la répartition des molécules d'eau était homogène dans le domaine supercritique, les ions se répartiraient également de manière homogène. Il n'y aurait donc pas changement sur les fluctuations de densité avec l'ajout d'ions. Or ce n'est pas ce que nous observons, au contraire le facteur de structure augmente avec l'ajout des ions, ce qui nous montre que la répartition des ions n'est pas homogène, plus précisément cette répartition est différente dans les zones de faible et de forte densité (respectivement de type gaz, et de type liquide). Les ions ne sont pas majoritairement dans les zones de basse densité, de type gaz, parce qu'alors des phénomènes de précipitation auraient lieu. Les fluctuations de densité, liées au facteur de structure par l'équation 4.28 (page 106) augmentent donc du fait de cette répartition des ions dans les zones de haute densité, c'est-à-dire les zones de type liquide.

Par ailleurs, les changements observés montrent que l'amplitude de ξ augmente avec la taille des ions, et on peut supposer en particulier qu'elle augmente avec leur rayon ionique. La taille caractéristiques des fluctuations de densité augmente donc avec la présence des ions, ce qui nous laisse également supposer que les ions ne sont pas répartis de manière homogène, et qu'ils sont majoritairement présents dans les zones de haute densité.

Cependant, en ce qui concerne les variations de la longueur de corrélation, comme celles du facteur de structure, en fonction du cation, il est difficile de déterminer explicitement les causes des augmentations respectives. Deux grandes hypothèses peuvent être évoquées, la réalité étant certainement une combinaison

des deux :

- soit les variations sont dues aux caractéristiques des ions. Dans cette hypothèse, nous pensons intuitivement que les variations de la longueur de corrélation sont dues à la taille des cations, et en particulier leur rayon ionique[15]. Les variations du facteur de structure sont dues au contraste de densité entre d'une part l'eau sous forme de gaz et d'autre part les ions entourés de molécules d'eau. L'interaction entre l'eau et les ions étant principalement de type électrostatique, nous pensons que le facteur de structure évolue à cause du numéro atomique des cations, ou de leur nombre d'électrons total avec l'anion brome.
- Soit, ces paramètres électroniques ou structuraux ont une influence sur le coefficient de partage, qui est défini comme la concentration des ions dans les zones de type liquide divisé par la concentration dans les zones de type gaz. En d'autres termes, les cations n'auront pas tous le même coefficient de partage, autrement la même concentration dans les différentes zones du solvant. Dans cette hypothèse, c'est le coefficient de partage qui est responsable des différences observées sur la longueur de corrélation et le facteur de structure.

Il est possible d'essayer de confirmer la première hypothèse en étudiant les variations de ξ par rapport au rayon ionique, ou celles de $S(0)$ par rapport au nombre d'électrons, ou au numéro atomique. Par exemple, $\xi_{max}(\mathrm{CsBr}) - \xi_{max}(\mathrm{LiBr})$ vaut 4,37 à 300 bar, et 4,58 à 350 bar, alors que les rayons ioniques valent respectivement 1,7 Å (Cs) et 0,74 Å (Li) [138]. Si on fait la différence des diamètres, ce qui me semble un paramètre approprié, on trouve 1,92 Å, ce qui est encore inférieur à notre différence de ξ, mais cependant d'un ordre de grandeur comparable. La taille des ions seule ne peut donc pas expliquer l'augmentation de celle des fluctuations de densité, et on peut émettre l'hypothèse que quand l'ion grossit, un plus grand nombre de molécules de solvant s'agrège autour.

Les rapports d'amplitudes maximales de $S(0)$ entre LiBr et CsBr valent 1,45 à 300 bar, et 2,14 à 350 bar. Or, le nombre total d'électrons des ions est respectivement 38 pour LiBr et 90 pour CsBr, soit un rapport 2,37. L'accord entre ces valeurs est correct, les rapports de $S(0)$ étant légèrement plus faibles. On peut donc supposer que ce sont les ions qui donnent le contraste de $S(0)$, ce qui confirme que ces ions sont présents dans les zones de haute densité.

L'ordre de grandeur des variations proposées est donc le bon. Mais nous ne pouvons pas conclure sur ce qui influence réellement le facteur de structure et la longueur de corrélation. Lorsque nous aurons une plus grande précision, et également un plus grand jeu de données pour chaque cation, à différentes concentrations, nous pourrons imaginer que les variations du rapport $S(0)_{\mathrm{eau}}/S(0)_{\mathrm{ions}}$ nous donneront la concentration des zones de haute densité, et par conséquent le coefficient de partage évoqué précédemment.

Enfin, pour relier cette étude des valeurs des maxima à leur position en température, et plus particulièrement aux changements de coordonnées du point

[15] Il serait également intéressant de comparer les énergies de solvatation et les polarisabilités des cations.

critique, les calculs de ξ et de $S(0)$ normalisés par les paramètres électroniques pour les différents cations devraient être faits pour un éloignement au point critique constant, c'est-à-dire représenter les maxima de ξ et de $S(0)$ en fonction de $\sqrt{(T-T_C)^2+(p-p_C)^2}$. Pour l'instant, nous pouvons uniquement connaître l'ordre de grandeur de ces variations indépendamment des ions, en comparant au chlorure de sodium [131]. Une telle représentation permettrait de décorréler les effets structuraux « directs », des effets de changement de coordonnées critiques. Nous pourrions alors évaluer si ces deux phénomènes sont indépendants, et estimer quel est l'effet des coordonnées critiques sur l'échelle atomique et les paramètres structuraux.

4.8 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés dans un premier temps aux changements de coordonnées du point critique. Bien que nous ne puissions pas mesurer la différence entre la traversée de l'isochore critique et le maximum des fluctuations de densité, le déplacement du point critique dépend de la concentration des ions. À basse concentration d'ions (par exemple 0,33 mol/ℓ), on ne voit pas d'effet sur le changement de température critique, ou des effets trop faibles pour être analysés qualitativement. Par ailleurs la pression critique augmente à une valeur supérieure à 240 bar, et provoque des phénomènes de démixtion pour cette valeur de la pression. En revanche, à haute concentration, nous pouvons voir un déplacement de la température critique, de plus de 20°C (56°C dans le cas de NaCl pour une concentration équivalente [131]), le déplacement de la pression critique n'ayant pas été quantifié. La présence des ions déplace donc le maximum des fluctuations de la densité, et au vu de l'ordre de grandeur du déplacement, les ions modifient également l'isochore critique.

Dans un deuxième temps, nous avons évalué dans le cas de l'eau pure la dépendance en pression des maxima du facteur de structure et de la longueur de corrélation. La comparaison avec d'autres études expérimentales et théoriques nous a permis de vérifier la dépendance de ces deux paramètres, qui suivent une loi de puissance divergente, gouvernée par les exposants critiques définis par la thermodynamique. Cette étude nous a en outre permis de valider notre dispositif expérimental, notamment en ce qui concerne l'amplitude du facteur de structure.

Enfin, nous avons pu comparer les variations du facteur de structure et la longueur de corrélation en fonction de la pression et des ions en solution. Cette étude nous a permis de tirer les conclusions suivantes : les ions se placent dans les zones de haute densité, grâce à l'interaction électronique entre les molécules d'eau et les ions. Les paramètres électroniques des ions contrôlent donc ce phénomène. Cette configuration entraîne également une augmentation de la longueur de corrélation, qui peut partiellement s'expliquer par les différences de rayons ioniques des ions. Pour l'instant, nous ne pouvons malheureusement pas découpler ces phénomènes du changement de coordonnées du point critique.

Nous pourrions donc envisager différentes perspectives pour approfondir

notre étude. Ces dernières pourraient être d'ordre théorique, en particulier il s'agirait de calculer à partir de données thermodynamiques les nouvelles coordonnées du point critique des solutions aqueuses, en fonction de leur concentration en ions, comme l'ont fait J.L. Bischoff et K.S. Pitzer sur NaCl [131].

Des approfondissements expérimentaux peuvent également être évoqués : nous pourrions compléter et enrichir notre étude par de plus nombreuses données, notamment à des concentrations intermédiaires entre 0,33 et 1 mol/ℓ, et des pressions autour du point critique des solutions. Ces expériences nous permettraient d'une part de travailler avec des valeurs de ξ et $S(O)$ plus grandes, donc plus correctes, et d'autre part de connaître les nouvelles coordonnées du point critique.

Enfin, de nouvelles expériences pourraient être entreprises afin d'étudier le rôle du cation dans les fluctuations de densité, ce paramètre n'ayant pas été abordé dans cette étude. Ainsi, nous pourrions par exemple substituer le chlore Cl^- au brome et former des chlorures à l'aide des cations monovalents. Une étude expérimentale comparable pourrait être faite, ce qui permettrait de connaître le rôle du cation dans la solvatation ionique dans le domaine supercritique.

Chapitre 5

Influence de différents solvants sur les propriétés de solvatation du bromure de zinc par spectroscopie d'absorption X

5.1 Introduction

Les propriétés de solvatation des fluides sont intimement liées aux valeurs de leur polarité, de leur permittivité diélectrique, ainsi qu'à la présence des liaisons hydrogène (cf. chapitre 1). Il est donc particulièrement intéressant de faire varier ces paramètres en utilisant par exemple différents solvants, pour étudier de manière plus précise leur influence.

Ainsi, nous avons choisi d'étudier la solvatation du bromure de zinc dans de l'eau, du méthanol et de l'acétate d'éthyle. Ces trois solvants possèdent des moments dipolaires du même ordre de grandeur, mais des nombres de liaisons hydrogène par molécule et des permittivités diélectriques très différents.

Il est alors intéressant de faire varier la température, et d'observer son influence sur ces propriétés de solvatation, en particulier lorsque les trois solvants passent de l'état liquide à supercritique. En effet, les fluides supercritiques bénéficient de propriétés particulières, telles qu'une faible viscosité, associée à une diffusion moléculaire élevée ainsi que un capacités de solvatation très importantes.

Une des techniques les plus adaptées pour caractériser cette solvatation consiste à sonder l'ordre local autour des ions. La spectroscopie d'absorption X, et en particulier l'EXAFS (pour « Extented X-ray Absorption Fine Struc-

ture »), permet de déterminer la structure radiale autour d'un élément cible, défini par son seuil d'absorption. Nous pouvons alors accéder aux distances interatomiques, aux nombres de voisins ou encore au désordre local associé à ces liaisons.

Je présenterai dans la section 5.2 les trois solvants choisis, puis quelques éléments théoriques liés à la spectroscopie d'absorption X (section 5.3), ainsi que les conditions expérimentales utilisées (section 5.4) et le détail de l'extraction des paramètres de l'EXAFS (section 5.5). Je commenterai et analyserai alors les résultats relatifs au bromure de zinc dans les différents solvants (section 5.6), avant des les comparer à ceux du bromure de gallium dans les mêmes conditions (section 5.7). Ces deux dernières sections me permettront d'établir le lien entre la permittivité diélectrique et la structure de solvatation des ions.

5.2 Étude et comparaison des différents solvants

5.2.1 Propriétés de solvatation de l'eau

L'eau est un solvant polaire, possédant une forte valeur de la permittivité diélectrique, grâce à la présence de liaisons hydrogène (cf. chapitre 1). En effet, les valeurs de cette permittivité ϵ sont reliées au moment dipolaire par la relation de Kirkwood, qui fait intervenir de manière indirecte le nombre de liaisons hydrogène [19].

Ainsi, son moment dipolaire vaut 1,855 D pour une molécule isolée [8], et 2,8 D dans la phase liquide [9]. Chaque molécule peut être impliquée dans quatre liaisons hydrogène, et le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule de solvant vaut selon la littérature entre 3,5 et 3,73 à température ambiante [10]. Des calculs de dynamique moléculaire montre que ϵ vaut 81,3 à 27°C (1 bar), 30 à 200°C et 6 à 379°C, avec pour ces deux dernières températures une valeur de la densité égale à la densité critique (0,32 g/mℓ) [19].

Cette description de la structure tétraédrique de l'eau est affectée par la présence d'ions en solution, les molécules d'eau s'orientant notamment dans une couche de solvatation (cf. figure 1.4, page 22), puis ne sont que partiellement orientées dans une zone intermédiaire, et s'ordonnent à nouveau dans une structure tétraédrique similaire à celle de l'eau pure. Enfin, les molécules d'eau s'orientent différemment par rapport aux ions selon la charge de ceux-ci (cf. figure 1.5, page 1.5).

Dans la littérature, de très nombreuses études sont recensables. Sans en faire une description exhaustive, la figure 5.1 présente certains de ces travaux menés par spectroscopie d'absorption X, dans lesquels des cations monovalents, divalents ou trivalents sont associés à un halogénure (Br^- ou Cl^-). Nous nous sommes concentrés sur ces deux ions car ils sont analogues. De plus, nous nous sommes limités aux cas où la concentration initiale en sels est suffisamment faible pour éviter des phénomènes d'appariement d'ions en conditions ambiantes.

Ainsi, alors que les paires d'ions n'ont pas été observées pour les systèmes monovalents, même si des calculs de dynamique moléculaire prédisent une quan-

Ions	Références	Observations en conditions supercritiques
Li^+, Cl^-	[139]	Pas de paires d'ions en conditions supercritiques ([LiCl]=3 et 9 g/mℓ)
Ag^+, Cl^-	[140]	Pas de paires d'ions jusqu'à 300°C pour une mesure à pression de vapeur saturante ([$AgClO_4$]=0,1 g/mℓ, [$HClO_4$]=3 g/mℓ)
K^+, Br^-	[141]	Les simulations montrent la formation d'une quantité non négligeable de paires d'ions en conditions supercritiques [72], [145], ce que n'ont pas encore validé les expériences EXAFS
Rb^+, Br^-	[142][143][144] [141]	
Cs^+, Br^-	[141]	
Ca^{2+}, Cl^-	[146]	Paires d'ions pour [$CaCl_2$]=1 g/mℓ
Zn^{2+}, Cl^-	[147]	Formation de $ZnCl_2(H_2O)_2$ ([$ZnCl_2$]=2 g/mℓ) Formation de $ZnCl_4^{2-}$ ([$ZnCl_2$]=1 g/mℓ en excès de Cl)
Sr^{2+}, Cl^-	[148]	Pas de paire d'ions jusqu'à 300°C pour une mesure à pression de vapeur saturante ([$SrCl_2$]=0,1 g/mℓ, [HCl]=3 g/mℓ)
Mn^{2+}, Br^-	[149]	Formation de $MnBr_2(H_2O)_2$ ([$MnBr_2$]<1 g/mℓ) Formation de $MnBr_{2+n}(H_2O)_{2-n}$ ([$MnBr_2$]<1 g/mℓ en excès de Br)
Ni^{2+}, Br^-	[150]	Formation de $NiBr(H_2O)_3$ [$NiBr_2$]=0,2 g/mℓ) Formation de $NiBr_3(H_2O)$ ([$NiBr_2$]=0,2 g/mℓ + [NaBr]=0,8 g/mℓ)
Zn^{2+}, Br^-	[151][152]	Formation de $ZnBr_2(H_2O)_2$ pour [$ZnBr_2$]=1 g/mℓ
	[153]	Formation de $ZnBr_4^{2-}$ pour un excès de Br : [$ZnBr_2$]=1 g/mℓ + [NaBr]=6 g/mℓ
In^{3+}, Cl^-	[154]	Formation de $InCl_4^-$ et de $In_2Cl(OH)^{4+}$
Gd^{3+}, Cl^-	[155]	Formation de $GdCl_n(H_2O)_{7-n}^{+3-n}$ ([$GdCl_3$]=6 mg/mℓ en excès de Cl)
Yb^{3+}, Cl^-	[156]	Formation de $YbCl_n(H_2O)_{7-n}^{+3-n}$ ([YbCl3]=6mg/mℓ en excès de Cl)
Ga^{3+}, Br^-	[157]	Formation de $GaBr_4^-$ ([$GaBr_3$]=0,17 g/mℓ), de $Ga(H_2O)_{4-n}Br_n^{3-n}$ ($n = 2$ ou 3, [$GaBr_3$]=0,017 g/mℓ)

FIG. 5.1 – Tableau récapitulatif de la bibliographie existante sur les solutions aqueuses en conditions supercritiques, en particulier concernant les phénomènes de paires d'ions. Les données relatives à Zn^{2+} et Br^- seront détaillées, celles à Ga^{3+}, Br^- correspondent à notre article présenté dans l'annexe C.

tité non négligeable de ces paires en conditions supercritiques [143], [141], les paires d'ions apparaissent pour tous les systèmes divalents et trivalents. De plus, excepté pour les deux terres rares (le gadolinium et le ytterbium), elles sont associées à une forme tétraédrique, dans un environnement pur ($ZnCl_4^{2-}$, $ZnBr_4^{2-}$, $InCl_4^-$...) ou de mélanges de plusieurs espèces ($ZnCl_2(H_2O)_2$, $ZnBr_2(H_2O)_2$, $In_2Cl(OH)^{4+}$...).

Concernant plus précisément la solvatation du bromure de zinc dans de l'eau, nous pouvons citer le travail de A.M. Mohammed, Y. Inada *et al.* [158]. La structure d'hydratation du cation Zn(II) est étudiée par des calculs de dynamique moléculaire classique et quantique, et les auteurs montrent que selon les deux types d'approche, la première couche d'hydratation est formée de 6 atomes d'oxygène à une distance comprise entre 2,16 et 2,23 Å, et 12 atomes d'hydrogène (entre 2,82 et 2,98 Å), tandis que la seconde sphère d'hydratation est formée de 13 atomes d'oxygène (entre 4,54 et 4,60 Å) et d'un nombre compris entre 48 et

49 atomes d'hydrogène (entre 5,08 et 5,18 Å).

Notre étude s'inscrit par ailleurs dans la continuité des travaux menés dans notre équipe, notamment celui de V. Simonet *et al.* [151], [152]. Ces deux articles s'intéressent à la formation de paires d'ions entre le zinc et le brome, en fonction de la température, de la pression et de la concentration en ions. Le premier, pour une concentration fixée à 1 mol/ℓ, montre que les ions forment des complexes tétraédriques $ZnBr_2(H_2O)_2$, $Zn(H_2O)_4$ ou $ZnBr_4$ en conditions hydrothermales, alors que les atomes de zinc se plaçaient dans une structure octaédrique $Zn(H_2O)_6$ à plus basse température.

Dans la deuxième étude [152], l'effet de la concentration et l'apparition des paires d'ions sont développés. Ainsi, en dehors du domaine supercritique, les paires d'ions se forment lors d'augmentation de la température, de la concentration, ou de la diminution de la pression. Dans le domaine supercritique, la concentration et la pression ont peu d'effets sur la formation de paires d'ions, alors que cette dernière est favorisée par une augmentation de la température, jusqu'à environ 200°C, puis se stabilise. En conclusion, il est important de souligner d'une part que les paires d'ions peuvent se former dès les conditions ambiantes dans le cas de solutions fortement concentrées (1 mol/ℓ), et d'autre part, que pour de faibles concentrations (0,17 mol/ℓ), aucune paire d'ion n'est formée.

Les effets apparaissant pour une forte concentration de $ZnBr_2$ sont confirmés par les études de R.A. Mayanovic *et al.* [153], et de P. Lagarde *et al.* [159] qui montrent qu'à haute température, des complexes $ZnBr_4$ se forment. En revanche, dans des solutions de $ZnCl_2$ fortement concentrées (de l'ordre de 2 mol/ℓ), l'espèce dominante des conditions ambiantes au domaine supercritique est $ZnCl_2(H_2O)_2$ [147].

Il nous est alors apparu indispensable d'étudier le lien entre les complexes formés et les propriétés de solvatation de l'eau, dans le cas de solutions très diluées où sont absents les phénomènes d'appariement des ions, ou de précipitation dans les conditions ambiantes de température et de pression. Un approfondissement de cette étude est possible en faisant varier la nature du solvant, et donc ses propriétés de solvatation, notamment les valeurs de la permittivité diélectrique, et le nombre de liaisons hydrogène, pour un moment dipolaire fixé. Le méthanol et l'acétate d'éthyle seront donc utilisés, et nous allons développer leurs propriétés.

5.2.2 Le méthanol

Structure à température et pression ambiante Le méthanol, de formule chimique CH_3OH (cf. figure 5.2), est également un solvant polaire pouvant former des liaisons hydrogène. En effet, l'oxygène et l'hydrogène du groupe OH sont reliés par une liaison covalente, ce qui crée une dissymétrie dans la distribution de charges, et donc un moment dipolaire. Ce moment dipolaire est du même ordre de grandeur que pour l'eau, et vaut 1,7 D pour la molécule isolée [8].

Par ailleurs, la dissymétrie liée à la distribution des charges entraîne l'existence de liaisons hydrogène. Comme l'oxygène ne porte qu'un seul atome hydro-

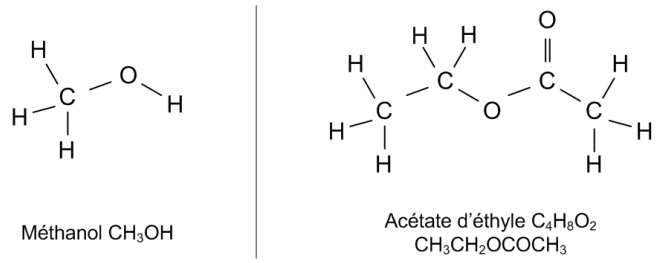


FIG. 5.2 – Formule chimique détaillée du méthanol (à droite), et de l'acétate d'éthyle (à gauche).

gène, trois liaisons peuvent se former par molécule de méthanol. Enfin la permittivité diélectrique du méthanol à température ambiante est de 32,7. Cette valeur est beaucoup plus faible que celle de l'eau à la même température (81,3), mais correspond approximativement à la valeur pour l'eau à 200°C (30). Elle est donc suffisamment importante pour que le solvant soit qualifié de dissociant, c'est-à-dire qu'il peut dissoudre facilement les cristaux ioniques.

La formation de clusters de molécules de méthanol à température ambiante constitue la différence majeure avec l'eau. Ainsi, un certain nombre d'études se sont intéressées à la structure du méthanol à température et pression ambiante, et notamment au rôle de la liaison hydrogène. Nous pouvons citer l'étude de K.S. Vahvaselkä *et al.* [160] qui détermine par diffusion X aux grands angles les distributions radiales des distances C-O, C-C, C-H et O-H dans différents alcools, celle de S. Sarkar *et al.* [161] par diffraction X qui s'intéresse aux clusters de molécules formés à température ambiante grâce aux liaisons hydrogène.

Ces mêmes clusters sont étudiés par Y. Tamenori *et al.* [162] par spectroscopie d'absorption de rayons X mous aux seuils K du carbone et de l'oxygène. Dans cette étude, une comparaison avec des calculs utilisant la théorie fonctionnelle de la densité montrent que la structure électronique locale est influencée par la présence ou l'absence de liaison hydrogène.

Par ailleurs, des études théoriques calculent la taille des clusters de méthanol à température ambiante. Ainsi, I.Y. Shilov *et al.* [163] montrent que ces clusters contiennent plus de 15 molécules de méthanol, bien que les résultats doivent être nuancés à cause d'un nombre total de molécules considérées relativement faible.

Comportement en température Les coordonnées critiques du méthanol (température, pression et densité) sont respectivement 0,28 g/mℓ, 239,5°C et 81 bar. La structure du solvant est naturellement modifiée lors de l'augmentation de la température et de la pression. De nombreuses études montrent que la liaison hydrogène et la formation de clusters persiste jusqu'à certaines valeurs de la densité, autour de 0,8 g/mℓ, au-delà desquelles les molécules de méthanol forment des monomères ou des oligomères.

Ainsi, T. Yamaguchi *et al.* [164] et [165] étudient ce comportement respectivement par diffraction neutronique et par diffusion inélastique X. La première étude montrent que pour des densités modérées (de l'ordre de 0,8 g/mℓ), dans le domaine liquide et supercritique, la liaison hydrogène persiste, avec en moyenne 1,6±0,1 liaison formée par molécule, tandis que dans les conditions ambiantes de température et de pression, il existe 1,77±0,07 liaison hydrogène par molécule. De plus, les clusters formés dans le domaine supercritique (pour une densité de 0,7 g/mℓ) contiennent entre 3 et 5 molécules de méthanol, alors que pour de plus faibles valeurs de la densité (autour de 0,5 g/mℓ), les clusters disparaissent, et les molécules forment des monomères, ou des oligomères. Le nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule est alors de 1,0±0,1. La deuxième étude confirme la formation de petits oligomères dans les zones de faible densité. Les études de D.S. Bulgarevich *et al.* [166], par spectroscopie infrarouge, et de T. Ebukuro *et al.* [167], par spectroscopie Raman, montrent une évolution en température similaire.

Enfin, comme dans l'eau, la valeur de la permittivité diélectrique est affectée par la température. Ainsi, Y. Hiejima *et al.* [168] mesurent des valeurs comprises entre 27,8 (à 49°C et 83 bar), et 2,0 (à 260°C et 100 bar). De même, W. Dannhauser *et al.* mesurent des valeurs de la permittivité entre 32,7 à 25°C et 6,02 à 238°C (pour des valeurs non précisées de la pression). Ces résultats sont repris dans une étude théorique de V.A. Durov *et al.* [169]. Comme dans le cas de l'eau, la permittivité diélectrique diminue avec la température, ce qui pourrait nous faire penser que le nombre de liaisons hydrogène diminue également.

Propriétés de solvatation Grâce aux propriétés précédemment citées du méthanol, et notamment une assez forte valeur de la permittivité diélectrique, le méthanol possède un fort pouvoir de solvatation. On peut consulter à ce sujet l'étude comparative proposée par Y. Inada *et al.* [170], ou celle de C.J. Thompson *et al.* [171]. Plus particulièrement, la solvatation du bromure de zinc a été étudiée par E.C. Ihmels *et al.* [172], ou par J.T. Safarov [173]. La première étude s'est intéressée aux volumes molaires de solutions de $ZnBr_2$ entre 25 et 125°C et jusqu'à 400 bar. Une équation d'état de la courbe (p, ρ, T) a alors été développé. La deuxième étude a montré l'existence d'interactions ioniques dans le bromure et le chlorure de zinc dans du méthanol, grâce à des mesures de pression de vapeur saturante. Notre étude se place donc dans ce contexte, et nous essayerons de déterminer la structure locale du bromure de zinc en solution de méthanol, ainsi que son évolution dans le domaine supercritique.

5.2.3 L'acétate d'éthyle

L'acétate d'éthyle, de formule chimique $C_4H_8O_2$ (cf. figure 5.2), est également un solvant polaire, son moment dipolaire est de 1,78 D pour la molécule isolée. Encore une fois, cette valeur est du même ordre de grandeur que celles de l'eau ou du méthanol. En revanche, ce solvant ne présentant pas d'atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène, et il ne peut donc donner lieu à des liaisons hydrogène.

	Polarité en Debye (pour une molécule isolée)	Permittivité diélectrique	Nombre de liaisons hydrogène possibles par molécule de solvant
eau	1,85	81,3 à 27°C (1 bar)	4
		30 à 200°C (i.c.)	moins de 4
		6 à 379°C (i.c.)	
méthanol	1,7	32,7 à 20°C (1 bar)	3
		2,0 à 260°C (100 bar)	
acétate d'éthyle	1,78	6,02 à 20°C (1 bar)	0
		4,44 à 115°C (i.c.)	

FIG. 5.3 – Tableau récapitulatif des propriétés des trois solvants utilisés, en particulier leur polarité, leur permittivité diélectrique et le nombre de liaisons hydrogène pouvant être formées par molécule de solvant. La notation (i.c.) correspond à des mesures faites le long de l'isochore critique.

Par ailleurs, la permittivité diélectrique de l'acétate d'éthyle est de 6,05 [174], valeur beaucoup plus petite que pour les deux solvants précédemment cités à température ambiante, mais correspondant à la valeur de l'eau à 379°C. Cette valeur diminue encore avec la température, comme le montre une étude de A. Kawski *et al.* [175] qui établit une formule empirique de cette variation. Ainsi, les auteurs calculent une valeur égale à 4,44 à 115°C, pour une pression le long de l'isochore critique.

Ses coordonnées critiques (température, pression et densité) sont 250°C, 38,3 bar et 0,308 g/mℓ. Comme pour le méthanol, les différences sont plus importantes concernant la température et la pression, les trois densités critiques étant du même ordre de grandeur.

À notre connaissance, peu d'auteurs se sont intéressés au solvant lui-même, notamment son comportement dans le domaine supercritique. Nous pouvons cependant citer deux études concernant la solvatation du bromure de zinc dans l'acétate d'éthyle à température ambiante. Ainsi A. Sadoc *et al.* [176], grâce à la spectroscopie d'absorption X, remarque que l'environnement local du zinc et du brome sont les mêmes dans le cristal anhydre et dans les solutions d'acétate d'éthyle, même à faible concentration. Toutefois, des liaisons entre le brome et l'oxygène peuvent exister et indiquent des connections entre les clusters formés. Ces clusters, présents essentiellement pour de fortes concentrations de $ZnBr_2$ (jusqu'à 0,4 mol/ℓ), ont été étudiés par M. Nicolas *et al.* [177] par diffusion X aux petits angles.

La figure 5.3 résume les différentes propriétés que nous avons citées à propos des trois solvants utilisés, et la figure 5.4 leur différentes coordonnées critiques.

	Température critique	Pression critique	Pression de travail	Densité critique
eau	373,95°C	221 bar	300 bar $= 1,36 \times p_C$	0,32 g/mℓ
méthanol	239,5°C	81 bar	100 bar $= 1,23 \times p_C$	0,28 g/mℓ
acétate d'éthyle	250°C	38,3 bar	50 bar $= 1,32 \times p_C$	0,308 g/mℓ

FIG. 5.4 – Tableau des coordonnées du point critique (température et pression), de la densité critique et des pressions utilisées lors des expériences pour les trois solvants utilisés [3] et [4]. L'ordre de grandeur des ces dernières est environ 1,3 fois la pression critique.

5.2.4 Expériences menées et comparaisons attendues

La figure 5.5 présente les différentes expériences menées dans cette étude, aux seuils K du zinc et du brome, pour différentes concentrations initiales de bromure de zinc, ainsi que le potentiel hydrogène (pH) dans le cas des solutions aqueuses. Les concentrations utilisées correspondent toutes les trois à des solutions diluées par rapport aux résultats de la littérature. Lors des expériences, des déplacements isobariques dans le diagramme de phase pression température ont été appliqués, et des spectres ont été enregistrés pour différentes valeurs de la température, des conditions ambiantes au domaine supercritique. La pression choisie dépend de la pression critique du solvant (cf. figure 5.4), et vaut environ 1,3 fois sa pression critique.

Deux effets seront donc développés : d'une part, pour chaque solvant, l'influence de la concentration de bromure de zinc, et d'autre part le rôle du solvant, dépendant de ses propriétés macro- et microscopiques. Enfin, il est important de noter que dans tous les cas la concentration en brome dans la solution est strictement le double de celle du zinc.

5.3 Éléments théoriques et expérimentaux liés à la spectroscopie d'absorption X

5.3.1 Processus mis en jeu

La spectroscopie d'absorption X est l'étude des variations du coefficient d'absorption μ, autour d'un seuil d'absorption défini. L'étude de ce coefficient va permettre d'accéder à des paramètres structuraux et électroniques, que nous allons détailler. On peut trouver des développements théoriques dans les articles fondateurs de cette technique ([178], [179] et [180]), ou les articles de revue [181] et [182].

	Seuil K du zinc	Seuil K du brome	pH
eau	0,085 mol/ℓ	0,085 mol/ℓ	5,71
	–	0,033 mol/ℓ	5,82
	0,017 mol/ℓ	–	5,83
	0,0085 mol/ℓ	0,0085 mol/ℓ	5,97
méthanol	0,085 mol/ℓ	0,085 mol/ℓ	
	0,017 mol/ℓ	0,017 mol/ℓ	
	0,0085 mol/ℓ	0,0085 mol/ℓ	
acétate d'éthyle	0,085 mol/ℓ	0,085 mol/ℓ	
	0,017 mol/ℓ	0,017 mol/ℓ	
	0,0085 mol/ℓ	0,0085 mol/ℓ	

FIG. 5.5 – Tableau récapitulatif des expériences menées pour le bromure de zinc dans de l'eau, du méthanol et de l'acétate d'éthyle avec les valeurs de la concentration correspondante, pour les deux seuils d'absorption utilisés. La colonne de droite indique en outre, la mesure des potentiels hydrogène (pH) des différentes solutions aqueuses, à température et pression ambiante.

Absorption X et transitions électroniques Le processus d'absorption X implique l'émission d'un électron de cœur de l'atome, qu'on appelle photoélectron. Lorsque l'énergie $h\nu$ du photon incident est supérieure à l'énergie de liaison E_0 d'un électron de cœur, ce dernier est excité vers un état vide du pseudo-continuum et devient un photoélectron. Son énergie cinétique est alors fonction de l'énergie du photon incident : $E_C = h\nu - E_0$. L'atome excité possédant une lacune électronique sur l'une de ses couches, la relaxation prend la forme d'une émission, soit d'un électron Auger, soit d'un photon de fluorescence. Le schéma de la figure 5.6 illustre de manière détaillée les processus mis en jeu.

Une onde sphérique de vecteur d'onde k peut être associée au photoélectron de masse m_e émis par l'atome absorbeur. Cette onde décrit donc l'état final excité de l'atome. k peut s'exprimer à l'aide de m_e et de l'énergie cinétique du photoélectron E_C comme :

$$k = \sqrt{\frac{2m_e E_C}{\hbar}} \tag{5.1}$$

Cette onde électronique sortante se propage à partir de l'atome central. Si ce dernier est isolé, par exemple dans le cas d'un gaz, l'état final de l'atome est décrit par cette onde sphérique. Le coefficient d'absorption correspondant, noté μ_0, décroît de façon monotone. Dans le cas d'un solide ou d'un liquide, le photoélectron interagit avec le potentiel généré par les atomes voisins, l'onde sphérique sortante produit un ensemble d'ondes rétrodiffusées. L'état final de l'atome excité est décrit par la superposition des ondes rétrodiffusées et de l'onde incidente. Les variations du coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie incidente, présente des oscillations, caractéristiques de ces interférences.

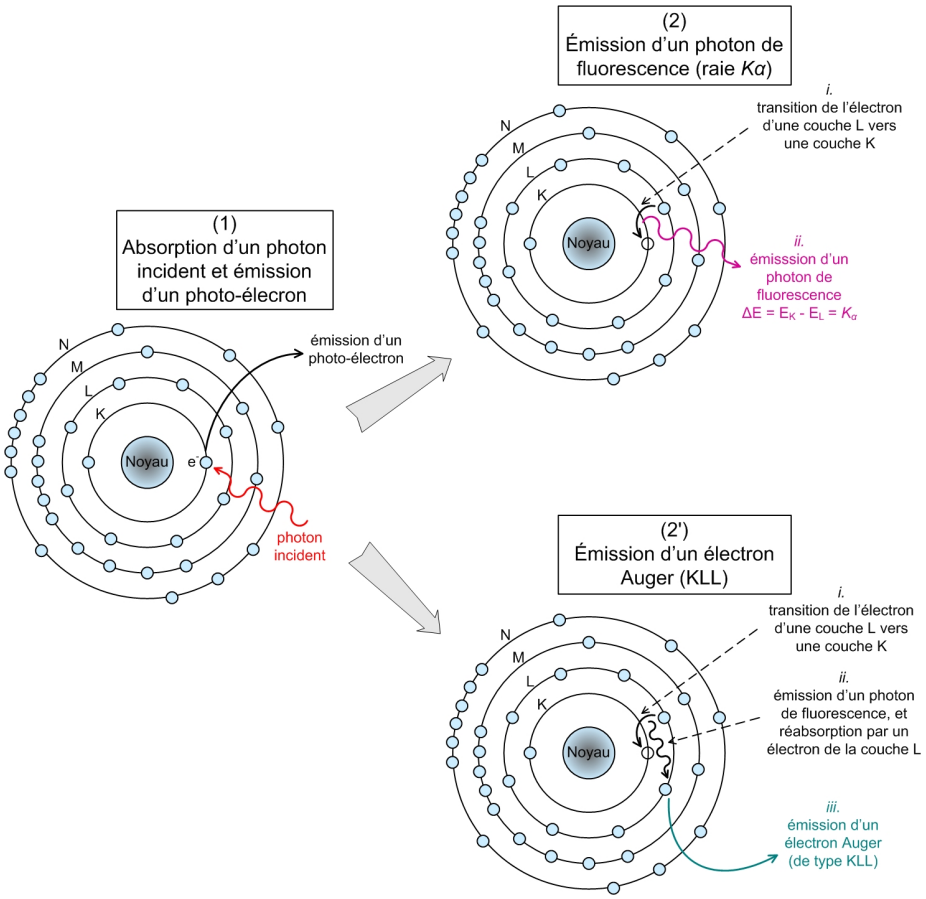


FIG. 5.6 – Schéma de principe de l'émission de photons de fluorescence et d'électrons Auger. Tous les électrons pouvant être présents sur les couches électroniques ne sont pas représentés. Chacune des couches (de numéro n) peuvent en effet contenir $2n^2$ électrons, soit respectivement 2, 8, 18, et enfin 32 pour les couches K, L, M et N.

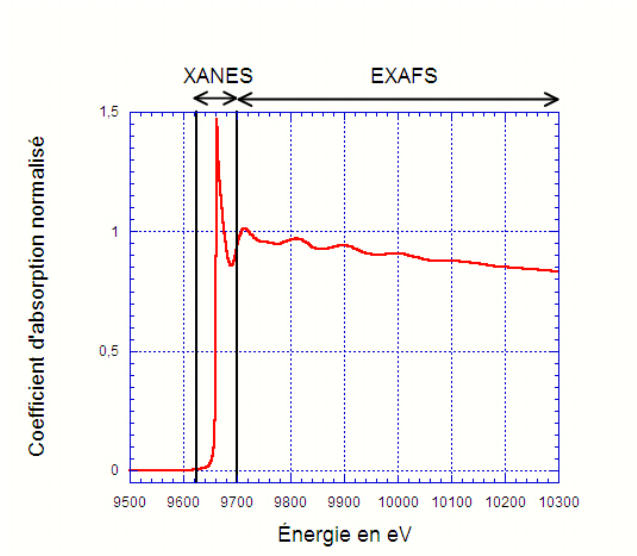


FIG. 5.7 – Spectre classique d'absorption X présentant les différents domaines d'étude. Ce spectre a été enregistré au seuil K du zinc pour une concentration de 0,017 mol/ℓ de $ZnBr_2$ dans du méthanol à 30°C et 100 bar.

Structure d'un spectre d'absorption classique Un spectre d'absorption X peut être ainsi séparé en trois régions selon l'énergie incidente du photon absorbé, comme le montre la figure 5.7 :

- À basse énergie, en dessous du seuil d'absorption, le photon incident n'a pas assez d'énergie pour faire transiter les électrons du niveau considéré. Le signal correspond à l'excitation de niveaux moins profonds, et décroît de façon monotone.
- Si on note E_0 l'énergie du seuil d'absorption, la deuxième région s'étend approximativement entre $[E_0 - 20$ eV ; $E_0 + 100$ eV$]$ et correspond au signal dit XANES, pour « X-ray Absorption Near Edge Structure ». Ce signal permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques locales, ainsi que sur l'arrangement structural, notamment la géométrie du site sondé. Le photoélectron émis par l'atome central possède une faible énergie cinétique, donc un libre parcours moyen élastique élevé. De plus, les longueurs d'onde impliquées sont de l'ordre de grandeur des distances interatomiques. Ces deux paramètres impliquent une forte probabilité que le photoélectron subisse des diffusions multiples par les atomes voisins. Le signal XANES porte donc des informations tridimensionnelles sur l'environnement local.
  Préalablement à l'émission du photoélectron, une transition électronique peut avoir lieu vers des états vides ou partiellement remplis, proches du niveau de Fermi. Ces dernières participeront donc au signal de spectroscopie

d'absorption X pour des énergies faiblement inférieures à E_0, notamment sous forme de pré-pics, ou de raies blanches...

– La dernière région correspond à un domaine en énergie d'environ [E_0 + 100 eV ; $E_0 + 1000$ eV], et le signal est dénommé EXAFS, pour « Extented X-ray Absorption Fine Structure ». Le libre parcours moyen des photoélectrons étant beaucoup plus réduit, les informations que l'on peut obtenir dans cette région seront caractéristiques de l'ordre local autour du site sondé, la rétrodiffusion simple du photoélectron étant prépondérante par rapport à la diffusion multiple. Le phénomène d'interférence produit donc des oscillations qui permettent d'accéder à des informations structurales, notamment le nombre de voisins et leur distance à l'atome central.

La limite haute de 1000 eV est donnée à titre indicatif et varie selon les expériences. La région avant seuil ($E < E_0 - 20$ eV) ne renferme aucune information structurale, mais est utilisée pour l'extraction des oscillations EXAFS. Dans la sous-section suivante, nous présenterons une étude théorique de ces oscillations. Nous ne détaillerons en revanche pas le formalisme lié au XANES, n'ayant pas utilisé cette technique.

5.3.2 Modes de détection

Dans le cas de mesures en transmission, les échantillons doivent être suffisamment fins pour que le faisceau ne soit pas totalement absorbé, mais suffisamment épais pour que le signal transmis présente une bonne signature de l'absorption typique l'échantillon. Dans notre cas, l'épaisseur traversée est de 4 à 5 mm. Afin de concilier une épaisseur relativement faible et un saut d'absorption correct, la concentration massique de l'élément sondé doit être supérieure à 1%, et il n'existe pas de limite haute. Cette méthode sera donc adaptée aux échantillons concentrés.

Dans le cas de mesures en détection de fluorescence, l'échantillon peut être épais, et le faisceau ne le traverse pas obligatoirement. La profondeur sondée est de l'ordre de 10 à 100 μm. Par ailleurs, la concentration de l'élément à étudier peut être très faible (entre 0,01 et 1%), ce qui favorise l'étude d'éléments dilués[1]. Dans ce cas, la mesure de l'intensité du signal de fluorescence I_{fluo} par rapport à l'intensité du faisceau incident I_0 permet de calculer directement le coefficient d'absorption de l'échantillon μ_{fluo} :

$$\mu_{fluo}(E) \propto \frac{I_{fluo}(E)}{I_0(E)} \tag{5.2}$$

Au vu des concentrations utilisés dans notre étude, la grande majorité de nos mesures ont été exploitées à partir des données acquises en mode fluorescence (cf. détails en annexe B). La qualité des spectres mesurés en transmission est

[1] Plus particulièrement, la limite de détection est imposée par le flux de photons sur l'échantillon et par la qualité de la détection. Sur le CRG-FAME à l'ESRF, l'ensemble de la nappe de photons est focalisé dynamiquement sur l'échantillon, et la détection est assurée par un détecteur solide performant, ce qui nous permet d'atteindre pour des solutions une limite de détection de 10 à 100 ppm, cf. sous-section 5.4.1.

limitée et ne permet pas d'accéder aux paramètres structuraux. En revanche, nous avons pu utiliser ces données pour mesurer le saut d'absorption e_H, et ainsi suivre la concentration des espèces sondées, comme nous le verrons dans la sous-section 5.3.4.

5.3.3 Formalisme de l'EXAFS

Les oscillations EXAFS normalisées sont représentées par le facteur $\chi(k)$ qui s'exprime à l'aide des coefficients d'absorption $\mu(k)$ et $\mu_0(k)$ (pour un atome isolé) :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \tag{5.3}$$

La relation 5.1 permet d'exprimer k en fonction de son énergie cinétique E_C, qui peut elle-même s'écrire en fonction de l'énergie incidente du photon $h\nu$ et de l'énergie de liaison de l'électron de cœur E_0 :

$$E_C = h\nu - E_0 \tag{5.4}$$

Le coefficient d'absorption est décrit par la règle d'or de Fermi :

$$\mu \propto \sum |\langle f|H|i\rangle|^2 \delta(E_i - E_f + h\nu) \tag{5.5}$$

$|i\rangle$ et $|f\rangle$ sont les fonctions d'onde décrivant respectivement l'atome dans son état initial et final. H est l'Hamiltonien d'interaction rayonnement–matière. La sommation doit être effectuée sur tous les états finaux qui conservent l'énergie totale du système. Différentes approximations permettent de développer les oscillations EXAFS notées χ.

Premièrement, nous nous plaçons dans l'approximation dipolaire électrique : l'Hamiltonien d'interaction est alors égal à $\vec{r}.\vec{\epsilon}$, où $\vec{r}$ est la coordonnée du photoélectron, et $\vec{\epsilon}$ le vecteur polarisation du champ électrique lié à l'onde du photon incident. Cette approximation est valide car la longueur d'onde du rayonnement est plus grande que l'extension spatiale de la région d'interaction.

Par ailleurs, la dépendance angulaire ne sera pas prise en compte dans cette étude, et les expressions proposées ne seront valables que dans le cas de d'échantillons non-orientés, du type poudre, liquide ou polycristal. Dans un premier temps, ce formalisme est développé dans le cas de la rétrodiffusion simple. Tous les chemins considérés sont des allers-retours entre l'atome absorbeur et un atome voisin[2], c'est-à-dire une diffusion avec un angle π.

Enfin, nous supposons que l'onde incidente est plane au voisinage des atomes rétrodiffuseurs (et non sphérique), ce qui aura une incidence sur l'écriture de la fonction de rétrodiffusion $f(k, \pi)$. Les oscillations s'expriment alors sous la forme :

$$\chi(k) \propto \frac{|f(k,\pi)|}{kr^2} \sin(2kr + \Psi(k)) \tag{5.6}$$

[2]Cependant, les codes de calculs prenant en compte les contributions des chemins de diffusion multiples utilisent des expressions identiques au cas de la diffusion simple, cf. paragraphe suivant.

Le terme $(2kr + \Psi(k))$ correspond au déphasage total entre les ondes représentant le photoélectron éjecté et le photoélectron après la rétrodiffusion. Des termes correctifs doivent alors être ajoutés afin de prendre en compte différents phénomènes :

- la diffusion élastique du photoélectron ne peut avoir lieu que sur une courte distance correspondant au libre parcours moyen électronique λ, qui est fonction de l'énergie cinétique, donc du vecteur d'onde k. Nous ajoutons donc un terme d'amortissement d'origine phénoménologique, qui s'écrit $\exp(-2r/\lambda(k))$. Ce libre parcours moyen prend en compte les effets de diffusion inélastique subie par le photoélectron autour de l'atome absorbeur.
- L'agitation thermique et le désordre structural soumettent les distances interatomiques r à des fluctuations. Un facteur σ dit de « Debye-Waller » est donc introduit, et aura une influence sur les oscillations à travers une gaussienne de largeur σ, c'est-à-dire un terme correctif égal à $\exp(-2k^2\sigma^2)$. Cette dernière hypothèse est appelée dans la littérature l'approximation harmonique, et est ne peut être utilisée que dans le cas d'un désordre limité. Si le désordre est plus important, nous ferons intervenir des termes correctifs (cf. paragraphe suivant).

Au final, les oscillations EXAFS s'écrivent :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kr_i^2} |f_i(k,\pi)| \mathrm{e}^{-2k^2\sigma_i^2} \mathrm{e}^{-2r_i/\lambda(k)} \sin(2kr_i + \Psi_i(k)) \tag{5.7}$$

La sommation se fait sur l'ensemble des couches entourant l'atome absorbant. Les paramètres N_i, r_i et σ_i sont respectivement le nombre de voisins, la distance interatomique et le facteur de Debye-Waller de la couche i. Le facteur de proportionnalité S_0^2 traduit les effets multiélectroniques , notamment la relaxation des couches électroniques induite par la présence du trou profond dans l'atome absorbeur excité.

Influence de l'asymétrie dans la distribution des distances interatomiques - Rôle des cumulants Lors du calcul menant à l'équation précédente des oscillations EXAFS, nous avons supposé que la distribution radiale des distances interatomiques était harmonique. Or dans certains cas, les simulations nous font suspecter que cette distribution possède une asymétrie : la distance moyenne est en général plus grande que la valeur effective (l'asymétrie révèle une tendance de l'atome voisin à être plus loin de l'atome central), et le facteur de Debye-Waller peut être anormalement grand.

De manière plus précise, l'expression du coefficient d'absorption est complexe, et peut être développé comme une série entière en puissance de k. Lors du calcul des oscillations EXAFS, les puissances paires interviendront dans un facteur d'amplitude, et les puissances impaires dans un facteur de phase. En se limitant aux trois premiers ordres[3], nous pouvons donc écrire de manière plus

[3] Le facteur de Debye-Waller est le terme d'ordre 2.

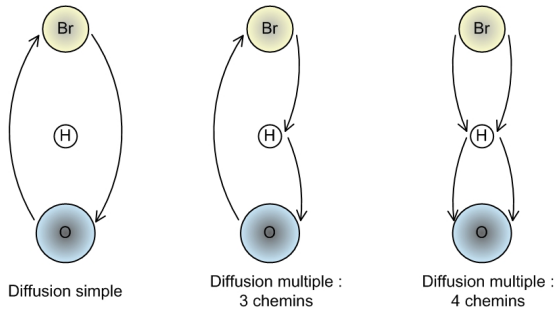


FIG. 5.8 – Schéma de principe des différents chemins de diffusion multiple, entre les atomes d'oxygène et de brome

détaillée les oscillations EXAFS sous la forme [178] :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_i \frac{N_i}{kr_i^2} |f_i(k,\theta)| \mathrm{e}^{-2k^2\sigma_i^2} \mathrm{e}^{-2r_i/\lambda(k)} \times \ldots \\ \sin\left(2kr_i + \Psi_i(k) - \frac{4}{3}C_{3,i}k^3\right) \tag{5.8}$$

Le terme $C_{3,i}$ décrit donc l'asymétrie dans la distribution des distances de la couche i, et s'appelle cumulant d'ordre 3. Le terme θ correspond à l'angle de la diffusion, nécessaire à la diffusion multiple, ce que nous allons expliquer.

Prise en compte de la diffusion multiple Lors de notre étude, il est apparu indispensable de faire intervenir les phénomènes de diffusion multiple. Ainsi, les liaisons entre un cation (par exemple Zn^{2+}) et l'oxygène électronégatif d'une molécule d'eau polaire peuvent se décrire par une diffusion simple, ou rétrodiffusion. En revanche, les liaisons entre l'anion Br^- et l'oxygène de la molécule impliquent forcément une liaison hydrogène, de manière à équilibrer les charges portées et devront donc être décrites par des phénomènes de diffusion multiple[4].

La figure 5.8 présente les différents chemins à considérer dans le cas de l'interaction entre le brome et l'oxygène. Ainsi, l'atome d'hydrogène joue le rôle d'une « loupe » entre l'atome central de brome et l'atome d'oxygène : les chemins de diffusion multiple ajoutent une contribution à l'amplitude de diffusion, puisque leur longueur est identique. En particulier, si on ne considère que la diffusion simple, le nombre de voisins oxygène sera surestimé.

Cependant, les calculs existant utilisent le même formalisme que celui de la diffusion simple. La fonction de rétrodiffusion $f(k,\pi)$ est remplacée par une fonction de diffusion, $f(k,\theta)$, dépendant de l'angle θ impliqué, et la sommation

[4]Remarque : les atomes d'hydrogène peuvent donc avoir une contribution aux oscillations EXAFS par l'intermédiaire de la diffusion multiple, alors qu'il ne peuvent donner un signal de diffusion simple, car leur fonction $f_i(k,\theta)$, proportionnelle au numéro atomique est beaucoup trop faible.

sur i est faite sur tous les chemins considérés. Le nombre de voisins N_i peut alors être interprété comme la dégénérescence des chemins possibles, ce qui est compatible dans le cas de la diffusion simple, comme de la diffusion multiple.

5.3.4 Paramètres accessibles par l'EXAFS

Paramètres électroniques et structuraux Conformément au développement précédent, les paramètres des oscillations EXAFS peuvent se classer en deux catégories. La première est constituée par les paramètres électroniques $f_i(k,\pi)$, $\Psi_i(k)$ et S_0^2. Les deux premiers, $f_i(k,\pi)$ et $\Psi_i(k)$ représentent respectivement les termes d'amplitude et de phase associés à la liaison considérée, simple ou multiple. C'est à travers ces paramètres que nous pouvons obtenir une information chimique sur les atomes voisins. Ils sont extraits à partir de programmes de calcul *ab initio*, dont FEFF est le plus largement utilisé [183], et notre étude les considère donc comme connus. Le paramètre S_0^2 sera déterminé expérimentalement à partir de la simulation des spectres de référence.

La deuxième catégorie représente les paramètres structuraux, à savoir N_i, r_i et σ_i.

- N_i est le nombre de voisins de la couche considérée, communément appelé nombre de coordination. Ce paramètre est déterminé par l'amplitude des oscillations EXAFS (cf. équation 5.7), et il souffre d'un haut degré d'incertitude (de l'ordre de 10%). Il est par ailleurs fortement corrélé aux autres paramètres d'amplitude, par exemple S_0^2, $f_i(k,\pi)$, ou les termes liés au facteur de Debye-Waller ou au libre parcours moyen.
- r_i est la distance entre l'atome absorbeur et la couche considérée. Déterminée grâce à la fréquence des oscillations, modulée par le terme de phase $\Psi_i(k)$, son incertitude est très faible. Ainsi, la précision absolue atteint généralement les 0,02 Å.
- Enfin, σ_i représente le désordre lié à la distribution des distances interatomiques. Il peut s'écrire comme la somme de deux distributions :

$$\sigma_{i,total}^2 = \sigma_{i,topologique}^2 + \sigma_{i,thermique}^2(T) \tag{5.9}$$

  Le premier terme représente le désordre structural ou topologique, et le deuxième le désordre induit par l'agitation thermique, donc dépendant de la température. Le facteur de Debye-Waller peut être relié avec la force de la liaison considérée [184].

Saut d'absorption Le dernier paramètre représentatif du spectre d'absorption X est le saut d'absorption, noté e_H. Pour un spectre d'absorption acquis en mode transmission, il correspond à la différence, par rapport à l'énergie de seuil E_0, entre une droite extrapolant $\mu(E)$ avant E_0, et une ligne de base extrapolant $\mu(E)$ après E_0. e_H est proportionnel à la quantité de particules absorbantes sur le trajet du faisceau.

Cette absorption est liée à celle d'une part du solvant, et d'autre part du soluté. On suppose que l'absorption du solvant varie peu autour du seuil d'absorption, domaine sur lequel est calculé e_H. Par ailleurs, au vu des faibles valeurs

de concentration que nous avons utilisées, la valeur de la densité du solvant pur constitue une très bonne approximation de la densité de la solution.

La loi de Beer-Lambert qui relie les intensités incidentes et transmises, notées respectivement I_t et I_0, au coefficient d'absorption μ_t peut s'écrire :

$$\mu_t x = \ln \frac{I_0}{I_t} \tag{5.10}$$

avec x l'épaisseur de l'échantillon. On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} e_H &= \ln \left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{après\ seuil} - \ln \left(\frac{I_0}{I_t}\right)_{avant\ seuil} \\ &= \Delta\mu \cdot x \\ &= \Delta(\frac{\mu}{\rho_{élément\ sondé}})\rho_{élément\ sondé} \cdot x \end{aligned} \tag{5.11}$$

Or, la densité de l'élément sondé peut s'écrire à l'aide de la densité de solvant $\rho_{solvant}$:

$$\rho_{élément\ sondé} = \rho_{solvant} \cdot c_{soluté(molaire)} \cdot M_{soluté} \tag{5.12}$$

avec :

- $\rho_{élément\ sondé}$ s'exprimant en $\mathrm{g}_{soluté}/\mathrm{m}\ell_{solution}$,
- $\rho_{solvant}$ la densité du solvant en $\mathrm{g}_{solvant}/\mathrm{m}\ell_{solvant}$,
- $c_{soluté(molaire)}$ la concentration de soluté en $\mathrm{mol}_{soluté}/\mathrm{kg}_{solution}$,
- et $M_{soluté}$ la masse molaire de l'espèce dissoute, en $\mathrm{kg}_{soluté}/\mathrm{mol}_{soluté}$.

D'où, l'expression de saut d'absorption e_H :

$$e_H = \Delta(\frac{\mu}{\rho})\ x\ M_{soluté}\ c_{soluté,T,p}\ \rho_{solvant,T,p} \tag{5.13}$$

avec T la température et p la pression, et x exprimé en cm^{-1}. $\Delta(\frac{\mu}{\rho})$ est donc la différence de la section efficace d'absorption avant et après seuil (en cm^2/g) pour l'élément considéré. Ces valeurs sont calculables théoriquement.

On peut ainsi suivre lors des expériences l'évolution de la concentration des espèces dissoutes. En effet, une concentration relative $c_R(T)$ peut être définie, comme le rapport de la concentration à température ambiante (et donc fixée lors de la préparation de la solution), et de la concentration à une température T :

$$c_R(T) = \frac{c_{soluté,T,p}}{c_{soluté,30^\circ C,p}} \tag{5.14}$$

Ce qui permet d'écrire, d'après l'équation 5.13 :

$$c_R(T) = \frac{\rho_{solvant,30^\circ C,p}}{\rho_{solvant,T,p}} \times \frac{e_H(T)}{e_H(30^\circ C)} \tag{5.15}$$

L'erreur sur $c_R(T)$ peut s'estimer par la différenciation de l'équation précédente :

$$\frac{\Delta c_R(T)}{c_R(T)} = \frac{\Delta(\frac{\rho_{solvant,30^\circ C,p}}{\rho_{solvant,T,p}})}{(\frac{\rho_{solvant,30^\circ C,p}}{\rho_{solvant,T,p}})} + \frac{\Delta(\frac{e_H(T)}{e_H(30^\circ C)})}{(\frac{e_H(T)}{e_H(30^\circ C)})} \tag{5.16}$$

Le premier terme se simplifie en utilisant $\Delta(\rho_{solvant,30^\circ C,p}) = 0$ et on obtient :

$$\begin{aligned}\frac{\Delta(\frac{\rho_{solvant,30^\circ C,p}}{\rho_{solvant,T,p}})}{(\frac{\rho_{solvant,30^\circ C,p}}{\rho_{solvant,T,p}})} &= \frac{\Delta\rho_{solvant,T,p}}{\rho_{solvant,T,p}} \\ &= \left|\frac{\delta\rho_{solvant,T,p}}{\delta T}\right| \times \frac{\Delta T}{\rho_{solvant,T,p}} \end{aligned} \tag{5.17}$$

Le second terme peut s'écrire directement :

$$\frac{\Delta(\frac{e_H(T)}{e_H(30^\circ C)})}{(\frac{e_H(T)}{e_H(30^\circ C)})} = \frac{\Delta e_H(T)}{e_H(T)} + \frac{\Delta e_H(30^\circ C)}{e_H(30^\circ C)} \tag{5.18}$$

D'où, finalement, en combinant la somme des deux termes :

$$\frac{\Delta c_R(T)}{c_R(T)} = \left|\frac{\delta\rho_{solvant,T,p}}{\delta T}\right| \times \frac{\Delta T}{\rho_{solvant,T,p}} + \frac{\Delta e_H(T)}{e_H(T)} + \frac{\Delta e_H(30^\circ C)}{e_H(30^\circ C)} \tag{5.19}$$

On estime la valeur de $\Delta e_H(T)$ à 0,001, et ΔT à 2°C dans notre autoclave (cf. sous-section 5.4.2). L'erreur $\Delta c_R(T)$ est donc maximale autour de la température critique, où la densité varie de manière brutale. Ainsi, $\Delta c_R(T)$ vaut environ 0,6% à basse température contre environ 3% dans le domaine supercritique. Malgré l'approximation faite entre la densité du liquide et celle du solvant pur, qui doit augmenter cette erreur, on considère que l'équation 5.19 constitue une bonne première approximation concernant l'évolution de la concentration relative réelle.

Nous pourrons donc suivre l'évolution de la concentration réduite au cours de nos expériences, ce qui nous donnera des indications sur la solvatation des espèces dissoutes.

5.4 Conditions expérimentales

5.4.1 La ligne CRG-FAME à l'ESRF

La ligne CRG-FAME (pour « French Absorption spectroscopy beamline in Materials and Environmental sciences ») à l'ESRF est principalement dédiée à l'étude de systèmes environnementaux très dilués par des mesures de spectroscopie d'absorption X [185]. Située sur un aimant de courbure, son optique comprend notamment deux miroirs monocristallins de silicium recouvert d'une couche de rhodium, et un monochromateur constitué de deux monocristaux de silicium, en réflexion (220). Le premier miroir est refroidi avec de l'eau à 10°C, et le premier cristal avec de l'azote liquide [186].

Outre un système de cristaux analyseurs développé au cours de ma thèse pour des mesures d'émission en haute résolution (ce que nous approfondirons dans le chapitre 6), cette ligne possède deux systèmes de détection servant aux mesures de spectroscopie d'absorption X « classique » (cf. figure 5.9).

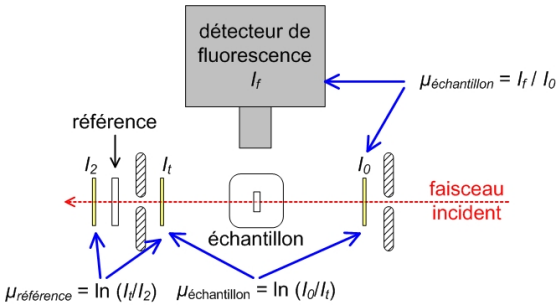


FIG. 5.9 – Schéma de principe des deux systèmes de détection présents sur la ligne CGR-FAME.

Les mesures en transmission sont faites avant et après la traversée de l'échantillon, grâce à deux diodes collectant le faisceau diffusé par l'air sur le chemin du faisceau. Ce système, facilement mis en œuvre, permet donc de mesurer un courant électrique, qui est alors converti en nombre de coups.

La détection du signal de fluorescence se fait grâce à un détecteur solide Canberra « 30 éléments ». La zone de détection est constituée de 6 barrettes de 5 éléments en Germanium et sa surface totale est de (50×50 mm^2). Alors que les mesures en transmission se font sur l'intensité totale du faisceau, les mesures de fluorescence nécessitent une sélectivité énergétique. Dans le cas du détecteur Canberra, cette sélectivité est produite grâce à un système électronique, caractérisé en particulier par un temps de mise en forme. L'ordre de grandeur de la résolution est de 150 eV pour un temps de mise en forme de 1 μs (avec au maximum 10 000 coups par seconde et par élément), et de 300 eV pour un temps de mise en forme de 0,125 μs (avec au maximum 80 000 coups par seconde et par élément).

Les données présentées dans ce manuscrit ont été acquises en mode de remplissage de l'anneau de stockage « $2 \times 1/3$ », avec une énergie dans l'anneau de 6 GeV. Chaque spectre, enregistré à la fois en transmission et en fluorescence, a nécessité un temps de comptage d'environ 40 minutes par spectre, plusieurs spectres, trois en général, étant enregistrés pour chaque condition expérimentale.

5.4.2 Calibration de la température

Il existe un gradient entre la température de l'échantillon et celle mesurée par les thermocouples (cf. sous-section 2.3.6, chapitre 2). Ce gradient est caractéristique de l'autoclave utilisé et de sa géométrie, notamment par l'intermédiaire de l'ouverture angulaire des fenêtres, et des pertes thermiques occasionnées. Ce gradient provoque une erreur absolue sur les mesures de température, dépendant de cette dernière, qu'il est important de distinguer de l'erreur relative, due à la précision de la mesure, et qui est de l'ordre de 0,1°C, quelle que soit la

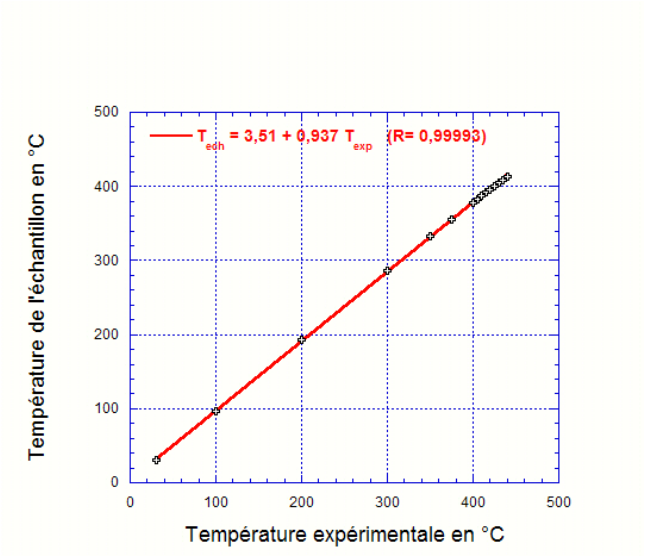


FIG. 5.10 – Évolution de la température de l'échantillon à 300 bar (calculée à partir de la densité mesurée), en fonction de la température indiquée par les thermocouples. Calcul de la régression linéaire correspondante.

température[5].

Grâce à des mesures de l'absorption de l'eau pure en fonction de la température, nous pouvons calibrer ce gradient. En effet, cette absorption est liée à la densité par la loi de Beer-Lambert (cf. équation 5.10, page 159). Ainsi, nous avons mesuré la densité expérimentale de l'eau pour une pression fixée à 300 bar, que nous avons supposée égale à la densité attendue d'après les propriétés pression – volume – température (issue de la référence [3]), ce qui nous a permis de comparer la température réelle de l'échantillon (c'est-à-dire correspondant à cette densité mesurée), et la température indiquée par les thermocouples. Comme le montre la figure 5.10, la correspondance entre ces deux valeurs est linéaire, et les coefficients de la régression linéaire nous permettent de calibrer la température dans la suite de cette étude. Nous pouvons donc suivre l'évolution de la structure locale autour des solutés en fonction de la température réelle de l'échantillon. Dans la suite de ce chapitre, nous ne parlerons plus qu'en termes de température réelle.

[5]Cependant, nous avons choisi $\Delta T = 2°C$ dans l'équation 5.19, afin de prendre notamment en compte les erreurs liées à cette calibration.

5.5 Présentation du traitement des spectres

Dans cette section, après avoir précisé les programmes utilisés, je présenterai l'extraction des paramètres de l'EXAFS à l'aide du logiciel SEDEM, dans le cas d'une solution de bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle, pour une concentration de 0,085 mol/ℓ, à 50 bar et à 27°C. Les données ont été obtenues au seuil K du zinc à la fois en transmission et en fluorescence. Les mesures en transmission nous ont permis d'estimer le saut de seuil et donc de calculer la concentration des ions au cours de la montée en température (cf. sous-section 5.3.4), et celles en fluorescence d'accéder aux informations structurales locales.

5.5.1 Programmes utilisés

Les données présentées dans ce manuscrit, et en particulier celles concernant le bromure de zinc $ZnBr_2$, ont été exploitées grâce au logiciel SEDEM (« a Software package for EXAFS Data Extraction and Modelling » [187]). Ce logiciel est composé de plusieurs programmes, permettant de sommer des données d'un même échantillon (xafsSum), d'extraire les oscillations EXAFS (xafs), et enfin de simuler les données expérimentales et d'exprimer les paramètres structuraux dont nous avons fait l'étude précédemment (modl). Ces simulations utilisent le programme FEFF pour calculer les paramètres dits « électroniques ». Je présenterai dans une prochaine sous-section (5.5.2) le détail de l'extraction des paramètres des oscillations EXAFS à l'aide de ce programme.

Le logiciel « Horae » [188], dont les différents programmes sont Athena et Artemis, permet également d'extraire les oscillations EXAFS, et de les simuler afin d'en déterminer les paramètres. Ce logiciel a ainsi permis l'exploitation des données concernant le bromure de gallium en solution aqueuse, qui seront présentées comme une comparaison aux données de $ZnBr_2$. Par ailleurs, à partir des oscillations EXAFS extraites grâce à SEDEM, les simulations concernant le seuil K du brome, pour les données du soluté $ZnBr_2$ ont été faites grâce à Horae, afin d'utiliser la diffusion multiple et les cumulants.

Le détail des programmes et des méthodes utilisés pour chaque jeu de données, ainsi que des tableaux présentant les résultats exacts des simulations (c'est-à-dire les paramètres de l'EXAFS) sont donnés dans l'annexe B.

5.5.2 Extraction des oscillations EXAFS

Sommation des différents spectres La première partie de ce développement consiste en une simple sommation des spectres pour chaque température. En effet, comme nous l'avons souligné précédemment, plusieurs spectres ont été acquis pour chaque température, il est donc nécessaire de les sommer après avoir vérifié qu'ils étaient superposables, autrement dit qu'il n'existait pas d'évolution avec le temps. Dans le cas contraire, chaque spectre est traité séparément, et nous représenterons donc également l'évolution dans le temps des paramètres de l'EXAFS. La figure 5.11 représente la somme des spectres à température ambiante, ce que nous appelons les « données brutes ».

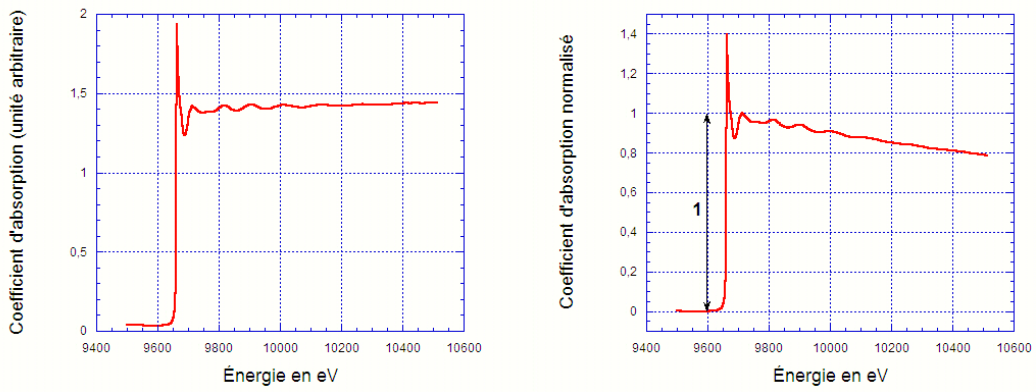


FIG. 5.11 – Spectre brut (à gauche) et normalisé (à droite) du bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle, pour une concentration de 0,085 mol/ℓ, à 27°C et 50 bar, au seuil K du zinc.

Normalisation des spectres Cette étape permet de déterminer l'absorption du zinc dans notre échantillon, notée $\mu(T)$. En effet, des seuils d'absorption, provenant d'autres éléments présents dans l'échantillon peuvent provoquer une décroissance monotone du signal. Ces contributions sont alors soustraites, grâce à la décroissance du signal avant le seuil d'absorption. Les données sont de plus normalisées afin d'obtenir un seuil d'absorption égal à 1. Les données « normalisées » sont représentées dans la figure 5.11.

Les données normalisées permettent ensuite de calculer l'absorption d'un atome isolé (ici de zinc), notée $\mu_0(T)$. Cette fonction est obtenue par un ajustement des données après le seuil d'absorption par une fonction « spline », c'est-à-dire une fonction polynomiale par morceaux de degré 3.

Obtention des oscillations EXAFS Nous pouvons alors représenter les oscillations EXAFS, grâce aux équations 5.1 et 5.3 :

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_0(k)}{\mu_0(k)} \qquad \text{avec} \qquad k = \sqrt{\frac{2m_e(E - E_0)}{\hbar}} \tag{5.20}$$

Les données relatives au bromure de zinc dans l'acétate d'éthyle sont représentées dans la figure 5.12, sous la forme de $k^2\chi(k)$, ce qui se fait de manière usuelle, afin de donner plus de poids aux oscillations aux grandes valeurs de k.

Transformée de Fourier et filtrage La figure 5.12 représente la transformée de Fourier des oscillations EXAFS, qui nous permet de visualiser les différentes composantes selon la distance interatomique. Nous pouvons alors calculer la

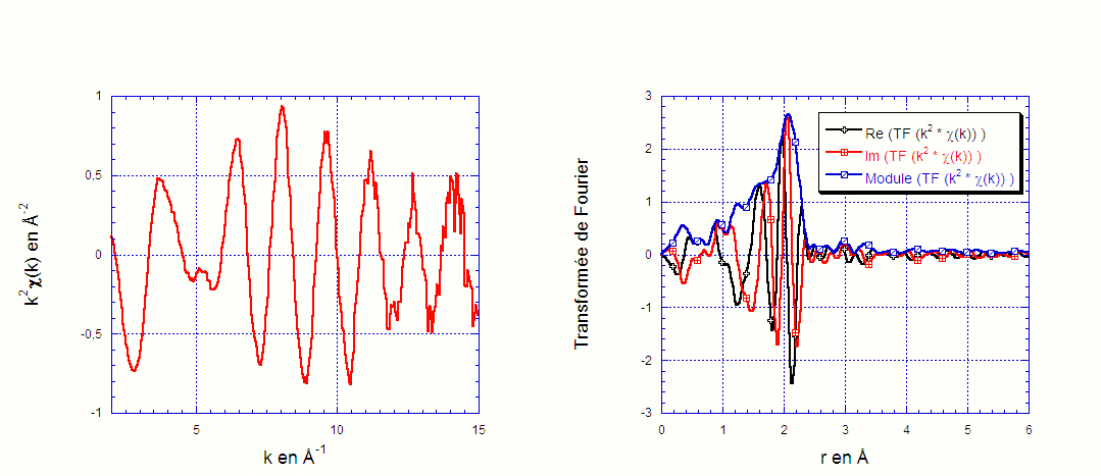


FIG. 5.12 – Oscillations EXAFS (à gauche) et transformée de Fourier (à droite) de ces oscillations du bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle, pour une concentration de 0,085 mol/ℓ, à 27°C et 50 bar, au seuil K du zinc.

transformée de Fourier inverse de ce signal, sur un domaine restreint de distance, afin d'obtenir des oscillations EXAFS filtrées. Nous supprimons ainsi l'influence des hautes fréquences (en r), responsables du bruit, et des très basses fréquences, provenant de phénomènes d'excitation multiple [189] : un même photon peut en effet exciter deux photoélectrons, ce qui modifiera la ligne de base du signal, donc donnera une contribution à la transformée de Fourier à basse distance.

5.5.3 Simulation EXAFS à l'aide de SEDEM

Les simulations ont été effectuées avec le logiciel SEDEM [187], en utilisant les phases et amplitudes associées calculées par FEFF 6.0 [183]. Leur amplitude est représentée dans la figure 5.13. Dans le cas des solutions de bromure de zinc au seuil K du zinc, les chemins considérés sont des allers-retours entre le zinc et l'oxygène ou le brome, c'est-à-dire de la diffusion simple.

Les amplitudes maximales de ces deux chemins sont comparables, mais leur position en k n'est pas la même. La visualisation de la courbe $k^2\chi(k)$ nous donnera donc des indications qualitatives sur la présence des voisins oxygène et brome. Par exemple, dans notre exemple, on peut supposer que le zinc est à la fois entouré de molécules d'eau et de brome, qu'il n'est donc pas totalement solvaté. De plus, l'oscillation à 5 Å^{-1} traduit la superposition de deux sinusoïdes de fréquences différentes, donc de deux couches de coordination.

Le logiciel modl, issu de SEDEM, simule alors nos données, et détermine les paramètres de l'EXAFS. Les points de départ des simulations ont été déterminés à l'aide de la littérature. Dans mon étude, j'ai choisi de simuler à la fois les données filtrées (c'est-à-dire issues de la transformée de Fourier inverse), et les

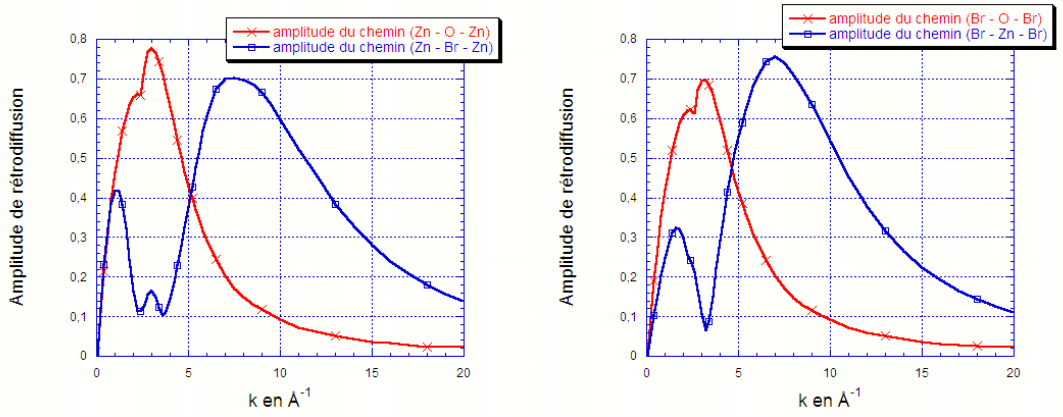


FIG. 5.13 – Amplitude de rétrodiffusion des chemins entre le zinc et les atomes voisins (à gauche) et le brome et les atomes voisins (à droite), calculés par le programme FEFF 6.0 [183].

données brutes, issues directement de la formule des oscillations EXAFS. Ainsi, je pourrai voir l'influence du filtre appliqué, et je pourrai prendre en compte l'erreur engendrée. Ces deux jeux de données seront notées dans la suite de ce chapitre « données brutes » (DB) et « données filtrées » (DF).

De cette manière, notre calcul a montré, dans pour notre exemple du bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle, que le zinc était entouré (respectivement pour les DB et les DF) :

- d'atomes d'oxygène, dont le nombre est soit 2,21±0,09 (DB) soit 1,69±0,04 (DF), selon le jeu de données. La différence entre les données brutes et les données filtrées sera particulièrement importante concernant le nombre de voisins oxygène. En effet, cette couche est la plus proche de l'atome central de zinc, correspond donc à un signal à basse fréquence en r, qui a pu être partiellement tronqué lors du filtrage. Cette remarque est par ailleurs valable pour tout le reste de notre étude, il faudra donc le prendre en compte lors de l'analyse des données, particulièrement concernant le nombre de voisins oxygène (du brome, comme du zinc).
- Ces atomes d'oxygène sont à une distance de 2,012±0,008 Å (DB) et 2.013±0,003 Å (DF) et le facteur de Debye-Waller associé est de 0,0144 Å^2 (DB) et 0,0073 Å^2 (DF),
- Le nombre de voisins brome du zinc est de 1,65±0,07 (DB) et 1,59±0,04 (DF), à une distance de 2,323±0,002 Å (DB) et 2,326±0,001 Å (DF), avec un facteur de Debye-Waller associé de 0,0031Å^2 (DB) et de 0,0031Å^2 (DF).

Par ailleurs, les données en mode transmission ont permis de mesurer un saut d'absorption de 0,549 (moyenné sur les 5 spectres enregistrés dans ces

conditions). Ces sauts d'absorption permettront de calculer la concentration relative de zinc et de brome, comme nous l'avons expliqué dans le paragraphe « Saut d'absorption », en page 158.

Ces différents paramètres seront comparés à ceux du bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle pour d'autres concentrations, et dans l'eau et le méthanol dans les sections suivantes. Leur évolution en température sera également discutée.

5.6 Évolution de la structure locale autour du zinc et du brome dans $ZnBr_2$ pour les différents solvants

Dans cette section, je présenterai les résultats relatifs au bromure de zinc en solution, dans l'eau, le méthanol et l'acétate d'éthyle. La première sous-section (5.6.1) sera consacrée à une description qualitative des oscillations EXAFS, qui nous permettra une première approche structurale. Les différents effets seront ainsi abordés, avant d'être détaillés dans les sous-section suivantes. Avant de simuler les données, la section 5.6.2 résumera les conditions exactes de calcul des paramètres EXAFS, présentés de manière détaillée dans l'annexe B.

Les sous-sections 5.6.3, 5.6.4 et 5.6.5 seront alors respectivement consacrées au bromure de zinc dans de l'eau, du méthanol et de l'acétate d'éthyle. Dans la dernière sous-section (5.6.6), les résultats précédents seront synthétisés et discutés.

5.6.1 Comparaison qualitative des oscillations EXAFS de $ZnBr_2$ dans les différents solvants

La figure 5.14 présente une comparaison entre les oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ pour les différents solvants, à une concentration intermédiaire (soit 0,017 mol/ℓ, soit 0,033 mol/ℓ selon les solvants), à température ambiante et « haute » température. Les températures dites « hautes » sont de l'ordre de la température critique[6]. Les pressions sont égales à environ 1,3 fois la pression critique, (respectivement 300, 100 et 50 bar selon les solvants). Une série de spectres représentatifs des données est donnée dans l'annexe B.

Des informations peuvent être tirées de la forme générale des oscillations, en particulier leur amplitude en fonction de k. Ces amplitudes nous donnent des renseignements sur les nombres de voisins oxygène et zinc ou brome, grâce à la forme des amplitudes des chemins utilisés (cf. figure 5.13).

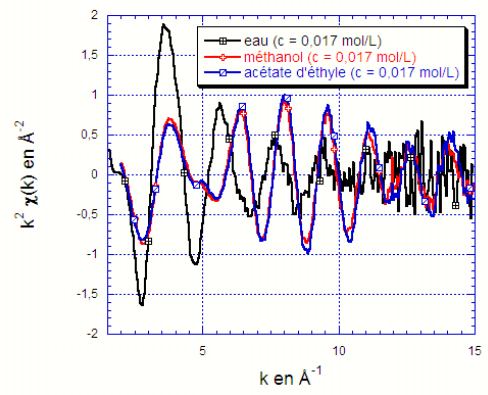
À température ambiante Dans l'eau (courbes noires), on voit apparaître clairement une forte amplitude à bas k (autour de 3,5 Å^{-1} au seuil K du zinc, et 2,5 Å^{-1} au seuil K du brome), correspondant aux atomes d'oxygène, donc aux sphères d'hydratation. En effet, les amplitudes des chemins utilisés sont

[6] T/T_C valent respectivement 1,01 pour l'eau, 1,03 pour le méthanol et 0,91 pour l'acétate d'éthyle.

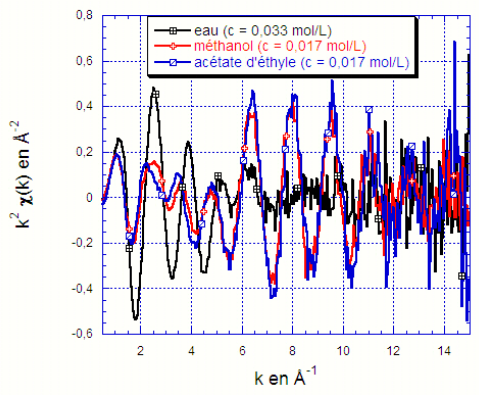
Oscillations EXAFS dans les différents solvants

À température ambiante

Au seuil K du zinc

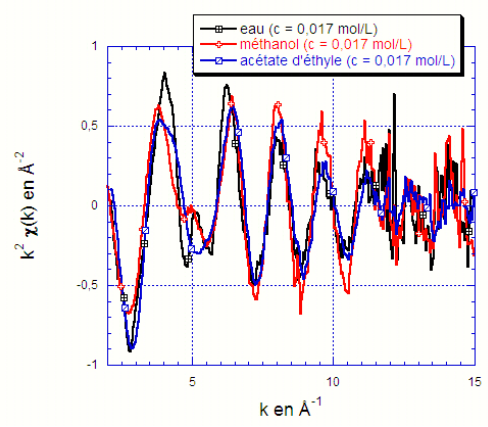


Au seuil K du brome



À haute température $\sim T_C$

Au seuil K du zinc



Au seuil K du brome

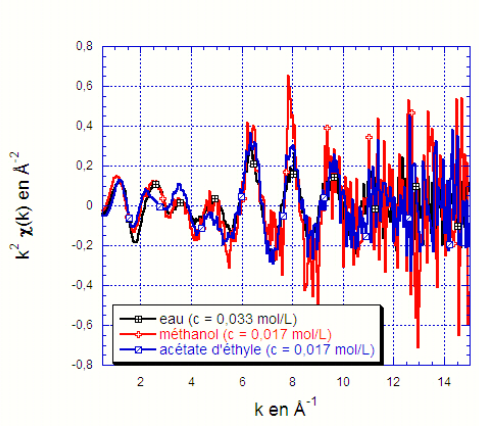


FIG. 5.14 – Présentation des $k^2\chi(k)$, dans les différents solvants utilisés, pour une concentration intermédiaire, c'est-à-dire 0,017 mol/ℓ dans tous les cas, sauf pour l'eau au seuil K du brome, où une concentration de 0,033 mol/ℓ a été enregistrée. Les pressions sont respectivement 300, 100 et 50 bar pour l'eau, le méthanol et l'acétate d'éthyle. Les températures dites « hautes » sont respectivement 378, 247 et 228°C, pour les mêmes solvants.

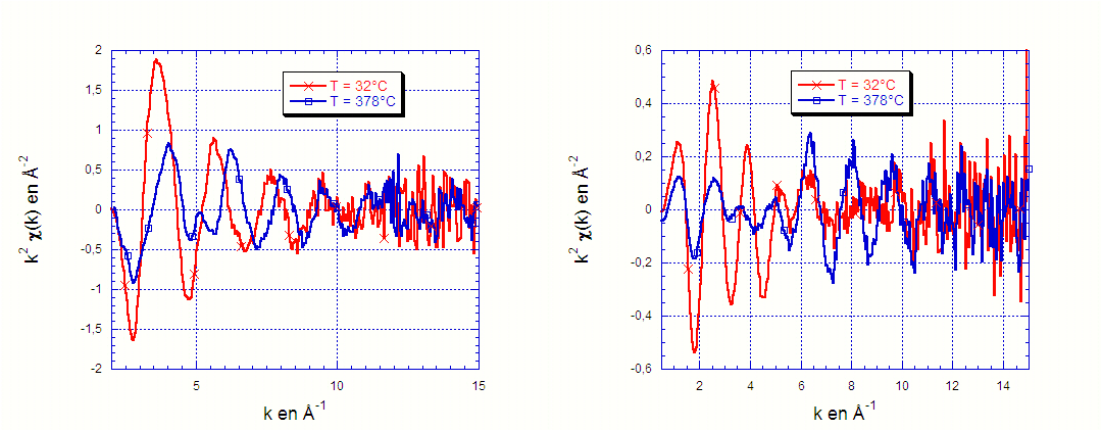


FIG. 5.15 – Présentation des $k^2\chi(k)$, pour $ZnBr_2$ dans de l'eau à 32 et 378°C, et 300 bar, au seuil K du zinc (à gauche, avec une concentration de 0,017 mol/ℓ), et au seuil K du brome (à droite, avec une concentration de 0,033 mol/ℓ).

maximales à environ 3 Å^{-1}, pour les chemins (Zn - O - Zn) et (Br - O - Br). Par contre, la présence d'atomes de brome autour du zinc (et réciproquement) n'est pas visible, car les amplitudes paraissent relativement faibles autour de 7, ou 7,5 Å^{-1}, où sont maximales les amplitudes des chemins (Zn - Br - Zn) et (Br - Zn - Br). Il n'existe donc pas *a priori* d'appariement des ions, et les oscillations EXAFS rendent compte de la solvatation des ions Zn et Br.

Dans le cas du méthanol (courbes rouges), comme celui de l'acétate d'éthyle (courbes bleues), la situation est différente. Les amplitudes des oscillations EXAFS sont faibles à bas k (autour de 3 Å^{-1}), et plus fortes pour de plus grandes valeurs de k (de l'ordre de $7-8$ Å^{-1}). Cette différence d'amplitude est spécialement marquée dans le cas du seuil K du brome, et pour les deux solvants. Ces remarques suggèrent que les atomes de zinc et de brome se « voient » mutuellement, autrement dit qu'ils sont mutuellement présents dans les premières couches de coordination, alors qu'il est difficile d'apprécier le nombre de voisins oxygène des deux ions.

À haute température En ce qui concerne le bromure de zinc dans du méthanol, l'évolution des oscillations EXAFS, et donc des couches de coordination est très faible, et difficile à juger de manière purement qualitative. Par conséquent, nous pouvons constater que les sphères de coordination associés aux voisins brome du zinc (et inversement) sont remarquablement stables lorsque la température augmente[7].

En revanche, les couches de coordination de zinc et du brome dans l'eau subissent de profonds changements. La figure 5.15 présente les oscillations EXAFS pour les deux seuils à 32 et 378°C. L'amplitude à bas k diminue fortement : un

[7] Le cas de l'acétate d'éthyle sera discuté ultérieurement (sous-section 5.6.5)

facteur 2,2 environ (respectivement 3,8 environ) sépare les amplitudes maximales au seuil K du zinc (respectivement du brome) autour de 3 Å^{-1}, ce qui suggère dans les deux cas une forte baisse du nombre de voisins oxygène, et donc une diminution de l'hydratation des ions. L'amplitude à plus haut k (autour de 7 Å^{-1}) augmente au seuil K du brome, et reste sensiblement constante au seuil K du zinc. Ces phénomènes s'accompagnent d'une différence de fréquence du signal, particulièrement au seuil K du zinc. Il est cependant difficile de prédire avec certitude, à partir de ces remarques qualitatives, le comportement des ions l'un par rapport à l'autre.

En conclusion, il semble que les ions, initialement presque totalement solvatés dans le cas de l'eau subissent une déshydratation à haute température, tandis que dans les cas du méthanol, les ions sont moins solvatés, et leur comportement est peu sensible à l'augmentation de la température.

5.6.2 Calcul des paramètres de l'EXAFS

Après ces remarques qualitatives, je vais maintenant m'intéresser aux résultats obtenus à partir des simulations des oscillations EXAFS. Pour ne pas surcharger ce manuscrit, les tableaux de résultats associés aux graphiques sont présentés dans l'annexe B, ainsi que les détails des simulations, par exemple les programmes utilisés, les paramètres fixés, et le nombre de couches de coordinations utilisées. Par ailleurs, on peut consulter dans cette annexe les valeurs des facteurs de Debye-Waller, les différences entre les énergies aux seuils d'absorptions simulés et expérimentaux, et enfin, lorsqu'ils ont été utilisés, les valeurs des cumulants d'ordre 3, notés $C_{3,i}$ dans ce manuscrit.

Pour résumer cette annexe, les données ont principalement été simulées avec le programme SEDEM, avec des chemins de diffusion simple. Deux couches ont été utilisées, la première d'atomes d'oxygène et la deuxième d'atomes de brome au seuil K du zinc (et inversement). Lorsque les facteurs de Debye-Waller σ_i^2 obtenus étaient négatifs, suggérant que le programme essayait de simuler une grande amplitude dans un domaine où l'amplitude du chemin de diffusion était faible, autrement dit que la couche correspondante était inexistante, nous avons recommencé les simulations avec une seule couche. Les simulations relatives à l'acétate d'éthyle, au seuil K du brome, ont nécessité la prise en compte de voisins carbone, mais nous reviendrons sur ce sujet dans la sous-section correspondante (5.6.5).

Par ailleurs, nous avons utilisé des chemins de diffusions multiples et des cumulants au seuil K du brome, pour les données avec de l'eau. En effet, l'influence de la diffusion multiple est particulièrement sensible au seuil K du brome, l'ion correspondant étant chargé négativement (cf. sous-section 5.3.3). Les amplitudes de chemin utilisées pour les simulations entre les différents atomes, le brome, le zinc, le carbone, l'oxygène et l'hydrogène, par l'intermédiaire chemins de diffusion multiples, sont représentées en figure 5.16.

Comme on peut le voir sur cette figure, environ la moitié de l'amplitude du chemin (Br - O - Br) est donnée par un chemin de diffusion multiple (Br - O - H - Br), tandis que le chemin (Br - H - O - H - Br) ne donne qu'une

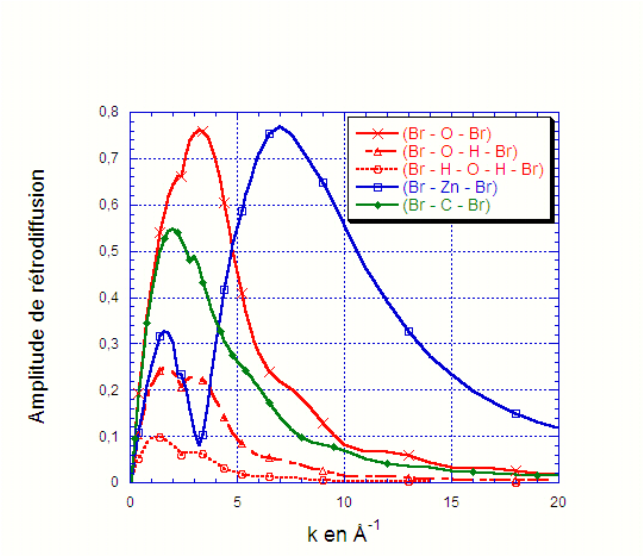


FIG. 5.16 – Amplitude de rétrodiffusion des chemins entre le brome et les atomes voisins, calculés par le programme Athena [188].

faible contribution. Il est donc véritablement important de prendre en compte la diffusion multiple, et l'effet dit « miroir » [153] : si les simulations sont faites uniquement avec de la diffusion simple, les amplitudes associées sont amplifiées, et les nombres de voisins correspondants sont artificiellement augmentés. De plus, la liaison entre le brome et l'oxygène se faisant par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène, dont la probabilité de présence est plus forte près de l'oxygène, il se crée une dissymétrie dans la distribution radiale de la distance (Br - O), il est donc nécessaire d'utiliser une contribution des cumulants.

Enfin, toutes les données ont été simulées à l'aide des acquisitions en détection de fluorescence, à l'exception de celles relatives à $ZnBr_2$ dans du méthanol, ou de l'acétate d'éthyle, au seuil K du brome, pour une concentration de 0,085 mol/ℓ, pour lesquelles le signal en fluorescence était trop faible.

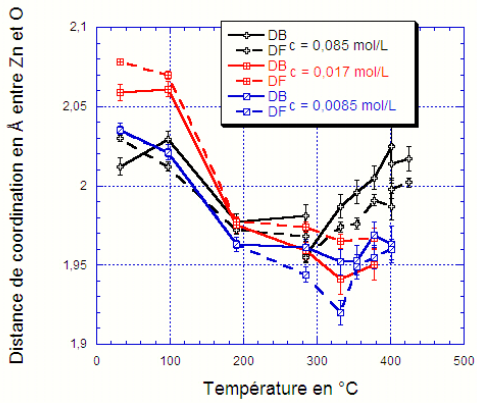
5.6.3 Cas de l'eau

Les figures 5.17 et 5.18 présentent les évolutions en fonction de la température des paramètres EXAFS, les distances interatomiques, et les nombres de voisins des deux premières couches de coordination, pour du bromure de zinc en solution aqueuse, à 300 bar, à différentes concentrations (0,085, 0,017 ou 0,033 et 0,0085 mol/ℓ), aux seuils K du zinc (5.17), et du brome (5.18).

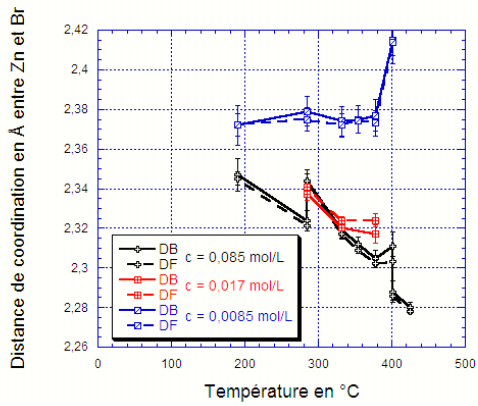
Les différences entre les valeurs obtenues à partir des simulations des données brutes et filtrées sont très faibles, la plupart du temps dans la barre d'erreur. Dans la suite de cette étude, je ne distinguerai pas leurs valeurs.

Eau – seuil K du zinc

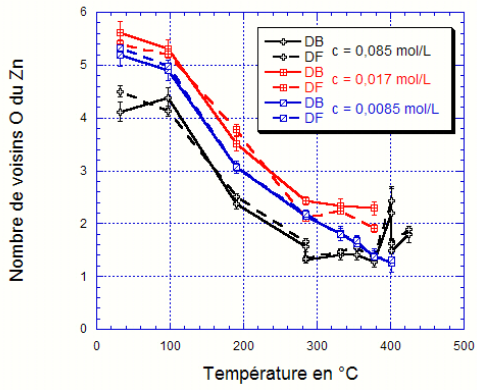
Distance Zn – O



Distance Zn – Br



Nombre de voisins O



Nombre de voisins Br

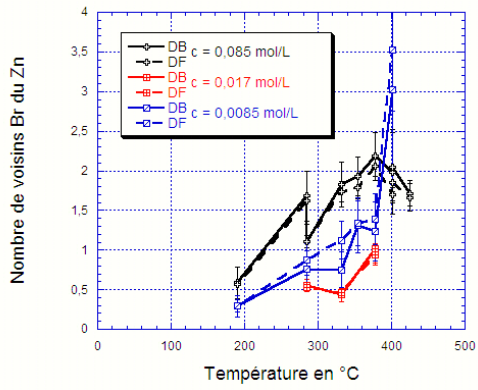
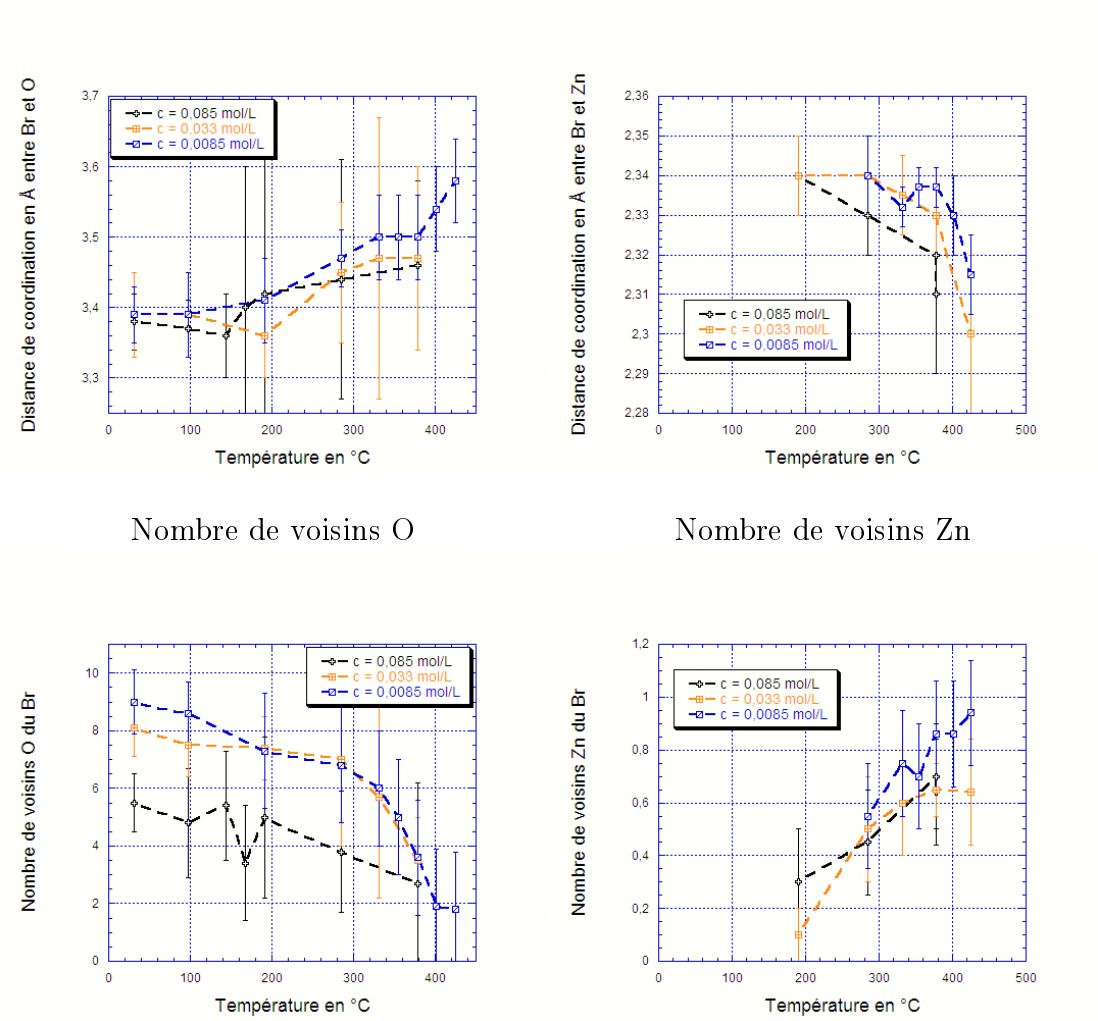


FIG. 5.17 – Évolution avec la température des paramètres structuraux de l'EXAFS pour différentes concentrations de $ZnBr_2$ dans de l'eau (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 300 bar, au seuil K du zinc.

Eau – seuil K du brome

Distance Br – O



Distance Br – Zn

Nombre de voisins O

Nombre de voisins Zn

FIG. 5.18 – Évolution avec la température des paramètres structuraux de l'EXAFS pour différentes concentrations de $ZnBr_2$ dans de l'eau (0,085, 0,033 et 0,0085 mol/ℓ), à 300 bar, au seuil K du brome (cf. note de bas de page numéro 8).

Structure à température ambiante Les évolutions en température ne sont pas les mêmes pour les couches de coordination zinc, brome et oxygène. En effet, à basse température, les simulations ont été réalisées avec une seule couche de coordination, celle de l'oxygène. L'ajout des voisins zinc et brome, respectivement du brome et du zinc, n'améliore pas de façon significative l'ajustement. Ainsi, lors de simulations préliminaires le nombre de voisins correspondants étaient très faibles, et les barres d'erreurs des distances de coordination très grandes.

À température ambiante, nous obtenons alors les résultats suivants, indiquant une solvatation totale des deux ions :

- Le zinc est entouré d'environ 4,8±0,8 voisins oxygène. Les différences entre les simulations issues des données brutes et filtrées sont faible, ce qui indique un traitement de la transformée de Fourier correct.
- Les atomes d'oxygène sont séparés du zinc par une distance comprise entre 2,01 Å et 2,06 Å selon la concentration (±0,002 Å pour les données filtrées, et ±0,005 Å pour les données brutes).
- Le brome est entouré d'atomes d'oxygène, dont le nombre varie entre 5,5 et 9,0±1,0 selon la concentration[8].
- Les atomes d'oxygène sont distants de 3,39±0,04 Å des atomes de brome quelle que soit la concentration.

En ce qui concerne la structure de coordination du zinc, ces résultats concordent partiellement avec les études précédemment menées dans notre équipe ([151] et [152]), qui mettaient en jeu des études EXAFS et XANES, et l'étude de A.M. Mohammed *et al.* [158]. Dans cette dernière, les auteurs montraient en effet que le zinc est en site octaédrique, entouré de 6 molécules d'eau, à une distance de comprise entre 2,16 et 2,23 Å selon les paramètres de calcul.

Nos résultats indiquent un nombre de voisins et une distance de coordination légèrement inférieurs. On peut supposer que ces deux effets proviennent d'une différence de concentration initiale en bromure de zinc : nos trois concentrations donnent des résultats quasiment identiques, mais elles sont toutes notablement inférieures aux concentrations des deux études précédemment citées, de l'ordre de 1 mol/ℓ. Il est difficile d'expliquer plus précisément ces deux effets.

Par ailleurs, les études [151] et [152] indiquent que le zinc est au centre d'un tétraèdre régulier. L'absence de voisins brome dans notre cas, confirme que le zinc est totalement hydraté. De plus, au vu des faibles concentrations choisies, nous supposons que sa structure à plus grande distance est formées de couches d'hydratation (cf. figure 1.4, page 22, du chapitre 1).

Les résultats relatifs à la structure d'hydratation du brome sont plus difficiles à interpréter. La distance entre le brome et l'oxygène paraît crédible, mais les barres d'erreur associées au nombre de voisins oxygène sont importantes. De plus, la distribution de ces nombres de voisins en fonction de la concentration est importante. En fait, la structure de l'ion Br^- dans l'eau à température ambiante n'est pas très bien connue, notamment en ce qui concerne le nombre de voisins

[8] Remarque : pour la série de données à 0,085mol/ℓ, l'acquisition a été faite avec un seul spectre par température, contrairement aux autres où entre 3 et 4 spectre étaient enregistrés, puis sommés. Les résultats correspondants sont donc à considérer avec précaution.

oxygène. L'étude de P.J. Merkling *et al.* [190][9] montre qu'il existe une grande variation dans le calcul des distances (Br - O), selon la manière dont le calcul est fait[10]. Les auteurs calculent ainsi des valeurs de distance entre 3,37±0,03 Å et 3,54±0,01 Å, pour des nombres de voisins entre 5,8±0,3 et 7,0±0,1.

Les différences de nombres de voisins oxygène du brome peuvent par ailleurs s'expliquer par des différences de potentiel hydrogène (pH) entre les différentes solutions. En effet, les ions Br^- et H_3O^+, par exemple, peuvent réagir sous la forme :

$$Br^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HBr + H_2O$$

La concentration de Br^- influence donc celle de H_3O^+ donc le pH, selon la constante de la réaction chimique précédente. Les potentiels hydrogène ont été mesurés lors des expériences, et les valeurs correspondantes sont notées dans la figure 5.5. Ainsi, nous pouvons constater que la diminution de la concentration initiale en bromure de zinc s'accompagne d'une augmentation du pH[11]. Les conditions chimiques ne sont pas exactement les mêmes pour les différentes solutions, ce qui peut expliquer la distribution de nos résultats, si on suppose que les paramètres de la couche de coordination oxygène du brome peuvent varier facilement selon ces conditions.

En résumé, les deux ions zinc et brome sont totalement hydratés à température ambiante.

Évolution en température Différents phénomènes interviennent lorsque la température augmente, particulièrement à partir de 190°C, température à laquelle apparaissent les couches de coordination de zinc autour du brome (et inversement). Nous donnerons les valeurs uniquement pour les données filtrées, afin de ne pas surcharger cette description.

- Les nombres de voisins brome du zinc et zinc du brome augmentent progressivement : alors que les nombres de voisins brome du zinc passent de 0 (pas de voisins) à des valeurs comprises 0,9 et 3,5 selon la concentration, les nombres de voisins zinc du brome passent de 0 à [0,7 - 0,9].
- Simultanément, à partir de 190°C environ, où nous pouvons définir une distance de coordination entre le zinc et le brome, les distances r(Zn - Br) et r(Br - Zn) diminuent légèrement avec la température : r(Zn - Br) passe de 2,34 à 2,28±0,003 Å (0,085 et 0,017mol/ℓ) et est stable autour de 2,37±0,01 Å (0,0085mol/ℓ). Dans le cas de cette dernière concentration, un point aberrant apparaît à 425°C, que nous ne retrouvons pas au seuil K du brome. La distance r(Br - Zn) passe de 2,34±0,01 Å à [2,30 - 2,32]±0,02 Å. Les variations et les valeurs de ces deux paramètres sont donc tout à fait cohérentes.

[9] On peut également citer une étude précédente de cette équipe, où les auteurs étudient la solvatation du brome dans l'eau, le méthanol et l'acétonitrile [191].

[10] Remarque : le temps de résidence des molécules d'eau dans la sphère d'hydratation n'intervient pas, car le temps de mesure en spectroscopie d'absorption X est très court (de l'ordre de 10^{-16} à 10^{-15} s).

[11] Nous ne pouvons malheureusement pas expliquer cet effet.

- Les nombres de voisins oxygène du zinc comme du brome diminuent fortement, ce qui montre qu'il y a une disparition progressive des sphères d'hydratation. En d'autres termes, les ions Zn (respectivement Br) pénètrent dans la sphère d'hydratation de l'ion Br (respectivement Zn), en la déformant, éjectant ou non une molécule d'eau. Ces sphères sont alors remplacées par des complexes formés des ions et des molécules d'eau. Ainsi, les nombres de voisins oxygène du zinc atteignent [1,3 - 2,3]±0,2 selon la concentration, et ceux du brome [1,8 - 3,5]±2 (selon la concentration et la température maximale).
- Enfin, nous pouvons observer une contraction de la distance r(Zn - O) et une élongation de r(Br - O). Plus précisément, r(Zn - O) diminue légèrement en moyenne (même s'il augmente à nouveau à partir de 300°C), et atteint [1,96 - 2,00]±0,006 Å. r(Br - O) augmente continûment, particulièrement pour c = 0,0085mol/ℓ, les autres concentrations ayant une barre d'erreur très importante. Ainsi pour c = 0,0085mol/ℓ, r(Br - O) atteint 3,58±0,06 Å.

  Ces deux phénomènes sont en accord avec les remarques précédentes : les deux ions ne sont plus intégrés indépendamment à des structures en sphère d'hydratation, mais ils sont entourés à la fois de molécules d'eau, et de zinc (ou de brome, selon l'atome central considéré). En particulier, le nombre de liaisons hydrogène diminue avec la température, et ces liaisons permettaient de faire écran aux interactions coulombiennes entre les ions et les molécules d'eau polaires. Ces interactions coulombiennes conduisent donc les cations, à savoir le zinc, à se rapprocher des molécules d'eau, tandis que les anions, le brome, s'en éloignent sensiblement.

Comparaison avec l'évolution de la concentration relative de zinc et de brome La figure 5.19 représente l'évolution des concentrations relatives $c_R(T)$ en zinc (à gauche), et en brome (à droite), mesurées par le saut en transmission e_H autour de leur seuil K respectifs (cf. paragraphe « Saut d'absorption », page 158).

Les courbes obtenues sont en accord avec les évolutions attendues, ce qui permet de valider notre calibration en température. En outre, nous voyons clairement que les concentrations de zinc et de brome diminuent continûment, pour atteindre des valeurs autour de 0,4, avec une barre d'erreur de 0,15 au seuil K du zinc, et 0,1 au seuil K du brome. Il est donc intéressant de remarquer que les ions ne précipitent à aucun moment, malgré de très faibles valeurs de la permittivité diélectrique moyenne.

Ce phénomène est confirmé par la persistance des voisins oxygène du zinc comme du brome à haute température, en particulier dans le domaine supercritique. Comme lors de notre étude des cations monovalents dans de l'eau par diffusion X aux petits angles (cf. chapitre 4), nous pouvons donc en conclure que les ions se placent dans les zones de type liquide, où ils peuvent rester solvatés grâce aux particularités locales des fluides supercritiques. Ainsi, il nous faudrait définir une permittivité diélectrique locale, dont les valeurs seraient différentes

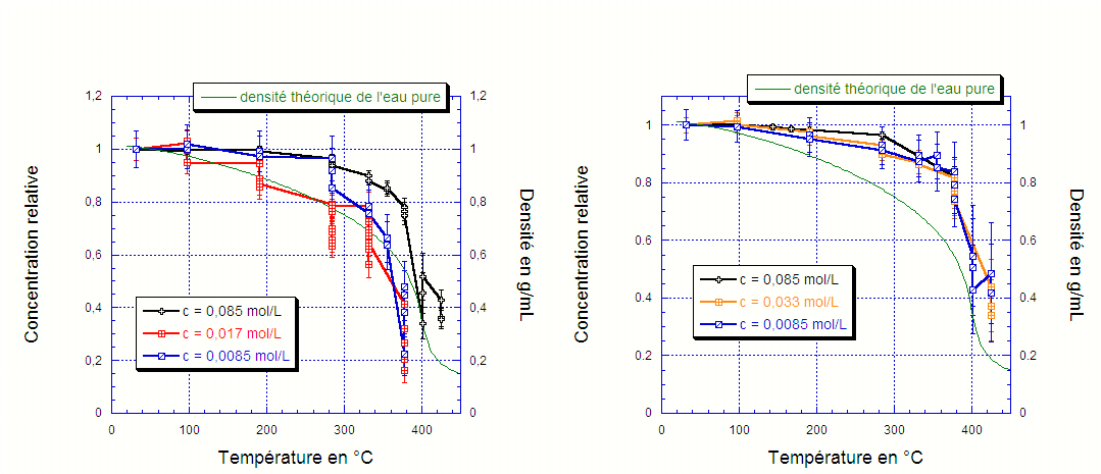


FIG. 5.19 – Évolution avec la température de la concentration relative de zinc et de brome, lors de mesures autour de leur seuil K respectif, dans de l'eau, pour quatre concentrations initiales de $ZnBr_2$ (0,85, 0,033, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 300 bar.

en fonction des fluctuations de densité, et dont l'échelle serait soit moléculaire, soit celle des agrégats[12]. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement (cf. sous-section 5.6.6).

Structure dans le domaine supercritique En résumé, à partir de 400°C, le zinc possède environ 2 voisins oxygène, autour de 1,97 Å, et entre 1 et 2 voisins brome à une distance comprise entre 2,28 et 2,37 Å. Par ailleurs, le brome possède également environ 2 voisins oxygène, autour de 3,5 Å, et entre 0,6 et 0,9 voisins zinc, autour de 3,5 Å.

Ces résultats confirment l'étude de V. Simonet *et al.* [151], où les auteurs décrivent les ions en conditions hydrothermales par des complexes tétraédriques $ZnBr_2(H_2O)_2$, $Zn(H_2O)_4$ ou $ZnBr_4$. Nos propres données indiquent bien les complexes $ZnBr_2(H_2O)_2$, avec des nombres de voisins brome et zinc légèrement différents de ceux attendus si nous n'avions que cette espèce en solution : nous simulons entre 1 et 2 voisins brome du zinc (2 en théorie), et entre 0,6 et 0,9 voisins zinc du brome (contre 0,5). Ces différences proviennent certainement de mélanges d'espèces, notamment des ions encore solvatés.

En conclusion, nous pouvons nous interroger sur le lien entre les complexes formés dans le domaine supercritique et les espèces initialement en présence. Ainsi, nous venons de conclure notamment à la présence du complexe $ZnBr_2$-$(H_2O)_2$ en solution aqueuse, cependant cette stœchiométrie n'est peut-être pas le simple fait d'un équilibre chimique optimal, mais plutôt de la concentration

[12]Une étude plus quantitative pourrait alors être menée sur la question de la perturbation du milieu par les ions eux-mêmes.

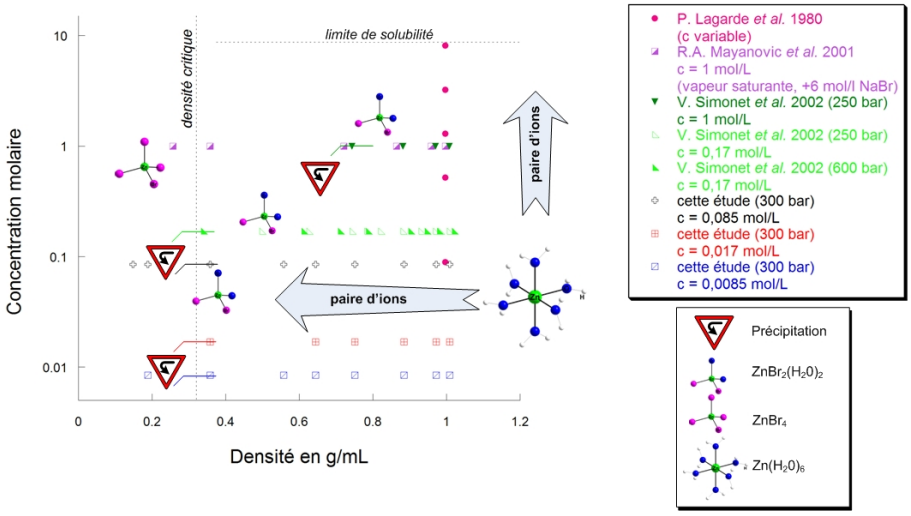


FIG. 5.20 – Diagramme représentatif des structures locales observées dans les études existantes, en fonction de la concentration de zinc et de la densité (références [159], [153] et [152]

initiale de $ZnBr_2$. En d'autres termes, il ne pourrait exister plus de liaisons entre le zinc et le brome, ces deux espèces étant totalement intégrées dans des complexes existants.

Intérêt de l'étude en solution aqueuse, relation avec la bibliographie existante La solvatation du bromure de zinc dans l'eau a été étudiée de nombreuses fois, et j'aimerais ici justifier l'intérêt de mon étude par rapport à la bibliographie existante. Le premier est d'ordre pédagogique : présenter de manière détaillée les résultats relatifs à l'eau nous permet de faciliter la comparaison avec les autres solvants, d'autant plus que nos concentrations sont identiques.

Par ailleurs, notre étude s'intéresse à des concentrations très faibles, plus difficiles à mesurer expérimentalement, qui à notre connaissance n'ont pas encore fait l'objet de publication. Nous avons ainsi souhaité approfondir l'analyse existante, et en particulier comprendre si la formation de paires d'ions persistait pour ces faibles concentrations. Le diagramme de la figure 5.20 permet de comparer les résultats existants, et d'en dégager des remarques générales concernant l'effet de la concentration, notamment celle de zinc.

Ainsi, lorsque la concentration est élevée (entre 1 et 10 g/mℓ), le zinc peut atteindre ses limites de solubilité. De faibles variations de la densité (de l'ordre de 0,2 g/mℓ) provoquent la précipitation d'une phase solide (de type $ZnBr_4$), à partir des complexes $ZnBr_2(H_2O)_2$ (V. Simonet *et al.* [152]). Lorsque la concentration diminue, le zinc est initialement hydraté (sous la forme de $Zn(H_2O)_6$)) et la formation de ces complexes $ZnBr_2(H_2O)_2$ arrive à une température de plus

en plus haute, donc pour une densité de plus en plus faible. La précipitation n'est observée que quand la densité est de l'ordre de la densité critique.

La formation de complexes $ZnBr_4$ n'est possible qu'avec une stœchiométrie adaptée. Ainsi, Mayanovic, R.A. [153] utilisent une solution saturée de brome, et observent ces complexes pour des densités inférieures à la densité critique. Dans notre cas, les concentrations relatives de zinc et de brome étant stables, les complexes formés de ces deux ions et d'eau sont au maximum du type $ZnBr_2(H_2O)_2$, dans lesquels la structure est tétraédrique [152].

5.6.4 Cas du méthanol

Nous souhaitons désormais continuer notre étude par l'analyse de la structure de coordination du bromure de zinc dans du méthanol, pour trois concentrations différentes (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), en fonction de la température (entre 30 et 250°C) à 100 bar. Comme pour l'eau, cette analyse est basée sur une analyse par spectroscopie d'absorption X aux seuils K du zinc et du brome. La figure 5.21 correspond à l'évolution du paramètre $c_R(T)$ lors des expériences correspondantes.

Analyse qualitative des spectres La figure 5.21 représente les évolutions des concentrations relatives $c_R(T)$ des deux éléments, lors des différentes séries d'expériences. Les concentrations relatives de zinc et de brome sont quasiment constantes jusqu'à environ 220°C, puis diminuent fortement au voisinage de la température critique, lorsque la densité commence à diminuer plus fortement. Les deux ions sont donc totalement en solution dans le méthanol jusqu'à 220°C, puis précipitent dans une plage de température relativement réduite. Cette tendance générale est la même quelle que soit la concentration initiale en bromure de zinc. Nous pouvons toutefois noter que $c_R(T)$ est d'autant plus faible que la concentration initiale est élevée, la différence étant marquée principalement au voisinage de T_C pour le brome.

La figure 5.22 représente les oscillations EXAFS caractéristiques de l'ensemble des spectres obtenus. Leur comparaison permet d'observer que les structures locales autour des atomes de zinc et de brome n'évoluent pas (ou très peu) en fonction de la température et de la concentration. Au seuil K du zinc, le signal possède schématiquement deux maxima, l'un vers 4 Å^{-1} l'autre vers 8 Å^{-1}, caractéristiques très vraisemblablement de liaisons (Zn - O) et (Zn - Br). Au seuil K du Br, le signal est dominé par une seule contribution dont l'amplitude semble maximale vers les grandes valeurs de k, caractéristique de liaisons (Br - Zn). Une légère évolution des spectres est toutefois notable au seuil K du Zn aux alentours de 5 Å^{-1}. Une interférence constructive, une bosse, est visible dans le creux de l'oscillation principale. Cette caractéristique se décale en s'estompant, soit vers les faibles valeurs de k lorsque la concentration augmente, soit vers les grandes valeurs de k lorsque la température augmente.

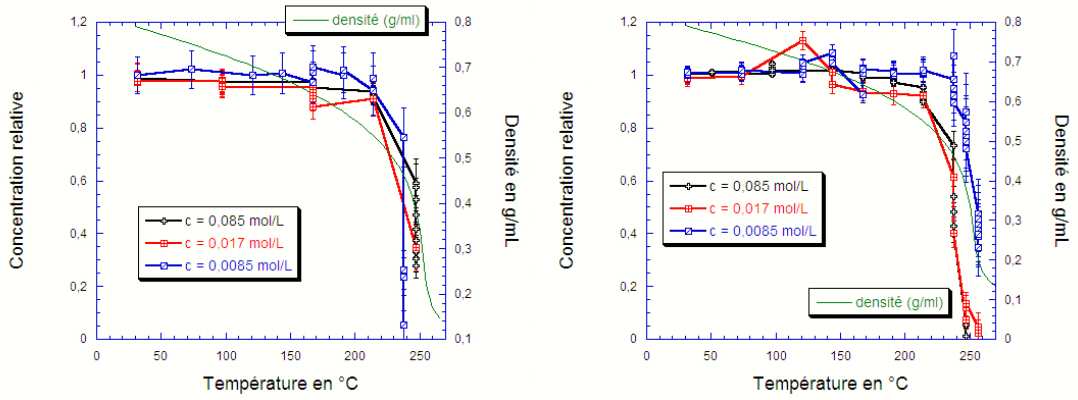


FIG. 5.21 – Évolution avec la température de la concentration relative de zinc et de brome, lors de mesures autour de leur seuil K respectif, dans du méthanol, pour trois concentrations initiales de $ZnBr_2$ (0,85, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 100 bar.

Résultats des simulations EXAFS Les nombres de voisins et les longueurs de chaque liaison obtenus à partir des simulations EXAFS sont donnés en figure 5.23 pour le zinc, et 5.24 pour le brome. L'ensemble des résultats est regroupé dans les tableaux en annexe. Comme nous l'avait déjà montré l'analyse qualitative des spectres, les évolutions de ces différents paramètres sont limités, beaucoup moins importantes que dans le cas de l'eau. En particulier, les valeurs relatives aux différentes concentrations (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ) ne seront pas interprétées séparément, leur effet étant relativement faible, et du même ordre de grandeur que les différences entre les simulations issues des données brutes ou des données filtrées[13]. Les valeurs seront donc données par un intervalle.

- Les distances entre le zinc ou le brome et l'oxygène sont quasiment constantes sur la gamme de température étudiée. Les valeurs de la distance r(Zn - O) sont comprises entre 1,98 et 2,01 Å (±0,005 Å), et celles de la distance r(Br - O) entre 3,4 et 3,45 Å (±0,02 Å). Le point à 190°C et $c = 0,017$ mol/ℓ semble aberrant.
- Les nombres de voisins oxygène du zinc et du brome sont également constants, avec dans les deux cas une légère baisse à haute température sur certaines séries de mesure. Le nombre de voisins oxygène du zinc varie autour de 2 (valeurs extrêmes à 2,4±0,05 à basse température et 1,7±0,05 à haute température). Le nombre de voisins oxygène du brome passe d'environ 4 (valeurs comprises entre 3 et 4,5), à 2,5 (valeurs comprises entre 2

[13] Afin de faciliter la lecture des graphiques, les simulations issues des données brutes n'ont pas été représentées.

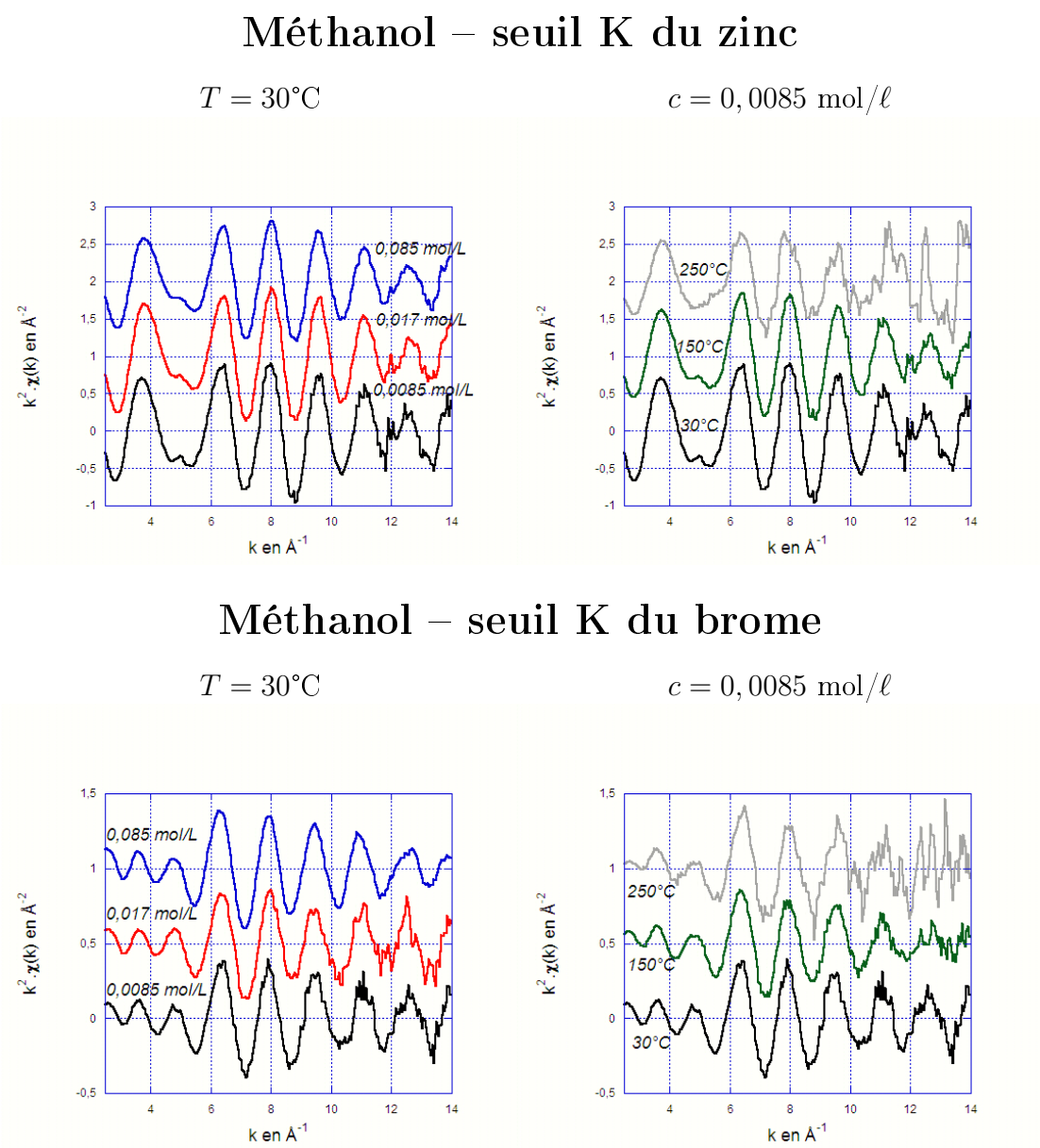
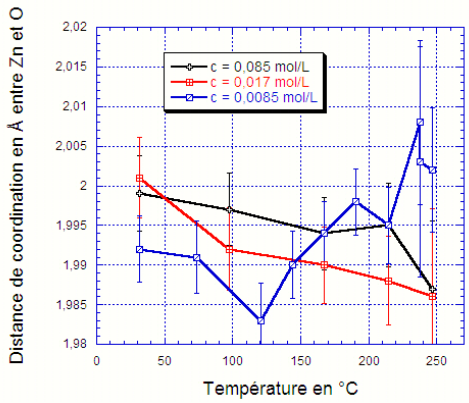


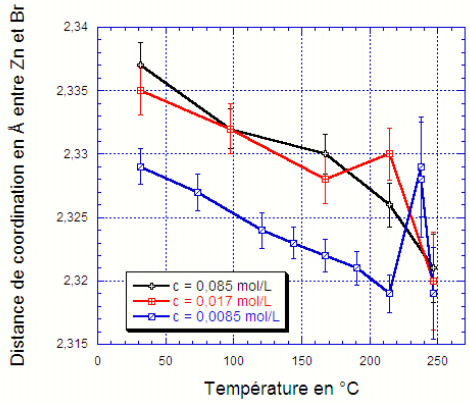
FIG. 5.22 – Comparaison qualitative des oscillations EXAFS pour le bromure de zinc dans du méthanol, pour une concentration variable à 30°C (colonne de gauche), et pour une température variable et une concentration de 0,0085 mol/ℓ (colonne de droite), au seuil K du zinc (en haut), et au seuil K du brome (en bas).

Méthanol – seuil K du zinc

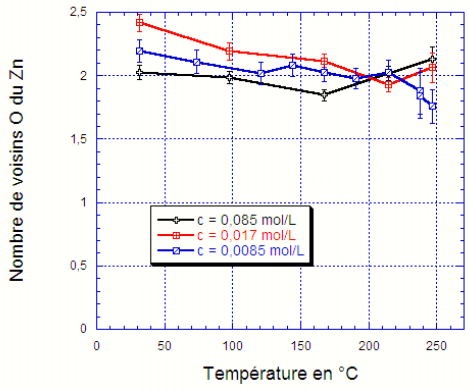
Distance Zn – O



Distance Zn – Br



Nombre de voisins O



Nombre de voisins Br

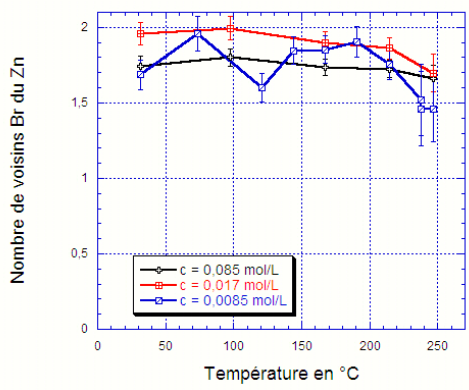
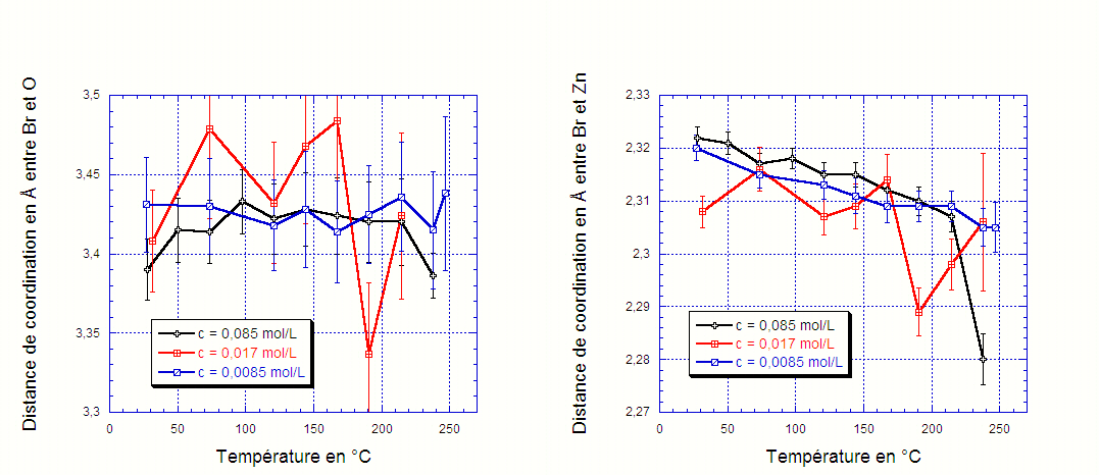


FIG. 5.23 – Évolution avec la température des paramètres structuraux de l'EXAFS pour différentes concentrations de $ZnBr_2$ dans du méthanol (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 100 bar, au seuil K du zinc.

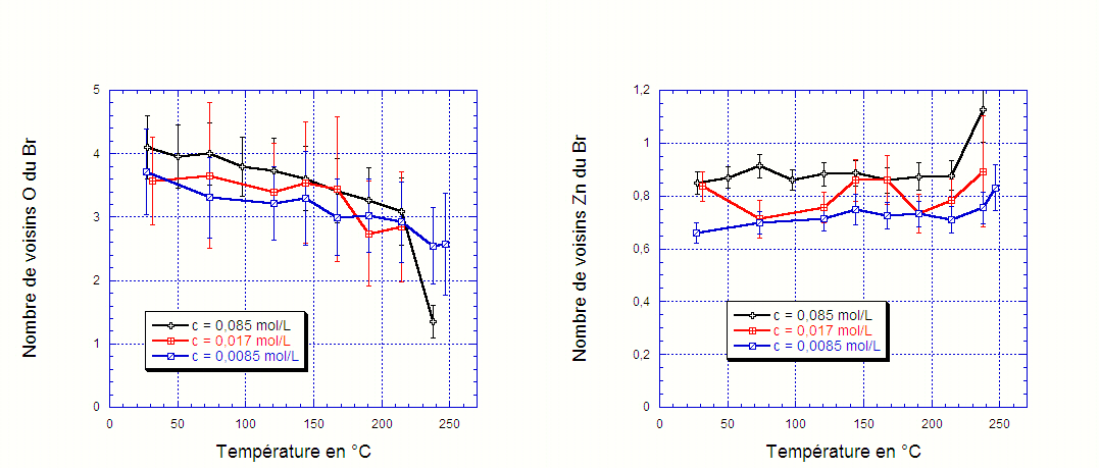
Méthanol – seuil K du brome

Distance Br – O



Distance Br – Zn

Nombre de voisins O



Nombre de voisins Zn

FIG. 5.24 – Évolution avec la température des paramètres structuraux de l'EXAFS pour différentes concentrations de $ZnBr_2$ dans du méthanol (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 100 bar, au seuil K du brome.

et 3), avec une barre d'erreur de ±0,5.
En résumé, les sphères de coordination de l'oxygène pour les deux ions ne connaissent donc que très peu d'évolution.

- Les distances zinc - brome (et brome - zinc) montrent la même tendance à diminuer légèrement avec la température, bien que l'ordre de grandeur des variations considérées soit très faible. Ainsi r(Zn - Br) passe de 2,332±0,004Å à 2,322±0,007Å, tandis que r(Br - Zn) passe de 2,315 ±0,005Å à 2,29±0,015Å. Ces deux distances sont donc cohérentes, de part leurs valeurs et leurs évolutions relatives.
- Enfin, les nombres de voisins brome du zinc et zinc du brome sont quasiment constants, avec une baisse (respectivement une augmentation) pour les nombres de voisins brome du zinc (et zinc du brome). Ces dernières variations peuvent cependant être ignorées : ainsi, elles correspondent dans les deux cas à des valeurs sur une seule concentration, et une seule température, associées à des barres d'erreur relativement grandes. On supposera donc ces deux nombres de voisins constants. Leurs valeurs sont respectivement pour les voisins brome de zinc 1,8±0,2 et pour les voisins zinc du brome 0,8±0,1.

Le détail de ces remarques met en lumière le fait que le nombre total de voisins autour du zinc est égal à 4, le zinc reste donc vraisemblablement dans une structure tétraédrique. D'autre part, les valeurs du facteur de Debye-Waller σ^2, qui expriment le désordre de la liaison, sont de l'ordre de 8.10^{-3} Å^2 pour les liaisons (Zn - O), de 30 à 40.10^{-3} Å^2 pour (Br - O) et de 4.10^{-3} Å^2 pour (Zn - Br) et (Br - Zn). Nous observons donc des liaisons plus ou moins rigides, et dont les facteurs σ^2 augmentent régulièrement et logiquement avec la température.

Par ailleurs, les distances (Zn - O) observées sont légèrement plus faibles que celles présentes dans des milieux non complexants. Ainsi, dans notre étude, pour une concentration de 0,085 mol/ℓ, r(Zn - O) vaut 2,00 Å à température ambiante, et 1,99 Å en conditions supercritiques. En revanche, lorsque Y. Inada *et al.* dissolvent $Zn(CF_3SO_3)_2$ dans du méthanol, en conditions ambiantes, ils observent une distance (Zn - O) de 2,08 dans des complexes du type $Zn(CH_3OH)_6$ [170]. L'effet que nous observons n'est donc pas lié à la température, et le zinc n'est pas solvaté de la même manière dans les deux cas[14].

Nature des complexes formés Les simulations EXAFS mettent en évidence deux couches de coordination autour des atomes de zinc et de brome, quelles que soient les concentrations des solutions de méthanol en $ZnBr_2$ et la température. Ces deux couches de coordination sont constituées par les liaisons (Zn - O) et (Zn - Br) autour de Zn, et par les liaisons (Br - O) et (Br - Zn) autour de Br. En parallèle, une analyse qualitative des spectres XANES montre que le zinc est majoritairement en site tétraédrique. Sans rentrer dans une analyse fine de cette technique, elle est sensible à la géométrie à trois dimensions de l'environnement de l'atome central, ainsi qu'à la distribution électronique de la

[14] Ce résultat reste valable, même s'il faudrait prendre en compte l'encombrement différent de l'ion brome par rapport à $CF_3SO_3^-$.

liaison considérée : une évolution des charges partielles portées par les atomes modifie notamment les spectres XANES.

Les résultats issus de l'EXAFS sont précis (nombre et nature des voisins, distance[15]), mais il ne nous semble pas possible de trouver un complexe permettant à lui tout seul d'expliquer ces liaisons. Pour aller plus loin à ce stade de l'analyse, nous nous heurtons donc à l'une des limitations de la spectroscopie d'absorption X, à savoir que les informations que nous obtenons sur un atome central sont des moyennes de tous les sites potentiellement occupés. Il semble peu probable qu'une seule espèce soit présente en solution, mais un mélange de deux, trois ou quatre espèces est possible. L'interprétation des résultats et la détermination de la nature des complexes formés nécessitent donc une interprétation simultanée de l'ensemble des résultats.

De manière à limiter les possibilités, nous allons supposer que seuls trois composés sont potentiellement en solution dans le méthanol (que nous noterons « Met ») : du zinc complètement solvaté, $\mathrm{Zn(Met)}_l$, du brome complètement solvaté, $\mathrm{Br(Met)}_m$, et enfin, un complexe mixte $\mathrm{ZnBr}_n\mathrm{(Met)}_o$, où l, m, n et o sont des entiers.

La littérature et les premiers résultats nous permettent de préciser certains paramètres. La solvatation du zinc dans le méthanol en conditions ambiantes a été étudiée par Y. Inada *et al.* [170]. Le zinc est entouré de 6 molécules de méthanol (soit $l = 6$). Par ailleurs, le zinc est trouvé majoritairement en site tétraédrique à partir du spectre XANES, on a donc $o = 4 - n$.

Enfin, le nombre de coordination brome en solution demeure lui toujours sujet de controverse. Des calculs théoriques effectués par R. Ayala *et al.* [191] (entre autres pour le méthanol) montrent que pour des valeurs de m supérieures ou égales à 5, le Br est totalement solvaté. En résumé, avec une seule hypothèse, à savoir que la solution contient au maximum 3 espèces, à savoir :

- X% de $\mathrm{Zn(Met)}_6$,
- Y% de $\mathrm{Br(Met)}_m$ et
- Z% de $\mathrm{ZnBr}_n\mathrm{(Met)}_{4-n}$,

nous pouvons écrire les équations suivantes. La conservation de la matière nous donne (en utilisant le fait que la concentration initiale de brome est double de celle de zinc) :

$$X + Y + Z = 1 \tag{5.21}$$

$$Y + nZ = 2 \times (X + Z) \tag{5.22}$$

La composition des complexes nous donne :

$$\begin{aligned} N[\mathrm{Zn-O}] &= \frac{Z \times (4-n) + X \times 6}{X + Z} \\ \Rightarrow \quad N[\mathrm{Zn-O}] &= \frac{3Z(4-n) + (1 - nZ - 3Z) \times 6}{1 + nZ} \end{aligned} \tag{5.23}$$

[15] En règle générale, l'erreur sur les nombres de voisins est de l'ordre de 10%, et celle sur les distances de 0,02 Å, cf. sous-section 5.3.4.

$$N[\mathrm{Zn-Br}] = \frac{Z \times n}{X + Z} \quad \Rightarrow \quad N[\mathrm{Zn-Br}] = \frac{3Z \times n}{1 + nZ} \tag{5.24}$$

$$N[\mathrm{Br-O}] = \frac{Y \times m}{Y + nZ} \quad \Rightarrow \quad N[\mathrm{Br-O}] = \frac{(2 - nZ) \times m}{2 + 2nZ} \tag{5.25}$$

$$\begin{aligned} N[\mathrm{Br-Zn}] &= \frac{Z \times n}{Y + nZ} \\ \Rightarrow \quad N[\mathrm{Br-Zn}] &= \frac{3Z \times n}{2 + 2nZ} = \frac{N[\mathrm{Zn-Br}]}{2} \end{aligned} \tag{5.26}$$

Par rapport à la description volontairement générale que l'on a fait plus haut de notre système à 3 composés, deux inconnues disparaissent ($l = 6$, $o = 4 - n$). En combinant les différentes équations, il est de plus possible de limiter les variables et inconnues à 3 : Z, m et n. En ne considérant pas l'équation 5.25, concernant le nombre de coordination N[Br-O], il n'est également pas nécessaire de connaître l'inconnue m. Qui plus est, la détermination expérimentale de ce nombre de voisins est la plus sujette à discussion en raison de la diffusion multiple qui s'opère : dans le cas de l'eau, un effet loupe de l'atome d'hydrogène aligné a notamment été souligné par V. Simonet *et al.* [151], même si nous ne connaissons pas celui dans le méthanol. Nous n'allons donc pas prendre en compte cette valeur et cette équation 5.25 pour la suite de cette discussion. Nous obtenons donc une variable, à savoir la proportion Z de composé mixte, et une inconnue n définissant ce même composé.

Nous pouvons alors comparer les courbes théoriques déduites des équations 5.23, 5.24 et 5.26, pour différentes valeurs de n avec les valeurs expérimentales de nombre de voisins, ou plutôt leurs valeurs extrêmes (cf. figure 5.25). Nous pourrons ensuite déterminer un intervalle de concentration d'existence de ce composé $\mathrm{ZnBr}_n(\mathrm{Met})_{4-n}$ pour chaque type de liaison et différentes valeurs de n.

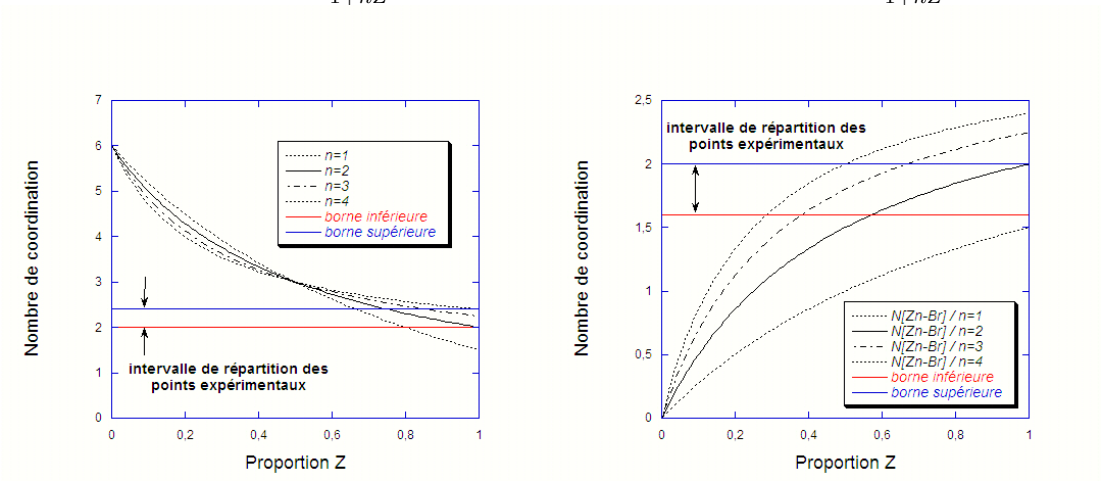
La figure 5.26 résume les domaines de concentration pour lesquels le composé $\mathrm{ZnBr}_n(\mathrm{Met})_{4-n}$ est potentiellement présent en solution, liaison par liaison, ce que nous avons déduit des courbes de la figure 5.25. Parmi toutes ses valeurs, il faut maintenant trouver un domaine d'existence commun pour les 3 liaisons et le même composé. Étant donné l'incertitude relativement importante sur cette estimation de concentration, la solution $n = 2$ semble la plus probable (proportion moyenne : $Z = 70\%$), même si l'on ne peut tout à fait exclure la solution $n = 3$ (proportion moyenne : $Z = 60\%$). Les deux solutions $n = 1$ et $n = 4$ sont par contre à rejeter.

Pour le méthanol, notre modèle conduit donc à la description d'une structure schématisée de la façon suivante, en calculant les fractions de chaque espèce à partir des équations 5.21 et 5.22 :

- Si $n = 2$, nous obtenons 10% de $\mathrm{Zn(Met)}_6$, 20% de $\mathrm{Br(Met)}_m$ et 70% de $\mathrm{ZnBr}_2(\mathrm{Met})_2$.
- Si $n = 3$, 34% de $\mathrm{Zn(Met)}_6$, 6% de $\mathrm{Br(Met)}_m$ et 60% de $\mathrm{ZnBr}_3(\mathrm{Met})_1$.

Parmi ces deux solutions *a priori* possibles, la seconde nous semble la moins probable. Tout d'abord le recoupement des domaines de concentration estimés

$$N[Zn - O] = \frac{3Z(4-n)+(1-nZ-3Z)\times 6}{1+nZ} \qquad N[Zn - Br] = \frac{3Z\times n}{1+nZ}$$



$$N[Br - Zn] = \frac{3Z\times n}{2+2nZ} = 1/2N[Zn - Br]$$

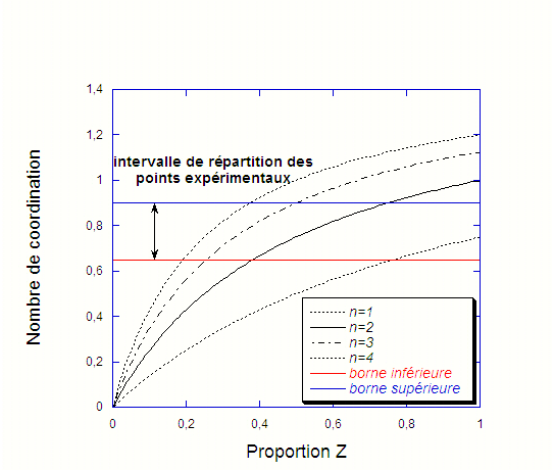


FIG. 5.25 – Comparaison des nombres de voisins entre les courbes théoriques et les résultats expérimentaux.

Liaison	$n = 1$	$n = 2$	$n = 3$	$n = 4$
N[Zn-O]	65%-80%	75%-100%	85%-100%	impossible
N[Zn-Br]	impossible	55%-100%	40%-65%	30%-50%
N[Br-Zn]	75%-100%	40%-65%	25%-50%	20%-35%

FIG. 5.26 – Domaines de concentration pour lesquels l'existence du composé $ZnBr_n(Met)_{4-n}$ est cohérente avec les nombres de voisins déterminés par l'EXAFS. L'incertitude absolue sur les concentrations (Z)est de 10%.

est nettement moins bon dans le 2e cas que dans le 1er. Ce 2e modèle conduit à une proportion très faible du complexe Br(Met)$_m$, non pris en comte dans le calcul m étant inconnu. Le nombre de liaisons N[Br-O] estimé expérimentalement est toutefois trop important (entre 3 et 4) pour que le Brome solvaté par le méthanol ne concerne qu'une si faible fraction totale de cet atome. Enfin, dans le 2e modèle, environ 1/3 des atomes de Zn sont en site octaédrique contre 2/3 en site tétraédrique, en contradiction avec les informations déduites du XANES. A l'inverse le 1er modèle conduit à 12% seulement des atomes en site octaédrique contre 88% en site tétraédrique, faible proportion qui peut expliquer que le XANES ne soit pas sensible à une phase octaédrique.

Au final, le bromure de zinc en solution dans le méthanol semble être constitué principalement de l'espèce mixte $ZnBr_2(Met)_2$, les deux ions restant malgré tout hydraté, très faiblement (pour Zn^{2+}) ou un peu moins faiblement (pour Br^-).

Comparaison avec l'évolution du bromure de zinc dans de l'eau à partir de 200°C Il peut être intéressant de confronter les évolutions du bromure de zinc dans du méthanol à partir de la température ambiante, et dans de l'eau à partir de 200°C, les deux pressions étant fixée à environ 1,3 fois la pression critique. En effet, dans ces conditions de température, les permittivités diélectriques sont sensiblement les mêmes, par exemple à 20°C pour le méthanol, et à 200°C pour l'eau (valeur autour de 30), ou du même ordre de grandeur, par exemple à 379°C pour l'eau (6, sur l'isochore critique) et à 260°C et 100 bar pour le méthanol (2,0).

Les discussions précédentes nous ont appris que la structure majoritaire était $ZnBr_2(H_2O)_2$ dans l'eau (à 200°C et 1,3 p_c) et $ZnBr_2(CH_3OH)_2$ dans le méthanol (à 30°C et 1,3 p_c). De plus, en comparant avec précision les structures locale issues des simulations EXAFS, nous pouvons nous apercevoir que les paramètres sont sensiblement identiques, à l'exception d'un nombre de voisins oxygène du zinc et du brome légèrement inférieur. Or, les distances de coordination sont soumises à des erreurs plus grandes que les distances interatomiques, et en particulier les nombres de voisins oxygène. Les comparaisons sont donc tout à fait justifiées, et les complexes formés sont donc du même type.

Un approfondissement supplémentaire peut être trouvé dans l'étude de la partie XANES des spectres. La figure 5.27 présente l'évolution du coefficient d'absorption normalisé μ en fonction de l'énergie incidente, autour du seuil d'absorption, et donc dans la région du XANES, pour du bromure de zinc dans de l'eau à 190°C et dans du méthanol à 30°C, aux seuils du zinc et du brome, pour une concentration de 0,0085mol/ℓ.

Cette figure montre que la structure géométrique locale autour du zinc comme du brome est sensiblement identique selon le solvant, à permittivité constante, avec une structure tétraédrique caractérisée par la même oscillation principale. Dans le cas du seuil K du zinc, cette structure est radicalement différente de la structure octaédrique observée à température ambiante. Les faibles différences entre l'eau à 190°C et le méthanol à l'ambiante, peuvent s'expliquer

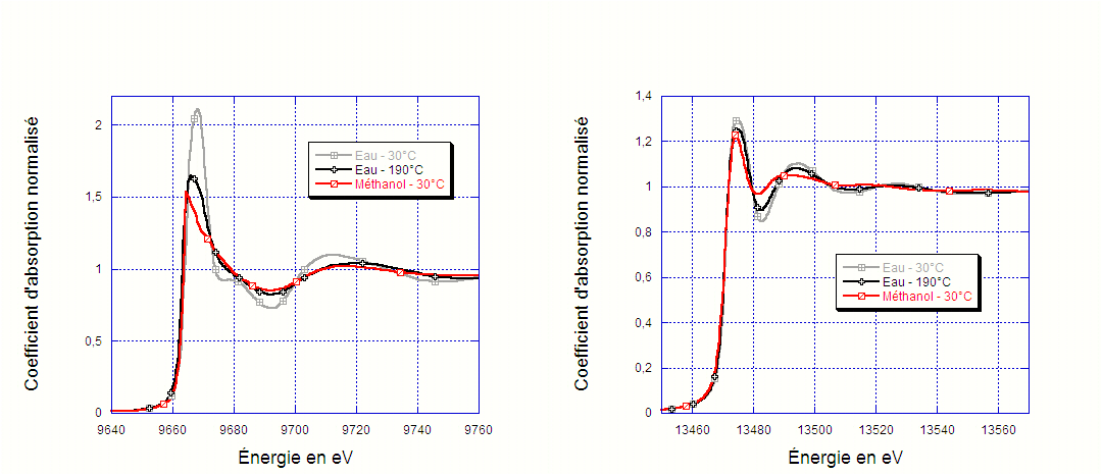


FIG. 5.27 – Comparaison des variations autour du seuil correspondant du coefficient d'absorption normalisé $\mu(T)$ pour du bromure de zinc dans de l'eau à 30 et 190°C et 300 bar et dans du méthanol à 30°C et 100 bar, aux seuils du zinc (à gauche) et du brome (à droite), pour une même concentration de 0,0085mol/ℓ. Un décalage pouvant exister entre l'énergie de seuils des solutions, les données $\mu(T)$ ont subi un décalage en énergie afin de faciliter la comparaison.

par la taille et la configuration électronique exacte de la molécule du solvant, c'est-à-dire H_2O, ou CH_3OH. De plus, la température, par l'intermédiaire du facteur de Debye-Waller thermique, peut également influencer cette structure locale qui n'est pas uniquement liée à la valeur de la permittivité diélectrique.

En résumé, l'arrangement local tridimensionnel tétraédrique et le type de complexes formés sont similaires pour le bromure de zinc dans l'eau et le méthanol, lorsque la permittivité des solvants est du même ordre de grandeur. Ce paramètre semble donc responsable de la variation de solvatation des ions. La structure et la dynamique du solvant, caractérisées par la permittivité, sont donc essentielles dans ces mécanismes de solvatation.

5.6.5 Cas de l'acétate d'éthyle

Comme nous l'avons fait dans le cas du méthanol et de l'eau, nous allons maintenant étudier la structure de coordination du bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle, pour trois concentrations différentes (soit 0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), en fonction de la température (entre 30 et 300°C) à 50 bar. Nous allons détailler l'analyse qualitative des spectres XANES et EXAFS aux deux seuils pour la concentration la plus faible (0,0085 mol/ℓ) de manière à établir correctement les conditions de modélisation des spectres, avant de présenter l'ensemble des résultats des simulations.

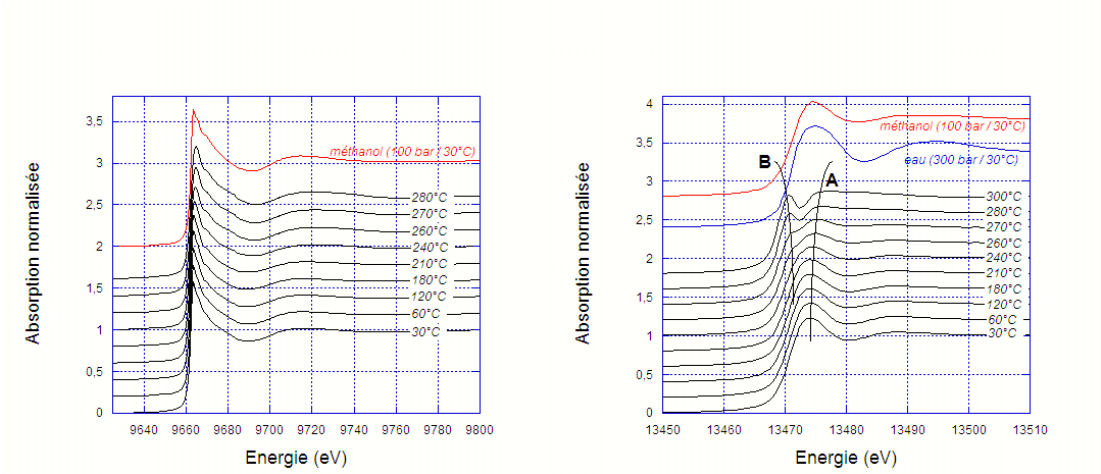


FIG. 5.28 – Comparaison des spectres XANES obtenus aux seuils K du zinc (à gauche) et du brome (à droite) pour une solution de bromure de zinc à 0,0085 mol/ℓ dans l'acétate d'éthyle, à 50 bar et à température croissante. Comparaison avec les spectres obtenus à la même concentration avec du méthanol (seuils K du zinc et du brome) et de l'eau (seuil K du brome) à température ambiante.

Analyse qualitative des spectres XANES Les spectres XANES obtenus pour la solution d'acétate d'éthyle contenant 0,0085 mol/ℓ de bromure de zinc sont représentés en figure 5.28. Au seuil K du zinc, les spectres XANES à chaque température sont très similaire, et présentent une montée abrupte (avec un point d'inflexion à 9 662 eV), une raie blanche suivie d'une décroissance lente avec une rupture de pente (*i.e.* un épaulement) à 9 675 eV. Les évolutions avec la température sont faibles mais nous pouvons malgré tout noter deux points :

- à température ambiante, le spectre est quasi-similaire à celui obtenu à la même concentration avec le méthanol,
- lorsque la température augmente, la raie blanche s'élargit progressivement, et sa position tend à se décaler vers les hautes énergies (environ 1,3 eV entre 30 et 280°C), ce qui implique une profonde modification des orbitales électroniques.

Ces observations simples semblent donc montrer que le zinc est en site tétraédrique dans l'acétate d'éthyle à température ambiante, comme dans le cas du méthanol (complexe majoritairement formé : $ZnBr_2(Met)_2$) et que la géométrie de ce site évolue légèrement avec la température.

Au seuil K du brome (figure 5.28 de droite), les observations sont radicalement différentes : à température ambiante, le XANES est constitué d'une raie blanche assez large (notée A sur la figure). Sa forme est similaire à celle du XANES obtenue à température ambiante avec le méthanol comme solvant. Par analogie on peut donc en déduire que les atomes de brome sont engagés dans la

même structure dans les deux cas et sont liés aux atomes de zinc. En revanche, lorsque la température augmente, la raie blanche se décale vers les hautes énergies (environ 2 eV entre 30 et 300°C), tandis qu'une structure dans le seuil (notée B) apparaît, comme un simple épaulement à 210 et 240°C, de manière plus franche à 260°C et comme un réel pic à 280 et 300°C.

Cette structure de seuil observée à haute température n'est pas présente dans les spectres obtenus avec l'eau, nous ne sommes donc pas en présence de liaisons (Br - O) via un atome d'hydrogène. Les possibilités d'appariement sont limitées pour cet anion. Il n'est plus lié au cation Zn^{2+}, car aucun pré-pic n'est observé pour les liaisons (Zn - Br).

Il peut par contre être lié aux trois autres constituants de la solution, Br, C et H. Un pré-pic de ce type est en effet observé en présence de liaisons covalentes (Br - C), (Br - Br) et (H - Br) (cf. figure 5.29, à gauche). E. Buratini *et al.* ont caractérisé par spectroscopies XANES et EXAFS différents hydrocarbures contenant du brome (bromoéthane, bromobutane, bromopropane...), dans différents milieux polaire (eau) ou non-polaire (n-hexane ou molécule à l'état gazeux) [192] (cf. figure 5.29, à gauche). Ils mettent clairement en évidence la présence d'un pré-pic similaire à celui que nous observons, caractéristique d'une transition du niveau de cœur $1s$ vers un niveau vide p, lorsque le composé bromo-alcane est dans un milieu non-polaire. Ceci peut sembler *a priori* en contradiction avec la nature polaire de l'acétate d'éthyle à température ambiante, à moins que l'effet de la température modifie complètement soit la polarité du solvant, soit le solvant lui-même (dissociation de l'acétate d'éthyle conduisant à la production d'un groupement méthyle CH_3). Les conclusions de cet article, à savoir la corrélation entre la présence d'un pré-pic et la polarité du solvant dans l'eau et le n-hexane, sont donc certainement à nuancer dans notre cas, où les phénomènes sont plus complexes.

P. D'Angelo *et al.* ont analysé les espèces gazeuses Br_2 et HBr [189] (cf. figure 5.29, à droite) : les spectres XANES montrent également un pré-pic, très intense dans le cas de Br_2, beaucoup moins marqué dans le cas de HBr.

En conclusion de cette première approche, nous pouvons nous demander s'il est toujours possible d'étudier la solvatation de $ZnBr_2$ dans l'acétate d'éthyle à haute température et haute pression, puisque ce solvant pourrait avoir subi de profonds changements structuraux, notamment une décomposition partielle. Même si les réponses à ces questions ne sont pas immédiatement accessibles expérimentalement, les molécules d'acétate d'éthyle pourraient par exemple avoir perdu leur polarité, ou les conclusions de la référence [192] pourraient être à prendre avec précaution, les solvants présentés étant différents.

Analyse qualitative des spectres EXAFS Les spectres EXAFS obtenus pour la solution d'acétate d'éthyle contenant 0,0085 mol/ℓ de bromure de zinc sont représentés en figure 5.30, avec comme pour les spectres XANES la comparaison avec des spectres obtenus aux mêmes seuils pour les autres solvants.

À température ambiante, l'ordre local autour des atomes de zinc (figure 5.30, à gauche) est similaire dans l'acétate d'éthyle et dans le méthanol. Les oscilla-

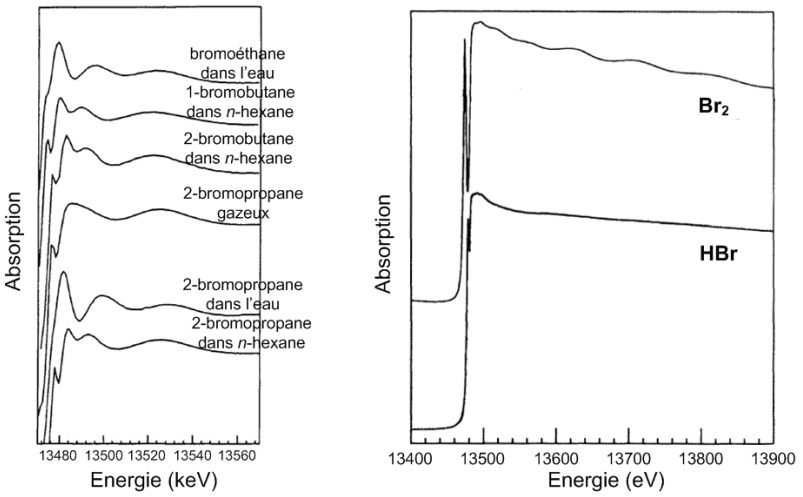


FIG. 5.29 – Spectres XANES au seuil K du brome de composés de références : hydrocarbures bromés en solution [192] (à gauche) et des molécules diatomiques Br_2 et HBr [189] (à droite).

tions ont une amplitude maximale aux alentours de 8 Å^{-1}, caractéristique des liaisons (Zn - Br) (cf. figure 5.13, à gauche). La petite oscillation à 5 Å^{-1} est caractéristique d'un phénomène d'interférences entre deux contributions sinusoïdales, l'une étant liée à la liaison (Zn - Br), l'autre très vraisemblablement, par analogie à ce qui se passe dans le méthanol, à une liaison (Zn - O). Lorsque la température augmente, le maximum de l'amplitude des oscillations se décale sensiblement vers les faibles valeurs de vecteur d'ondes, tout en restant très supérieure au maximum caractéristique des liaisons (Zn - O) à 3 Å^{-1} (cf. figure 5.13). Ce décalage est peut-être dû à une augmentation de la distribution de la longueur de liaison (Zn - Br) (caractérisée par le terme de Debye-Waller) qui amorti l'amplitude des oscillations, ou alors à une proportion croissante de la contribution (Zn - O).

Autour des atomes de brome, les évolutions de l'ordre local semblent beaucoup plus importantes qu'autour du zinc (cf. figure 5.30, à droite). Comme pour le zinc à l'ambiante, le spectre EXAFS dans l'acétate d'éthyle est similaire à celui obtenu dans le méthanol. L'amplitude des oscillations est maximale vers 8 Å^{-1}, indiquant la présence majoritaire de liaisons (Br - Zn) (cf. figure 5.13, à droite). Lorsque la température augmente, une transition progressive s'opère entre le spectre initial et un spectre final complètement différent.

Cette transition est visualisée par la ligne notée C à 4,75 Å^{-1} sur la figure 5.30 : à l'ambiante, cette position est caractéristique d'un maximum d'oscillations, alors qu'à 300°C la position correspond à un minimum. A 300°C, les oscillations ont un maximum vers les basses valeurs de k, caractéristique de la présence d'un atome plus léger que le zinc autour du brome. De plus, leur

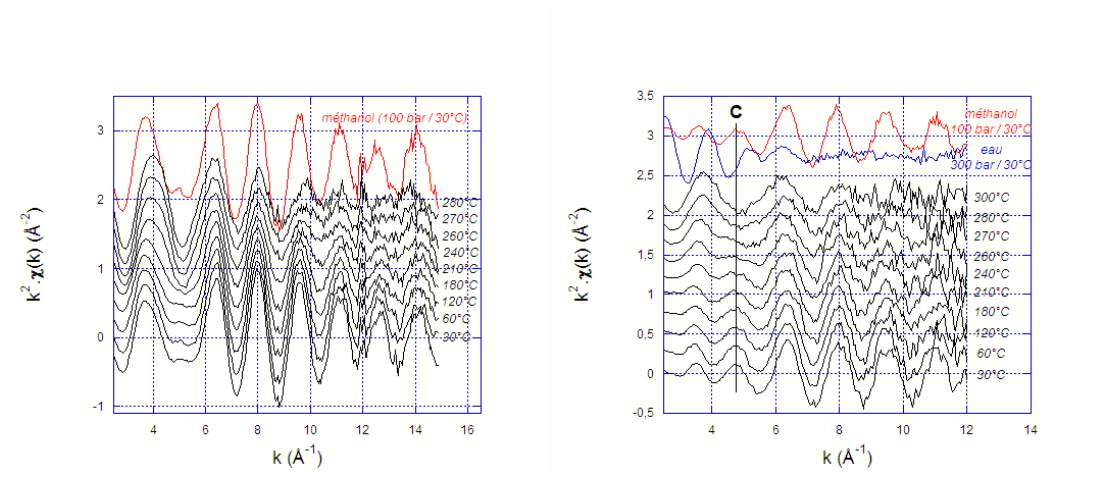


FIG. 5.30 – Comparaison des spectres EXAFS $k^2\chi(k)$ obtenus aux seuils K du zinc (à gauche) et du brome (à droite) pour une solution de bromure de zinc à 0,0085 mol/ℓ dans l'acétate d'éthyle, à 50 bar et à température croissante. Comparaison avec les spectres obtenus à la même concentration avec du méthanol (seuils K du zinc et du brome) et de l'eau (seuil K du brome) à température ambiante.

période est plus grande, caractéristique d'une distance de liaison plus courte. L'analyse XANES et la comparaison avec la littérature avait montré qu'à haute température le brome pouvait être lié à des atomes de brome, de carbone ou d'hydrogène. Seule l'hypothèse de liaisons (Br - C) est cohérente avec l'EXAFS : des liaisons (Br - H) ne produiraient aucun phénomène d'interférences, et des liaisons (Br - Br) conduiraient à des oscillations EXAFS dont l'amplitude serait maximale aux grandes valeurs de vecteur d'ondes.

Synthèse de l'analyse qualitative des spectres d'absorption Cette étude préliminaire et qualitative des spectres obtenus pour le bromure de zinc dans l'acétate d'éthyle a permis de montrer que :

- Les atomes de zinc sont à température ambiante en site tétraédrique, entourés d'atomes de brome et d'oxygène.
- Les atomes de brome semblent être uniquement liés à des atomes de zinc à température ambiante, puis à des atomes de carbone à partir de 240/260°C.

Ces observations permettent d'ajuster les paramètres de départ de simulation des spectres EXAFS.

Simulations des spectres EXAFS Avant de s'intéresser aux détails des résultats, nous pouvons nous interroger sur l'évolution du paramètre $c_R(T)$, dans le cas du bromure de zinc dans l'acétate d'éthyle, représenté en figure 5.31. Les

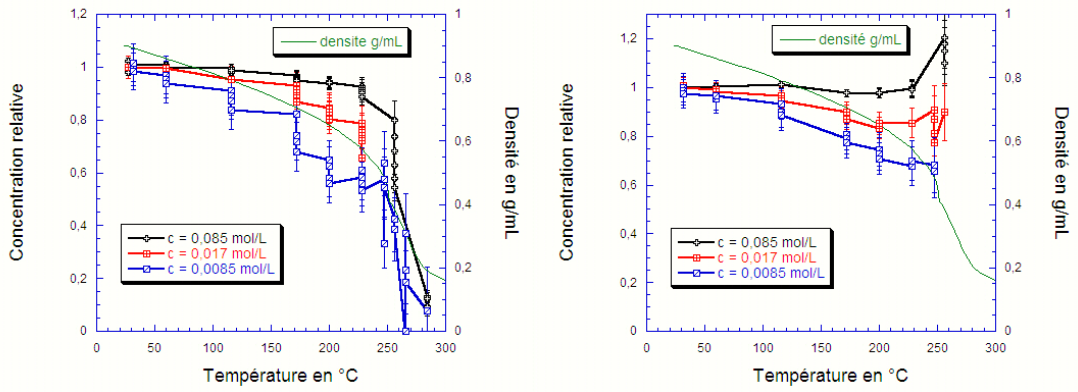


FIG. 5.31 – Évolution avec la température de la concentration relative de zinc et de brome, lors de mesures autour de leur seuil K respectif, dans de l'acétate d'éthyle, pour trois concentrations initiales de $ZnBr_2$ (0,85, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 100 bar.

évolutions présentent deux comportements différents selon le seuil d'absorption considéré. Comme aux seuils K du zinc et du brome, pour les solvants eau et méthanol, la concentration relative de zinc dans l'acétate d'éthyle évolue de la même manière que la densité : ainsi elle reste constante dans une large gamme de température, puis chute en s'approchant du domaine supercritique (à partir de 240°C). En revanche, la concentration relative de brome dans l'acétate d'éthyle reste très forte. Pour des solutions très diluées, elle diminue légèrement avec la température, mais pour des concentrations plus fortes, elle reste constante, et égale à 1 environ.

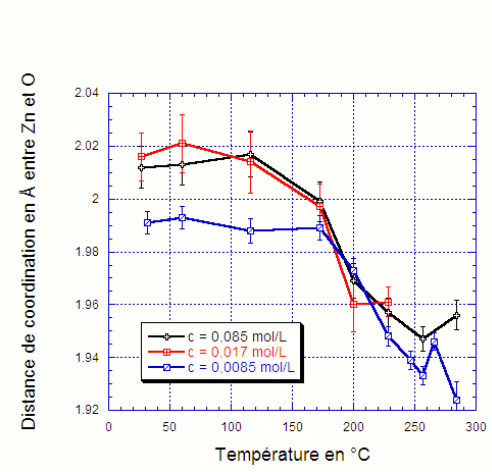
Les résultats des simulations des spectres EXAFS sont reportés dans les figures 5.32 et 5.33. Comme notre étude qualitative nous l'avait laissé supposer, ces simulations ont été réalisées en prenant en compte autour des atomes de zinc, des liaisons (Zn - O) et (Zn - Br), et autour des atomes de brome, des liaisons (Br - C) et (Br - Zn). L'ajout de liaisons (Zn - C) et (Br - O) est exclue, les résultats des ajustements étant aberrants.

Comme dans le cas des paramètres du bromure de zinc dans du méthanol ou de l'eau, l'effet de la concentration est très faible, et il ne sera pas détaillé.

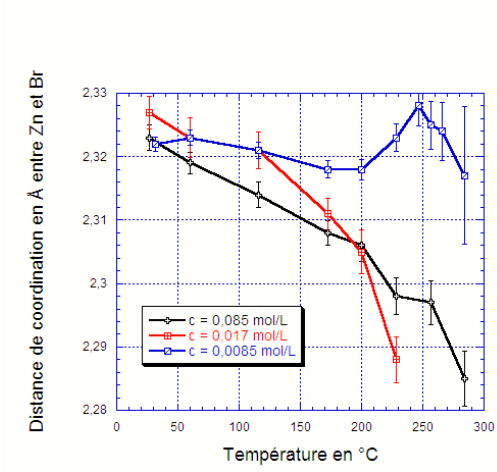
- La distance entre le zinc et l'oxygène, r(Zn - O) décroît entre 2 et 1,93 Å (±0,01 Å), alors que le nombre de voisins correspondant est quasiment constant en fonction de la température, avec des valeurs comprises entre 1,6 et 2,6 (±0,1). Le zinc reste donc partiellement solvaté à haute température.
- Les distances entre le zinc et le brome ont tendance à diminuer avec la température : r(Zn - Br) passe de 2,325 à 2,29Å (±0,005Å), et r(Br - Zn)

Acétate d'éthyle – seuil K du zinc

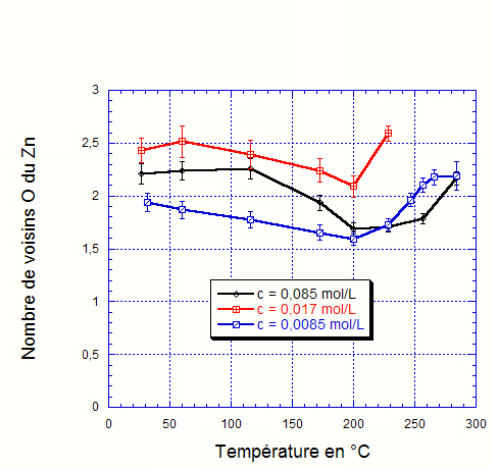
Distance Zn – O



Distance Zn – Br



Nombre de voisins O



Nombre de voisins Br

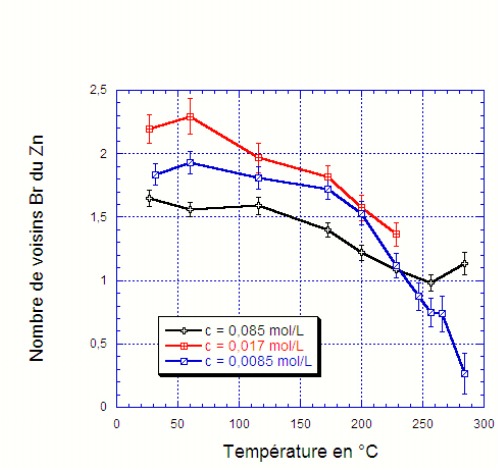
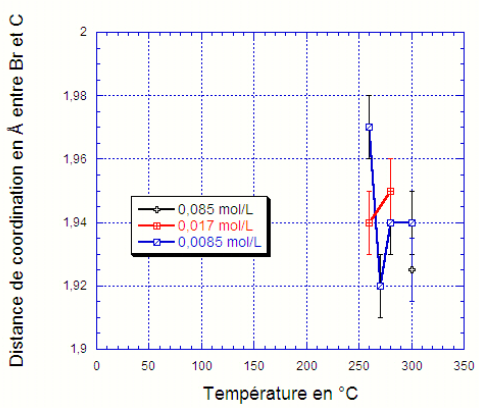


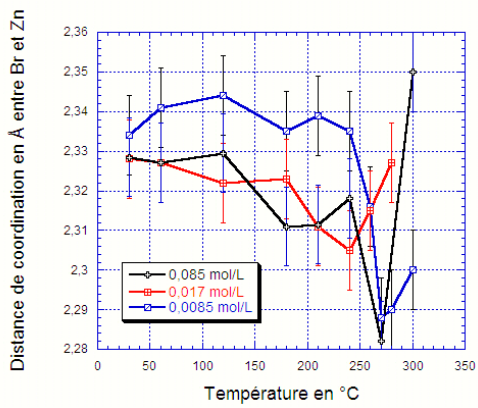
FIG. 5.32 – Évolution avec la température des paramètres structuraux de l'EXAFS pour différentes concentrations de $ZnBr_2$ dans de l'acétate d'éthyle (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 50 bar, au seuil K du zinc.

Acétate d'éthyle – seuil K du brome

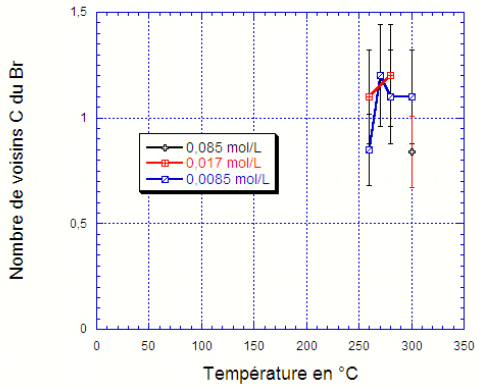
Distance Br – C



Distance Br – Zn



Nombre de voisins C



Nombre de voisins Zn

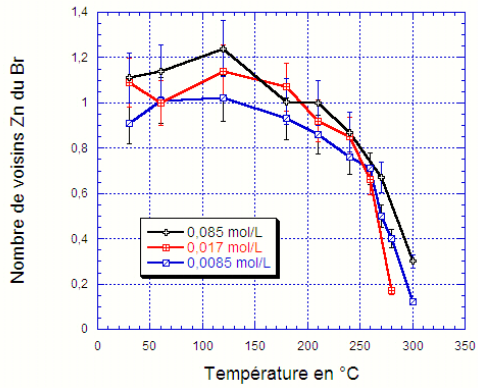


FIG. 5.33 – Évolution avec la température des paramètres structuraux de l'EXAFS pour différentes concentrations de $ZnBr_2$ dans de l'acétate d'éthyle (0,085, 0,017 et 0,0085 mol/ℓ), à 50 bar, au seuil K du brome.

de 2,33 à 2,29 (±0,01Å), avec pour cette dernière distance une contraction sur les dernières températures jusqu'aux valeurs de départ, que l'on ne retrouve pas au seuil K du zinc. Les valeurs des distances sont donc cohérentes.

- Les nombres de voisins brome du zinc et zinc du brome diminuent avec l'augmentation de la température : le nombre de voisin brome du zinc passe de [1,6 – 2,3] à [0,25 – 1,1] et le nombre de voisin zinc du brome de 1±0,1 à 0,2±0,1.
- Simultanément à la perte des liaisons (Zn - Br), la liaison (Br - C) apparaît. Cette liaison est désordonnée, c'est-à-dire que la distance (Br - C) varie dans le temps, ce qui se traduit un facteur de Debye-Waller légèrement important (jusqu'à $12{,}3.10^3$ Å^2). Lors des simulations, il était difficile de la faire apparaître à moyenne température (avant 260°C), ce qui peut s'interpréter comme une instabilité de la liaison. Ses caractéristiques sont une distance autour de 1,94±0,02 Å, et un nombre de voisin C autour de 1±0,2.

Les simulations EXAFS ont donc permis de montrer qu'à température ambiante le bromure de zinc dans l'acétate d'éthyle semblait former des complexes avec les molécules du solvant (noté AcEt). Les ions Zn^{2+} et Br^- sont totalement associés, et ces complexes sont certainement du type $ZnBr_2(AcEt)_2$, comme pour le méthanol à température ambiante et l'eau à partir de 200°C environ. La structure de ces complexes est vraisemblablement tétraédrique, même si l'ordre local est sensiblement différent des autres cas de figure rencontrés, ce qui pourrait être lié à la taille de la molécule d'acétate d'éthyle, beaucoup plus grosse.

L'analyse EXAFS de A. Sadoc *et al.* [176] suggère des complexes du type $ZnBr_2$, ou $ZnBr_2O_2$, et une structure similaire à celle du cristal anhydre $ZnBr_4$, avec les paramètres suivants, pour une concentration de 0,05 g/mℓ (à température et pression ambiante) : d'une part N(Zn - O)= 2, r(Zn - O)= $1,93$Å, r(Zn - Br)= $2,3$ Å, ces paramètres étant en accord avec nos résultats, et d'autre part N(Zn - Br)= 4, N(Br - Zn)= 2 ce qui est supérieur d'un facteur 2 aux valeurs de notre étude. Cette différence provient certainement de la différence de concentration, qui joue sur la proportion d'espèces entre $ZnBr_2$ et $ZnBr_2(H_2O)_2$.

Lorsque la température augmente, d'importants changements structuraux apparaissent : le zinc reste associé à de l'oxygène et du brome, mais le brome s'associe également au carbone, ce qui nous a permis d'émettre l'hypothèse que la structure du solvant lui-même était modifiée, par exemple lors d'une décomposition partielle. Les faibles variations de la permittivité diélectrique de l'acétate d'éthyle ne permettent pas à elles-seules de décrire les variations de solvatation des ions Zn^{2+} et Br^-. Cette observation ne peut être confirmée de manière globale par d'autres études, car il n'en existe pas à notre connaissance. Seule la distance (Br - C) peut être comparée : E. Burattini *et al.* estiment cette distance entre 1,89 et 1,93 Å dans du bromoéthane, ou du bromobutane (*etc...*) en solution [192] et K.A. Evans *et al.* à 1,94 Å [193]. Ces deux études sont donc tout à fait conformes à nos résultats.

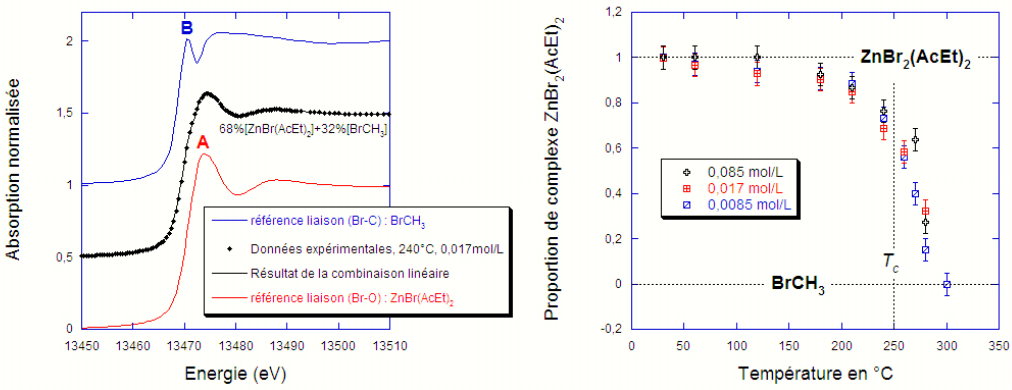


FIG. 5.34 – Estimation de la proportion de complexes $ZnBr_2(AcEt)_2$ (à droite), grâce à des simulations utilisant des combinaisons linéaires de deux spectres différents à 30°C (A) et 300°C (B) (et 50 bar), représentant respectivement les liaisons (Br – O) et (Br – C). À gauche, exemple de simulation à 240°C, 50 bar.

Proportion des espèces en présence à partir des spectres XANES La transition entre les complexes de type $ZnBr_2(AcEt)_2$ et l'association (Br - C) est particulièrement bien illustré pour la concentration la plus faible (0,0085 mol/ℓ) : à 30°C 100% des atomes de brome sont associés au premier complexe, et à 300°C l'ensemble des atomes de brome semble être associé au complexe carboné (N[Br-C]=1,1 – N[Br-Zn]=0,1). Les spectres XANES obtenus pour ces deux conditions de concentration et de température semblent donc être de bonnes références pour ces deux structures.

Nous avons alors simulé les spectres XANES relatifs à cette concentration au seuil K du brome sur toute la gamme de température, à partir de combinaisons linéaires de ceux aux températures extrêmes. Ces spectres révèlent en effet la structure et la géométrie locale des espèces sondées. La figure 5.34, à gauche représente un exemple de simulation : le spectre à 30°C correspond à la référence A, et celui à 300°C à B. Les données expérimentales à 240°C sont évaluées à 68% de A plus 32% de B. La figure de droite représente alors l'évolution de la proportion de $ZnBr_2(AcEt)_2$ (*i.e.* de « spectre A ») en fonction de la température. Les valeurs 1 et 0 correspondent aux deux extrêmes choisis.

Cette figure montre que la transition entre les deux composés se fait de manière relativement homogène et régulière, sur environ 60°C (entre 80 et 20%). De plus, cette transition se fait dans le domaine supercritique : les changements observés sont donc à relié au comportement des fluides supercritiques, ou plus généralement au changement de structure du solvant, plutôt qu'aux variations de la permittivité diélectrique.

5.6.6 Discussion et comparaison des résultats relatifs au bromure de zinc

Lien entre la permittivité diélectrique et le nombre de liaisons hydrogène Les corrélations entre les molécules du solvant par les liaisons hydrogène sont responsables d'un découplage entre la permittivité diélectrique ϵ et le moment dipolaire, notamment par l'intermédiaire du facteur de Kirkwood (cf. chapitre 1 pour l'eau, et les sous-sections 5.2.2 et 5.2.3 pour respectivement le méthanol et l'acétate d'éthyle). Ainsi, les moments dipolaires des trois solvants que nous avons utilisés sont du même ordre de grandeur (entre 1,7 et 1,85 D), alors que les permittivités diélectriques peuvent être classées schématiquement selon leurs valeurs décroissantes de la façon suivante :

- Eau à 27°C, $\epsilon = 81,3$,
- Eau à 200°C, $\epsilon = 30$ – méthanol à 20°C, $\epsilon = 32,7$,
- Eau à 379°C, $\epsilon = 6$ – acétate d'éthyle à 20°C, $\epsilon = 6,02$, méthanol à 260°C, $\epsilon = 2,0$,

Ces données sont à relier au nombre de liaisons hydrogène, comme le faisait la figure 5.3.

Influence de la permittivité diélectrique sur les propriétés de solvatation En comparant les paramètres EXAFS du bromure de zinc dans de l'eau, du méthanol et de l'acétate d'éthyle, nous avons pu relier les valeurs de la permittivité ϵ à la solvatation ionique. En particulier, nous avons pu remarquer les comportements suivants :

- pour les plus fortes valeurs de ϵ (≈ 80), les ions sont totalement solvatés, et présents dans des sphères d'hydratation, où ils ne subissent aucune interaction réciproque.
- Pour des valeurs intermédiaires de ϵ (≈ 30), la solvatation des ions est de plus en plus partielle, et ces derniers peuvent former des complexes du type $ZnBr_2O_2$. Cet effet a notamment été observé par T. Takamuku *et al.* [194] et [195].
- Lorsque la permittivité diélectrique est très faible, la proportion de complexes $ZnBr_2O_2$ augmente.

Ces remarques mettent donc en lumière le lien entre les propriétés de solvatation et la permittivité diélectrique. Cependant, une limitation de cette théorie peut être trouvée dans le comportement à haute température de $ZnBr_2$ dans l'acétate d'éthyle, où des changements structuraux très importants apparaissent lors de nos expériences, sans réel changement de la permittivité théorique. Ces propriétés sont à certainement liées à celles des fluides supercritiques.

Influence des propriétés des fluides supercritiques Pour les trois solvants étudiés, nous n'avons observé des phénomènes de précipitation qu'à très basse densité, ce qui laisse supposer que la valeur de la permittivité diélectrique n'est jamais suffisamment faible pour ne plus solvater les ions. La coexistence de zones de densités différentes dans les fluides supercritiques permet de bénéficier

à la fois des propriétés du gaz, à savoir une faible viscosité, associée à une diffusivité moléculaire élevée, ce qui les rend idéaux pour le transfert de matière, et celles du liquide, à savoir les propriétés de solvatation.

Il est donc possible que les propriétés de solvatation des liquides soient conservées dans les zones de haute densité, et que certaines propriétés macroscopiques, possèdent un analogue local. En particulier, nous avons démontré dans notre étude, notamment dans le chapitre 3, qu'un certain nombre de liaisons hydrogène est conservé dans le domaine supercritique, à l'intérieur des clusters de molécules d'eau. Sachant que ces liaisons hydrogène sont responsables de la haute valeur de la permittivité diélectrique à température ambiante dans l'eau, nous pouvons imaginer qu'à l'échelle locale, cette permittivité connaît également des fluctuations en fonction de la densité dans le domaine supercritique. Les valeurs faibles mesurées et calculées à haute température ne seraient alors que des valeurs moyennes, et ce paramètre serait plus important dans les zones de type liquide. Cette hypothèse est cohérente avec les conclusions du chapitre 4, où nous avons montré que les ions se plaçaient à l'intérieur des zones de haute densité.

Une dernière remarque concerne l'effet de la concentration des ions dans les différents solvants que nous avons étudiés. Ainsi, notre étude s'est intéressée à des solutions dont la concentration initiale en $ZnBr_2$ était comprise entre 0,0085 et 0,085 mol/ℓ, et nous n'avons pas vu d'influence de ce paramètre sur les oscillations EXAFS, et donc sur les propriétés de solvatation. Nos conclusions sont donc valables dans une large gamme en concentration de solutions très diluées, ce qui signifie que les propriétés des solvants étaient prépondérantes devant les interactions entre les ions.

5.7 Comparaison avec la solvatation du bromure de gallium

Lors de ma thèse, je me suis également intéressée à la solvatation du bromure de gallium $GaBr_3$ dans différents solvants. En particulier, des expériences de spectroscopie d'absorption X ont été menées dans l'eau liquide et supercritique, en suivant une évolution isobarique de la température. Les mêmes expériences ont été menées dans le méthanol et l'acétate d'éthyle à température et pression ambiante.

Concernant les solutions aqueuses, l'étude a été faite dans son intégralité et sera prochainement publiée dans le « Journal of Molecular Liquids », reproduit dans l'annexe C. Les détails, ainsi que la bibliographie concernant la solvatation de $GaBr_3$ peuvent y être consultés. Dans le corps de ce manuscrit, j'ai choisi de ne m'intéresser qu'aux points de comparaison avec l'étude de $ZnBr_2$. Je n'en donnerai donc que les conclusions générales dans cette section.

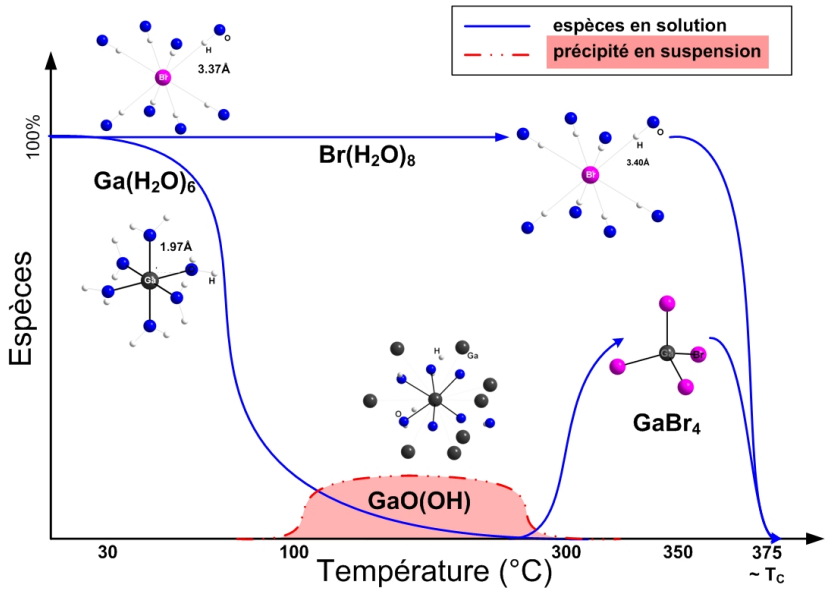


FIG. 5.35 – Évolution schématique de la solvation du bromure de gallium dans de l'eau entre 30 et 375°C à 300 bar.

5.7.1 Cas de l'eau : comparaison de l'évolution avec la température

Grâce aux paramètres de l'EXAFS issus de mesures aux seuils K du gallium et du brome, nous avons déterminé la structure de coordination du bromure de gallium dans de l'eau à 300 bar, pour deux concentrations différentes (0,17 et 0,017 mol/ℓ). La figure 5.35 représente de manière schématique ces résultats.

A température ambiante, le gallium et le brome sont totalement solvatés : le gallium est pris dans une structure tétraédrique $Ga(H_2O)_6$, et le brome dans une structure octaédrique $Br(H_2O)_8$. Lorsque la température augmente (entre 100 et 330°C), les cations Ga^{3+} forment des oxy-hydroxydes $GaO(OH)_s$, sous la forme de colloïdes en suspension, puis précipitent. Ce comportement est caractérisé par la baisse de la concentration relative de gallium et l'apparition d'une couche de coordination (Ga - Ga)[16]. Parallèlement, les anions Br^- restent solvatés.

A partir de 300°C, le gallium qui était sous forme de précipité, est dissous à nouveau, à la hauteur de 25% à 50% de la quantité totale de gallium (selon la concentration initiale de $GaBr_3$). Des paires d'ions apparaissent, et le gallium forme des complexes tétraédriques avec le brome, du type $GaBr_n(H_2O)_{4-n}$, avec n pouvant être égal à 2, 3 ou 4. Dans le domaine supercritique, ces complexes sont en équilibre avec les précipités de gallium $GaO(OH)_s$, et des anions Br^-

[16] En effet, les données issues des simulations EXAFS ne nous permettent pas de distinguer les liaisons (Ga - O) de GaO(OH) ou de $Ga(H_2O)_6$.

solvatés. Cette étude permet donc d'observer les qualités de solvatation des fluides supercritiques, qui arrivent à re-solvater des ions précipités, grâce à la formation de paires d'ions.

Dans les deux études concernant le bromure de zinc ou de gallium en solution aqueuse, l'anion brome est soumis à une solvatation progressive, quasiment identique dans les deux cas. Il n'est donc pas influencé par le cation. En revanche, les comportements du gallium et du zinc sont totalement différents : le zinc perd sa structure d'hydratation progressivement, et forme à haute température des complexes avec le brome et les molécules d'eau, tandis que le gallium précipite sous forme de colloïdes dans un premier temps, avant de former également des complexes avec le brome et l'eau. Ce comportement est cohérent avec les interactions coulombiennes entre les molécules d'eau et les cations, plus fortes dans le cas du gallium, qui conduisent à sa précipitation.

5.7.2 Cas du méthanol et de l'acétate d'éthyle : comparaison à température ambiante

Pendant ma thèse, j'ai pu également réaliser des mesures de spectroscopie d'absorption X sur le bromure de gallium dans du méthanol et de l'acétate d'éthyle, dans les conditions ambiantes de température et de pression. Les données ont été acquises au seuil K du gallium, en mode transmission, sur la ligne de lumière BM25A de l'ESRF, dont une description peut être trouvée dans la référence [196].

La figure 5.36 propose une comparaison des coefficients d'absorption normalisé μ, et des oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$, pour les trois solvants et une même concentration de 0,17mol/ℓ. La figure 5.37 présente les différentes solutions de bromure de gallium, avec les concentrations correspondantes, et les résultats des simulations EXAFS.

Comparaison de l'EXAFS des trois solvants à température ambiante
La figure 5.36 peut notamment être comparée à la figure en haut à gauche 5.14, qui en est l'analogue au seuil K du zinc, pour les mêmes solvants, mais une concentration différente. Dans le cas de l'eau aux deux seuils, on retrouve la forte amplitude à bas k, synonyme de la présence de voisins oxygène, tandis que dans le méthanol et l'acétate d'éthyle, l'amplitude est plus faible. Inversement, l'amplitude autour de 8 Å^{-1} est forte pour le méthanol et l'acétate d'éthyle, et faible pour l'eau. Ainsi, les ions zinc et brome d'une part, et gallium et brome d'autre part subissent des interactions réciproques dans ces deux solvants, tandis qu'ils sont totalement solvatés dans l'eau.

De manière plus détaillée, si nous comparons les paramètres issus des simulations EXAFS aux seuils du zinc et du gallium, nous obtenons les résultats suivants à température ambiante[17] :

[17] Dans cette comparaison, les concentrations de bromure de zinc et de gallium dans le méthanol et l'acétate d'éthyle sont de 0,085 mol/ℓ. Dans l'eau, celle de bromure de zinc est également de 0,085 mol/ℓ, tandis que celle de bromure de gallium est de 0,17 mol/ℓ. Les pressions ne sont pas identiques, mais leur effet est négligeable à température ambiante.

$GaBr_3$ dans différents solvants

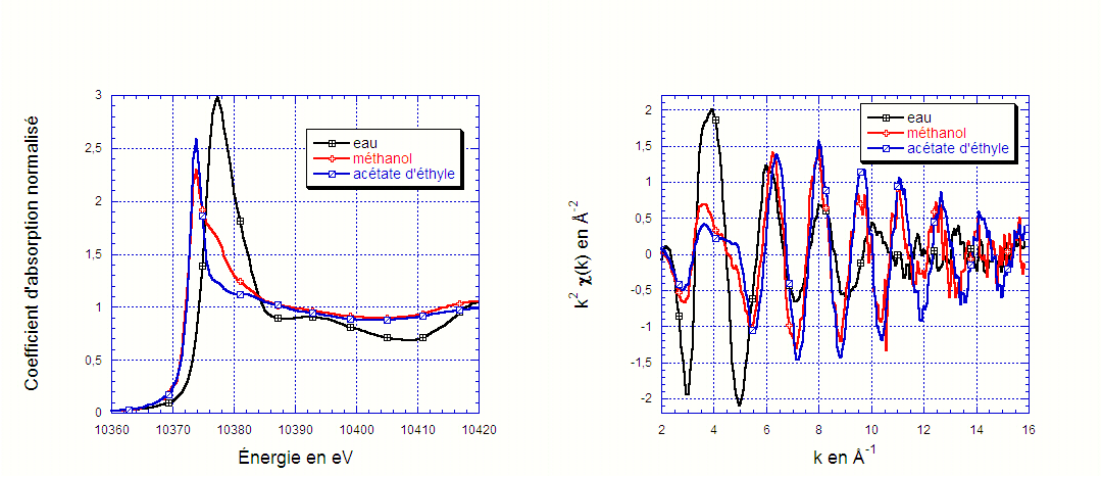


FIG. 5.36 – Comparaison au seuil K du gallium du coefficient d'absorption normalisé μ (à gauche), et des oscillations EXAFS $k^2\chi(k)$ (à droite), pour du bromure de gallium dans de l'eau, du méthanol et de l'acétate d'éthyle, aux conditions ambiantes de température et de pression, pour une même concentration de 0,17mol/ℓ.

- Dans l'eau, le zinc comme le gallium sont totalement solvatés, avec autour du gallium plus de voisins oxygène (6,4 contre 5 expérimental et 6 théorique pour le zinc), et plus proches (1,97 Å contre 2,03 Å), ce qui est cohérent avec la charge ionique supérieure du gallium, qui attire les molécules d'eau.
- Dans le méthanol et l'acétate d'éthyle les comparaisons sont identiques : les nombres de voisins oxygène et les distances de coordination correspondantes sont inférieurs dans le cas du gallium. Ainsi dans le méthanol, le gallium est entouré de 1,3 atomes d'oxygène à 1,96 Å, tandis que le zinc est entouré de 2 atomes d'oxygène à 2,00 Å. Dans l'acétate d'éthyle, le gallium d'1,1 atomes O à 1,91 Å, et le zinc est entouré d'1,9 atomes O à 2,01 Å.

  Dans ces deux solvants, le zinc et le gallium possèdent une couche de coordination d'atomes de brome. Ils sont plus nombreux autour du gallium, mais les distances de coordination sont quasiment les mêmes : dans le méthanol, le gallium est entouré de 3,2 atomes de brome à 2,33 Å, tandis que le zinc est entouré d'1,7 atomes de brome à 2,34 Å. Dans l'acétate d'éthyle, le gallium de 3,7 Br à 2,30 Å, et le zinc est entouré d'1,7 Br à 2,32 Å.

Solvant utilisé	Voisin considéré	N_i	r_i en Å	ΔE en eV	σ_i^2 en Å^2	R
Eau 0,17 mol/ℓ	O	6,4±0,5	1,974±0,008	4,2±1,0	0,0059±0,001	0,01
Eau 0,68 mol/ℓ	O	6,3±0,4	1,965±0,008	3,6±0,4	0,0053±0,0008	0,009
Méthanol 0,085 mol/ℓ	O	1,3±0,5	1,965±0,03	-0,8±2,7	0,0030	0,02
	Br	3,2±0,7	2,330±0,001		0,0048±0,001	
Méthanol 0,17 mol/ℓ	O	2,0±0,3	1,943±0,008	-1,8±0,8	0,0030±0,0012	0,002
	Br	3,2±0,2	2,324±0,003		0,0051±0,0004	
Acétate d'éthyle 0,085 mol/ℓ	O	1,1±0,5	1,908±0,008	-2,4±1,5	0,0055	0,008
	Br	3,7±0,4	2,305±0,002		0,0044±0,0005	
Acétate d'éthyle 0,17 mol/ℓ	O	1,3±0,2	1,908±0,008	-1,5±0,8	0,0055±0,0019	0,001
	Br	3,3±0,1	2,305±0,002		0,0038±0,0002	

FIG. 5.37 – Paramètres de l'EXAFS issus des simulations des spectres au seuil K du gallium, pour les différents solvants et concentrations utilisés. Le domaine en k utilisé était [2,3 - 14,5Å^{-1}], et le facteur de proportionnalité S_0^2 était fixé à 1.

Comparaison de l'EXAFS des trois solvants à des valeurs équivalentes de la permittivité diélectrique Comme nous l'avons fait dans le cas de l'eau, il peut être intéressant de comparer les valeurs issues des simulations EXAFS, pour des températures où la permittivité diélectrique est du même ordre de grandeur. Ainsi, à 197°C dans l'eau, le gallium est sous forme oxy-hydroxydes $GaO(OH)_s$, en suspension, contrairement au gallium dans le méthanol à température ambiante, où des complexes du type $GaBr_n(CH_3OH)_{4-n}$ existent. Le comportement du gallium selon le solvant est donc totalement différent du zinc.

À 377°C, le gallium dans l'eau est sous forme de complexes $GaBr_n(H_2O)_{4-n}$, ($n = 2$, 3 ou 4), ou de traces de $GaO(OH)_s$. Les distances de coordination autour du gallium sont les mêmes dans l'eau à 377°C et dans l'acétate d'éthyle à 30°C, tandis que les nombre de voisins oxygène et brome sont sensiblement différents (dans l'acétate d'éthyle, on voit 64% de moins d'atomes d'oxygène autour du gallium, et 32% de plus d'atomes de brome).

En conclusion, il semble que les comportements du gallium et du zinc peuvent parfois être relativement similaires :

- dans l'eau à température ambiante, ($\epsilon \approx 80$), où les cations sont tous deux totalement solvatés,
- dans l'eau supercritique et l'acétate d'éthyle à température ambiante ($\epsilon \approx 6$), où ils forment des complexes avec les atomes de brome et d'oxygène,

En revanche, dans un domaine intermédiaire de permittivité diélectrique ($\epsilon \approx 30$), le comportement de ces deux cations diffèrent, et celui du gallium apparaît plus complexe : ainsi, dans le méthanol à température ambiante, il est partiellement solvaté et partiellement entouré de brome, tandis que dans l'eau autour

de 200°C, il forme des colloïdes oxy-hydroxydes. Ces comparaisons sont schématisées en figure 5.38.

Dans la section précédente, concernant le bromure de zinc, nous avons établi un lien entre la permittivité diélectrique et les propriétés de solvatation des ions, même si cette comparaison était nuancée par le comportement de $ZnBr_2$ dans l'acétate d'éthyle à haute température, où le brome forme des liaisons avec le carbone, alors que ϵ varie très peu. La remarque précédente sur la solvatation de $GaBr_3$ dans le méthanol montre également les limites de cette théorie, qui ne peut être systématisée.

Enfin, dans une certaine mesure, les effets observés dépendent des espèces mises en présence. En particulier, on peut imaginer que le gallium n'est que partiellement solvaté (ou partiellement lié au brome) à cause du faible nombre d'ions gallium introduit, à savoir un ion gallium pour trois ions brome, alors que le rapport était de deux dans le cas de $ZnBr_2$. Nous pourrions donc compléter ce travail par une étude comparative de la solvatation du gallium en fonction de la quantité de brome en solution, en ajoutant par exemple un sel de fond de type NaBr.

Ainsi, différents phénomènes entrent en jeu dans la solvatation des ions étudiés :

- les valeurs de la permittivité diélectrique,
- les propriétés particulières des fluides supercritiques,
- la charge du cation,
- les espèces initialement en présence.

Même si dans certaines conditions nous avons pu isoler l'influence de ces différents paramètres, notre étude montre donc qu'il est difficile de bâtir une théorie entière sur uniquement l'un d'entre eux.

5.8 Conclusion

Dans une certaine mesure, ce chapitre nous a permis de préciser le rôle de la permittivité diélectrique sur la solvatation ionique, cette permittivité étant un paramètre pertinent pour notre étude, en l'absence de fluctuations de densité. Ainsi, l'ordre local du bromure de zinc dans les différents solvants étudiés dépend fortement de ce paramètre. Plus particulièrement, à permittivité diélectrique constante, les sphères de coordination sont les mêmes pour différentes valeurs de température, par exemple dans l'eau à 190°C et dans le méthanol à température ambiante, ou dans l'eau à 380°C et dans l'acétate d'éthyle à 30°C.

Ainsi, si la permittivité diélectrique est très forte, par exemple dans l'eau à température ambiante, le brome et le zinc sont totalement solvatés, et possèdent une structure faite de couches d'hydratation (dans le cas de l'eau). Lorsque ce paramètre diminue, les couches de solvatation disparaissent progressivement, et des complexes se forment entre l'oxygène, le brome et le zinc, notamment $ZnBr_2O_2$. Cependant, dans l'acétate d'éthyle, les changements structuraux observés n'ont pas pu être reliés aux variations de cette permittivité, notamment l'apparition d'une liaison (Br - C).

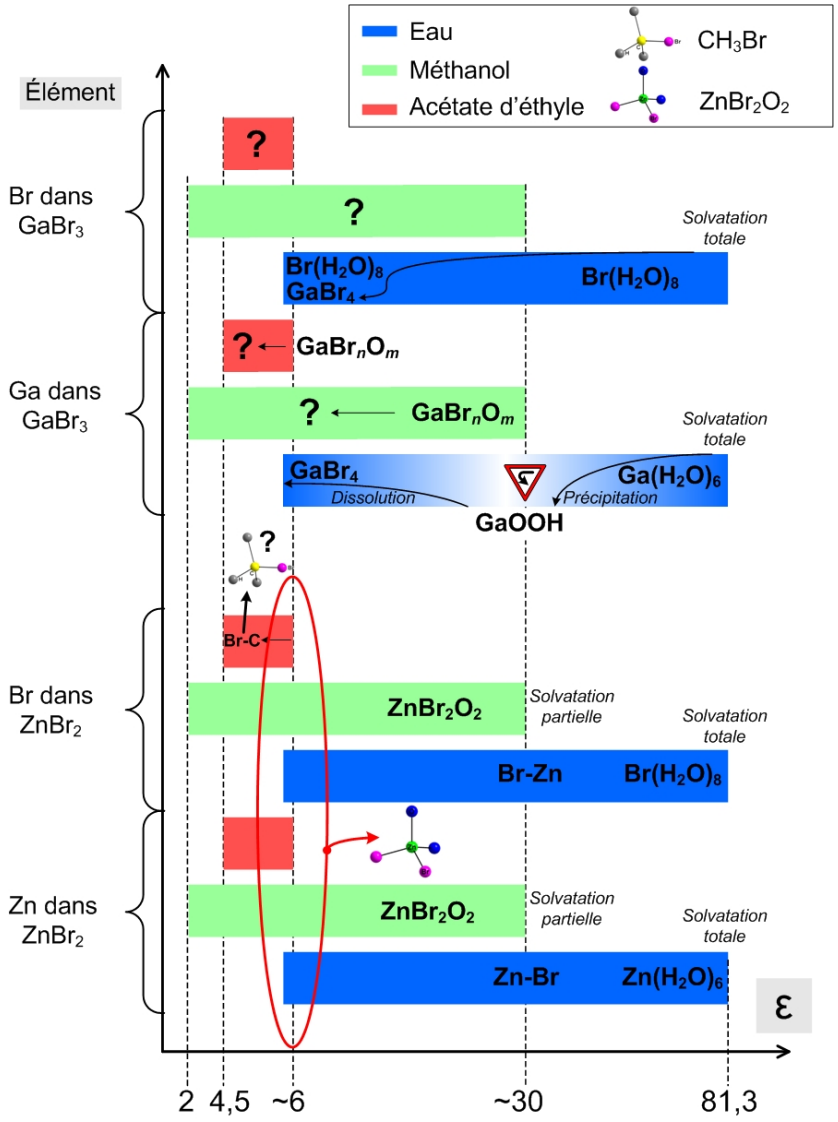


FIG. 5.38 – Représentation schématique des évolutions de la solvatation de $ZnBr_2$ et $GaBr_3$ selon la permittivité diélectrique du solvant.

Par ailleurs, nous avons constaté que pour les concentrations très diluées que nous avons étudiées, les ions ne précipitent que pour des densités de type gaz. Nous pouvons relier ce phénomène aux propriétés particulières des fluides dans le domaine des fluctuations de densité, qui correspond par exemple à 300 bar à environ 20°C autour de l'isochore critique, soit une différence de densité de 0,21 g/mℓ. Les ions restent partiellement solvatés dans les zones de haute densité, où il serait nécessaire de définir une permittivité diélectrique locale.

Nous pouvons alors relier les propriétés de solvatation au nombre de liaisons hydrogène dans le solvant utilisé. Ainsi, grâce au formalisme de Kirkwood, nous savons que ce nombre est responsable des fortes valeurs de la permittivité à polarisation fixée, par exemple pour l'eau à température ambiante. Ainsi, comme les liaisons hydrogène sont localisées dans les zones de haute densité dans le domaine supercritique, nous pouvons imaginer que la bonne solvatation des ions liée à une valeur locale de la permittivité, est elle-même reliée à la présence de liaisons hydrogène à l'échelle locale.

La comparaison avec le bromure de gallium nous a permis d'affiner cette étude, notamment d'évaluer le rôle de la charge. Ainsi, dans un domaine intermédiaire en température, le gallium précipite puis est re-dissous, à cause de sa plus forte charge, et des interactions coulombiennes avec les molécules d'eau. Les données correspondant au méthanol et à l'acétate d'éthyle à température ambiante ont montré que le comportement des ions n'était pas gouverné par la seule valeur de ϵ. En effet, le comportement du bromure de gallium n'est pas le même dans le méthanol et dans l'eau à 190°C. Cependant, ce dernier résultat n'est donné que par une seule expérience et doit être confirmé.

Ainsi, une nouvelle série d'expériences sur la ligne CRG-BM30b à l'ESRF est programmée pour octobre 2008, pendant laquelle nous étudierons la solvatation du bromure de gallium dans du méthanol et de l'acétate d'éthyle, et son comportement avec la température. Cette étude pourra donc confirmer nos remarques, et permettre de compléter la comparaison avec le bromure de zinc.

En outre, il serait instructif de s'intéresser plus en détail au domaine du XANES de nos données, et obtenir des informations de la configuration géométrique autour des ions. Cette étude a notamment été menée par V. Simonet *et al.* [151], [152] dans le cas de l'eau. En ce qui concerne l'acétate d'éthyle, nous avons observé une évolution qualitative du XANES avec l'augmentation de la température, pour les spectres au seuil K du brome, que nous avons associé à l'apparition d'une liaison (Br − C). Ceux au seuil K du zinc, de même que ceux pour les deux seuils relatifs à $ZnBr_2$ dans le méthanol, se recouvraient quasiment. Ces résultats mériteraient d'être approfondis par des simulations.

Enfin, nous pouvons replacer cette étude dans un contexte plus général, notamment la solvation ionique dans d'autres solvants polaires, par exemple le N,N'-dimethylpropyleneurea, dont le moment dipolaire est de 4,23 D et la permittivité diélectrique de 36,1. Ainsi, D. Bobicz *et al.* [197] montrent que, concernant les complexes Ni-Br, la solvatation n'est pas uniquement liée à la valeur de la permittivitét, mais également à l'encombrement des molécules du solvan, ce que les auteurs définissent comme « space demanding ». On peut également se référer au travail de D. Lundberg *et al.* [198], dans lequel la sol-

vatation du bromure de fer dans ce même solvant est étudiée par spectroscopie d'absorption X. Les auteurs remarquent également des différences dans la formation de complexes ioniques entre ce solvant et l'eau pure, et l'attribuent de même à la taille du solvant. Les changements structuraux de $ZnBr_2$ dans l'acétate d'éthyle pourraient donc également s'expliquer par l'encombrement de la molécule $C_4H_8O_2$, et les variations de la permittivité ne peuvent entièrement gouverner la solvatation des ions.

Chapitre 6

Étude de la diffusion Raman inélastique de rayons X de l'eau

6.1 Introduction

Dans les chapitres précédents, nous avons caractérisé la liaison hydrogène des mélanges eau – eau deutérée par spectroscopie Raman (cf. chapitre 3), puis nous nous sommes intéressés à son influence sur les fluctuations de densité par diffusion X aux petits angles (cf. chapitre 4), ou sur les sphères de solvatation autour d'ions en solution par des mesures d'absorption X (cf. chapitre 5).

Cependant, des caractérisations directes de cette liaison pourraient compléter notre étude de manière très satisfaisante. Elles pourraient notamment nous renseigner sur l'existence (ou l'absence) de la liaison, ou plus précisément sur son importance, et sa configuration géométrique. En d'autres termes, nous souhaitons accéder à l'ordre local autour de la molécule d'eau, c'est-à-dire les différentes distances interatomiques et les nombres de voisins.

Il est impossible de sonder directement l'atome d'hydrogène (ou le deutérium), l'absorption X autour des atomes d'oxygène permettrait en revanche de sonder l'ordre local autour des molécules d'eau. Dans le chapitre introductif (chapitre 1), nous avons évoqué des mesures d'absorption X avec des rayons X mous au seuil K de l'oxygène (541 eV), qui permettent d'étudier l'eau à température et pression ambiante.

Cette technique, ou plus précisément de la spectroscopie photoélectronique Auger a ainsi permis de sonder la structure de l'eau à la surface de la glace près de sa température de fusion [199]. Alliée à des méthodes de calcul quantiques *ab initio* utilisant la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), elle a également fourni une caractérisation de la configuration locale des liaisons hydrogène, pour les premières couches de l'échantillon d'eau liquide [69], [200]. Cependant dans

ces études, seule la surface de l'échantillon, ou un faible volume n'est sondé.

Au contraire, la diffusion Raman inélastique X (ou XRS pour « X-ray Raman scattering ») permet de sonder les seuils d'absorption d'un élément léger dans un échantillon massique avec des rayons X durs (ce que nous expliquerons dans la sous-section 6.2.1). Nous pouvons ainsi sonder l'ordre local autour des atomes d'oxygène, et obtenir un spectre classique d'absorption X, tels que ceux obtenus en EXAFS. En outre, dans la perspective d'acquérir un spectre au seuil K de l'oxygène dans l'eau supercritique, seule cette technique est envisageable, car les cellules haute température / haute pression ne permettent pas de travailler sous ultravide et imposent par conséquent d'utiliser des rayons X durs.

L'environnement local de l'oxygène grâce à l'absorption X a été décrit de manière théorique par S. Myneni *et al.* [201] : grâce à des calculs théoriques DFT de spectres d'absorption correspondant à différentes structures de l'environnement local de l'oxygène, les auteurs montrent que certains types de rupture de la liaison hydrogène se manifestent de façon particulière sur les spectres d'absorption.

De manière expérimentales, un des premiers spectres de Raman inélastique X a été obtenu par K. Tohji et Y. Udagawa, au seuil K du carbone avec une énergie des rayons X entre 8 et 9 keV. Plus précisément, l'échantillon analysé était du graphite et la résolution de l'expérience de 6 eV (cf. références [202] et [203]). La bibliographie correspondant aux mesures de Raman inélastique X sur de l'oxygène dans de l'eau sera donnée ultérieurement.

Je détaillerai donc dans ce chapitre le principe physique de la diffusion Raman inélastique X, ainsi que le système de détection du signal développé pour cette étude. Je m'intéresserai enfin aux spectres obtenus au seuil K de l'oxygène pour de l'eau ambiante. La dernière section présentera mes conclusions et les perspectives de cette étude.

6.2 Principe du Raman inélastique X

6.2.1 Historique et principes physiques

La théorie de la diffusion Raman non-résonnante a été développée par Y. Mizuno et Y. Ohmura [204] pour expliquer les observations expérimentales faites par T. Suzuki [205]. La similarité entre les spectres obtenus au seuil K d'éléments légers par absorption de rayons X mous et par la diffusion Raman inélastique a été démontrée de manière théorique par K. Tohji et Y. Udagawa [203] dans le cas du graphite et du diamant. Un article de revue [206] détaille les connaissances théoriques actuelles sur la diffusion Raman inélastique X. Nous allons ainsi présenter très rapidement les éléments importants de cette théorie.

La diffusion inélastique correspond au transfert d'une partie de son énergie d'un photon incident à l'échantillon. Dans le cas des rayons X durs, le transfert se fait entre un photon et un électron lié à des atomes sondés, et la diffusion peut prendre la forme de la diffusion Compton, ou de la diffusion Raman inélastique X. Dans le cas de la diffusion Raman, elle est liée à l'excitation des électrons de cœur des atomes sondés, la perte d'énergie étant due à une transition d'un

électron de cœur vers une orbitale non occupée supérieure, comme dans le cas de la spectroscopie d'absorption X. La diffusion Compton est définie à la fois pour les électrons de cœur, et pour les électrons de valence, le transfert d'énergie se fait pas l'intermédiaire du moment cinétique des photons et des électrons. On pourra consulter les développements de la théorie Compton dans les références [207], [208], [209], [210], ou encore [211].

Par ailleurs, les positions par rapport au pic élastique de ces deux types de diffusion inélastique diffèrent : alors que la position (et l'intensité) du front Compton dépend de l'angle de diffusion, seule l'intensité du signal Raman variera selon ce paramètre angulaire (cette dépendance sera précisée dans le prochain paragraphe en page 6.2.2). Cette propriété sert ainsi à discriminer les deux signaux, en particulier à réduire le fond Compton en choisissant un angle de diffusion θ adéquat, de manière à faire apparaître le signal Raman. Ce dernier processus est décrit dans le schéma de la figure 6.1.

Les mesures de diffusion Raman inélastique permettent donc d'étudier les seuils d'absorption d'éléments légers avec des rayons X durs, alors qu'une mesure classique d'absorption X utiliserait des rayons X mous, ce qui est beaucoup plus difficile d'un point de vue technique. En effet, pour des mesures en température et en pression, l'absorption des rayons X mous par tous les matériaux que nous utilisons (les fenêtres comme les cellules internes) est beaucoup trop importante, et nécessiterait un environnement sous vide incompatible avec des échantillons sous pression[1]. Nous détaillerons dans la section 6.3 les caractéristiques nécessaires de la détection du signal Raman inélastique.

6.2.2 Éléments théoriques de la diffusion Raman inélastique

L'interaction entre un système électronique et un rayonnement correspond à un Hamiltonien non-relativiste de la forme :

$$H = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + V + \sum_i \frac{e}{mc} P_i \cdot A(i) + \sum_i \frac{e^2}{2mc^2} A(i) \cdot A(i) \tag{6.1}$$

$$= H_0 + H_1 + H_2 \tag{6.2}$$

où $H_0 = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + V$ est l'énergie du système électronique et H_1 et H_2 correspondent aux termes d'interaction électron – photon respectivement linéaire et bilinéaire par rapport au potentiel vecteur $A(i)$, la quantité de mouvement étant notée P_i, et la masse de l'électron m, sa charge e et la vitesse de la lumière c. La probabilité w pour qu'un photon soit diffusé s'écrit alors :

$$w = \frac{2\pi}{h} \left|\langle f, j | H_1(2) + H_2(1) | 0, i\rangle\right|^2 \cdot \delta(E_f - E_0 - h(\nu_i - \nu_j)) \tag{6.3}$$

où h est la constante de Planck, et $|0, i\rangle$ et $|f, j\rangle$ décrivent respectivement les états initiaux et finaux, 0 et f se référant à l'électron, et i et j au photon. E

[1] Remarque : les rayons X mous permettent des mesures d'absorption X classique de surface ou pour de faibles volumes sondés (cf. introduction, section 6.1).

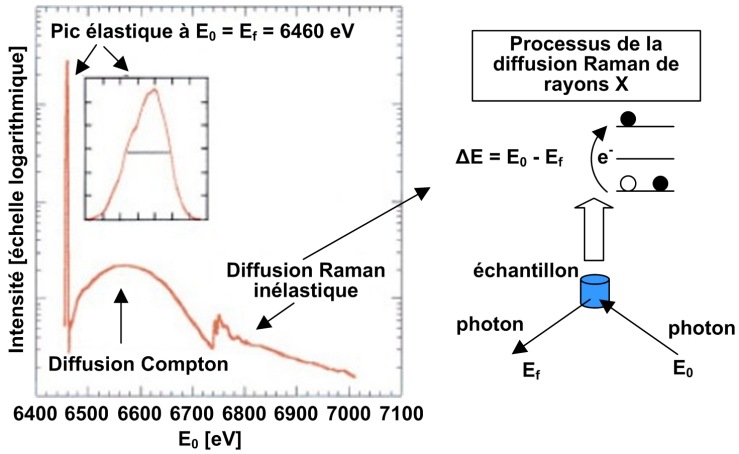


FIG. 6.1 – Schéma représentatif des différents processus de diffusion inélastique, et leur effet sur un spectre en énergie. Le pic élastique correspond à l'énergie de Bragg de l'analyseur, soit ici 6460 eV, et l'énergie représentée en abscisse et celle des photons incidents. Ainsi, le transfert d'énergie correspond au seuil K du carbone, soit 284,2 eV. Cette figure a été faite en s'inspirant de la référence [212].

et ν représentent l'énergie de l'électron et la fréquence du photon (selon leur indice). Enfin, $H_1(2)$ est la contribution au second ordre de H_1, et $H_2(1)$ celle du premier ordre de H_2. Dans le domaine des rayons X durs, où l'énergie des photons est de l'ordre de 10 keV, l'énergie du rayonnement incident $h\nu_i$ est très supérieure à l'énergie d'ionisation $E_f - E_0$ de l'atome (deux ordres de grandeurs dans le cas des atomes légers). Ainsi, le terme $H_1(2)$ est négligeable, et seul doit être pris en compte $H_2(1)$. En intégrant alors sur toutes les directions possibles de la polarisation du rayonnement, la probabilité w s'écrit :

$$w = \frac{4\pi^3 e^4 h}{m^2 \nu_i \nu_j}(1+\cos^2(\theta))\left|\langle f|\exp\left[i(k_j-k_i)r\right]|0\rangle\right|^2 \times \ldots \\ \delta(E_f - E_0 - h(\nu_i - \nu_j)) \tag{6.4}$$

où θ est l'angle de diffusion entre $\vec{k_j}$ et $\vec{k_i}$, les vecteurs d'onde des photons respectivement incident et émergent, et r l'opérateur position de l'électron. Si on note $\vec{q} = \vec{k_j} - \vec{k_i}$, comme $k_j \approx k_i \sim k$ on a :

$$q = 2k\sin(\frac{\theta}{2}) = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\frac{\theta}{2}) \tag{6.5}$$

On peut alors développer l'exponentielle de l'équation 6.4 en série entière. Or dans la région où l'orbitale $|0\rangle$ est non nulle, on a $qr \ll 1$, on peut donc ne considérer dans notre développement uniquement les deux premiers termes de la série entière. De plus, les fonctions $|0\rangle$ et $|f\rangle$ sont orthogonales, ce qui implique

que le premier terme du développement est nul. On obtient donc :

$$w = \frac{64\pi^5 e^4 h}{m^2 c^2}(1+\cos^2(\theta))\sin^2(\frac{\theta}{2})\,|\langle i|r|f\rangle|^2 \tag{6.6}$$

On peut alors remarquer la similitude entre cette probabilité de transition et celle de l'absorption dans l'approximation dipolaire, qui découle de la règle d'or de Fermi :

$$\sigma(w) = 4\pi^2\alpha\hbar w \sum_{f,g} |\langle f|o|g\rangle|^2 \cdot \delta(\hbar w - E_f + E_g) \tag{6.7}$$

où $\sigma(w)$ est la probabilité qu'un électron soumis à un rayonnement électromagnétique transite d'un été initial g vers un état final f, $\alpha = 1/137$ est la constante de structure fine, $\hbar w$ est l'énergie des photons incidents, $\delta(\hbar w - E_f + E_g)$ représente la densité d'état accessibles à l'électron qui transite et o est l'opérateur de transition. Dans le cas de l'approximation dipolaire, o peut s'écrire sous la forme $\vec{\epsilon}\cdot\vec{r}$, avec $\vec{r}$ la coordonnée de l'orbitale sondée, et ϵ le vecteur de polarisation du champ incident.

Ainsi, la théorie développée pour les oscillations EXAFS, comme pour le XANES, pourra être appliquée au signal de diffusion Raman inélastique, à l'exception de la dépendance angulaire du signal Raman[2].

6.3 Détection par des cristaux analyseurs

6.3.1 Historique de la détection par des cristaux analyseurs

La diffusion inélastique donne lieu à une émission polychromatique, il est donc nécessaire d'utiliser une détection résolue en énergie. Deux paramètres caractérisent un tel système de détection : d'une part sa résolution, et d'autre part le nombre de photons pouvant être comptés par unité de temps.

Intérêts du système La détection classique d'un signal de fluorescence en absorption X se fait à l'aide d'un détecteur résolu en énergie (cf. chapitre 5). Ainsi, la ligne CRG-Fame-BM30b[3] utilise un détecteur solide où tous les photons diffusés et émis sont collectés, et l'électronique du détecteur est chargée de les différencier et de les analyser *a posteriori*. La résolution d'un tel système est de l'ordre de 150 à 300 eV selon le temps de mise en forme. Malheureusement, cette électronique peut être saturée lors d'une étude d'éléments dilués dans une matrice fluorescente ([213]). Par ailleurs, il peut être intéressant de séparer les différentes raies d'absorption d'un élément (par exemple séparer la $K\alpha_1$ de la

[2] Il convient de rappeler que cette approximation n'est valable que dans le cas où $qr \ll 1$, dans les autres cas, le développement de l'exponentielle en 6.4 fera en effet intervenir des termes d'ordre supérieur dont il faudra tenir compte.

[3] Les caractéristiques générales de cette ligne de lumière, et en particulier son optique, ont été développées dans le chapitre 5.

$K\alpha_2$ du cuivre, dont l'écartement vaut 19,95 eV [214]), ce qui n'est possible qu'avec une résolution inférieure à celle d'un tel système.

Toutefois, une résolution infiniment petite n'est pas nécessaire. En effet, le faisceau monochromatique envoyé sur l'échantillon possède lui-même une largeur énergétique. Ainsi, sur la ligne CRG-Fame-BM30b, un monochromateur utilisant la raie (220) du silicium, possède une résolution intrinsèque égale à 0,46 eV [186], une étude expérimentale a montré que la résolution totale de la ligne était de cet ordre de grandeur [186]. De plus, il faut prendre en compte cette largeur du trou profond de l'élément étudié : pour reprendre l'exemple du cuivre, le niveau K possède une largeur de 1,55 eV [215], une résolution inférieure est donc inutile.

Un montage de type « cristal analyseur » permet de sélectionner les photons possédant une énergie donnée (en appliquant la loi de Bragg), et de les détecter ensuite à l'aide d'un détecteur non-résolu en énergie, par exemple de type « photomultiplicateur ». Ce type de montage permet d'atteindre une résolution en énergie de l'ordre de l'électronvolt, et ne sera pas saturé par des photons d'une énergie différente. En résumé, les cristaux analyseurs se sont donc développés pour des échantillons dilués dans des matrices fluorescentes, pour séparer les raies d'absorption d'un même seuil d'un même élément, et enfin pour des mesures de diffusion Raman inélastique X.

Les cristaux analyseurs et la diffusion Raman inélastique X Dans le cas de la diffusion Raman inélastique X, la diffusion élastique et la diffusion inélastique Compton peuvent également saturer un détecteur classique. Dans le cas des raies d'absorption des éléments légers, les techniques expérimentales ne peuvent pas encore atteindre des résolutions de l'ordre du trou profond (par exemple celle du niveau K de l'oxygène valant 140 meV[216]), tout en ayant un taux de comptage suffisant. Nous choisissons donc une résolution moins bonne, et un taux de comptage supérieur. Ainsi, la référence [217] donne l'exemple dans le cadre de la diffusion inélastique résonnante d'une résolution de spectromètre de l'ordre de 60 meV, avec un taux de comptage assez important, de l'ordre de 2.10^{11} photons/s. avec un courant moyen dans l'anneau de 100 mA.

Une description générale de la détection par des cristaux analyseurs est donnée par M. Krisch *et al.* [218], ou par U. Bergmann *et al.* [212]. Par ailleurs, le spectre du seuil K de l'oxygène a été mesuré une première fois par D.T. Bowron *et al.* [70], puis par P. Wernet *et al.* [71] avec des résolutions en énergie respectivement de l'ordre de 2 eV et de 1 eV (cf. figure 6.6). Dans ces deux cas, les mesures ont été faites sur les lignes ID 28 de l'ESRF, et la ligne 18-ID de l'« Advanced Photon Source » de Chicago. En effet, les sections efficaces de diffusion sont relativement faibles, et les mesures nécessitent donc un flux important de photons, ce qui est caractéristique des lignes synchrotron placées sur des éléments d'insertion.

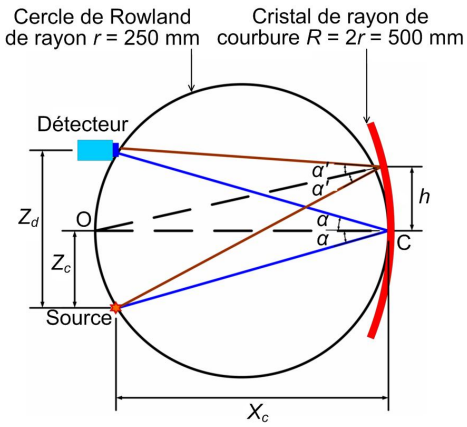


FIG. 6.2 – Schéma de la géométrie de Johann : on retrouve sur cette figure l'intersection du cercle de Rowland avec les différents éléments du montage, la « source », c'est-à-dire l'échantillon, le cristal, tangent au cercle de Rowland au point C, et le détecteur, placé à la verticale de l'échantillon. Les angles α et α' correspondent à deux chemins optiques différents, et sont utilisés lors du calcul de la résolution énergétique due à l'erreur géométrique.

6.3.2 Développement technique des cristaux analyseurs sur le CRG-Fame-BM30b

Le développement technique de la détection du signal inélastique grâce à des cristaux analyseurs sur le CRG-Fame-BM30b à l'ESRF a été réalisé dans le cadre d'un stage de fin d'étude de l'« École Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques » de Besançon par A. Braillard [219] et est l'objet d'une publication [213]. Le montage final possède différentes caractéristiques que nous allons détailler : la géométrie de l'expérience, la configuration finale, qui est prévue pour pouvoir comporter plusieurs cristaux, la nature du ou des cristaux, et enfin la résolution en énergie de ce système.

Géométrie de Johann Différentes géométries peuvent être envisagées : par exemple la géométrie dite de « Johansson », dans laquelle un cristal courbe avec des plans réfracteurs courbés d'un rayon double[4], permet une détection très bien résolue en énergie. En effet, cette géométrie n'impose pas de dégradation de la résolution. Malheureusement son coût très élevé et la difficulté de fabrication des cristaux utilisés nous a fait préférer la géométrie dite de « Johann » que nous allons détailler.

Dans la configuration de Johann (cf. figure 6.2), le cristal est tangent en son

[4]De manière plus précise, la fabrication d'un tel cristal se fait de manière à courber le cristal avec un rayon de courbure $2r$ puis à le « creuser » afin d'obtenir un cristal de rayon r (cf. pages [187 – 192] de la référence [220], ou pages [116 – 118] de la référence [221]).

α	α'	E(eV)	ΔE(eV)
5°	4,975 1°	7 939,19	0,075 881
10°	9,950 2°	8 030,99	0,311 83
25°	24,872°	8 726,59	2,371 9
40°	39,778°	10 324,44	9,108 8
45°	44,739°	11 184,98	14,036

FIG. 6.3 – Résolution en énergie en fonction de quelques angles d'incidence. Le paramètre h est fixé arbitrairement à 50 mm[5].

centre (C) à un cercle fictif, appelé « cercle de Rowland », de rayon r deux fois inférieur au rayon de courbure R du cristal [222]. La source du rayonnement, c'est-à-dire l'échantillon, et le détecteur se trouvent sur le cercle de Rowland et déterminent l'angle α d'incidence choisi ($\alpha = \frac{\pi}{2} - \theta$, avec θ l'angle de Bragg). Le détecteur est situé sur le point focal, à l'opposé de la source par rapport à l'axe de réflexion du cristal, c'est-à-dire l'axe OC.

L'angle d'incidence n'est exact qu'au centre du cristal. Sur le reste de la surface l'erreur angulaire ($\alpha - \alpha'$) est fonction de la distance h et crée un léger défaut géométrique dans la résolution du détecteur. L'angle α' caractérise l'acceptance angulaire du cristal, et dépend principalement de la hauteur h. La différenciation de la loi de Bragg permet de calculer l'erreur géométrique en fonction de h. En intégrant sur la surface du cristal, on obtient les variations présentées dans le tableau en figure 6.3.

Ces valeurs montrent bien que plus l'angle α est important, c'est à dire plus l'énergie sélectionnée est importante, plus la résolution énergétique est dégradée. Notre étude a été menée en utilisant la réflexion 444 du cristal, la distance d_{hkl} valant alors 0,783 8 Å. L'énergie incidente choisie correspond à la raie $K\alpha_1$ du cuivre, soit 8 047,78 eV, l'angle α vaut alors 9,87°, et la résolution théorique du cristal est de 0,36 eV[5]. Lors de nos expériences, une résolution expérimentale totale de 1,4 eV a été mesurée. Cette résolution totale rend compte de plusieurs paramètres que nous détaillerons dans le paragraphe « Résolution énergétique », en page 218.

Choix du cristal Différents matériaux monocristallins peuvent être envisagés pour ce type de montage, principalement le germanium ou le silicium. Le germanium possède un numéro atomique plus grand, donc un facteur de structure plus grand, par conséquent la diffraction des photons issus de la diffusion Raman inélastique X produira plus de photons, mais avec une résolution moins bonne[6]. Cependant, la technologie associée à ce matériau est moins développée

[5]Ces calculs ont été faits à l'aide du logiciel Matlab, puis vérifié grâce à une simulation géométrique à l'aide d'un logiciel de CAO 3D Catia.

[6]En se servant de la différenciation de la loi de Bragg, on peut en effet montrer que, puisque les numéros atomiques du germanium et du silicium sont respectivement égaux à 32 et 14, on a $(\frac{\Delta E}{E})_{Ge} = \frac{32}{14}(\frac{\Delta E}{E})_{Si}$.

que celle du silicium, donc la fabrication d'un cristal en germanium sera moins facile, beaucoup plus chère, et sa cristallinité sera moins bonne (par exemple, plus de défauts pourront être présents), ce matériau a donc été éliminé [222] au profit du silicium.

Comme la section de diffusion inélastique est relativement petite, l'analyseur courbe utilisé permet d'augmenter l'angle solide de détection, dans la géométrie de Johann. Une méthode analogue consiste à utiliser un analyseur fait d'une multitude de petits cristaux collés sur un support courbe (leur nombre peut ainsi varier entre 10^4 [223] et 12^4 [224], avec dans ce dernier cas une résolution de l'ordre de 1,7±0,5 meV pour une énergie de 21,75 keV). L'intérêt est d'utiliser uniquement des cristaux parfaits (dans notre cas, le cristal est courbé de manière artificielle, ce qui induit des défauts dans sa structure), et donc d'améliorer le pouvoir diffractant. Malheureusement, le prix élevé de ce type de système associé à une technologie complexe nous ont fait préféré la première solution.

Le cristal choisi est circulaire, d'un rayon ρ de 50 mm, pour une épaisseur de 500 μm, courbé sphériquement (avec un rayon de courbure R de 500 mm). Le choix du rayon de courbure résulte d'un compromis entre l'encombrement du système, et l'efficacité du cristal. En effet, si on choisit un rayon de courbure du cristal important, les erreurs angulaires seront plus fines (cf. page 215)). Cependant, si on veut garder un angle solide constant (pour avoir le même taux de comptage), il faudra une plus grande surface diffractante, donc on retrouvera les mêmes erreurs angulaires que précédemment. De plus la distance à parcourir pour les photons sera grande, ce qui implique d'une part un certain encombrement, et d'autre part un trajet dans l'air (ou l'hélium) trop long, ce qui diminue encore le taux de comptage. On a donc fait le choix d'un rayon de courbure relativement petit.

Par ailleurs le choix de la taille du cristal (c'est-à-dire du rayon ρ) a une influence sur la résolution : plus cette taille est grande, plus un nombre important de photons est collecté, malheureusement au dépit de la résolution qui se détériore quand on s'éloigne du centre du cristal.

De manière plus précise, une lame monocristalline d'épaisseur 500 μm est collée sur un support en verre de 15 mm d'épaisseur. Nous avons profité des avancées techniques réalisés en diffusion résonnante inélastique de rayons X (RIXS), domaine qui requiert une très bonne résolution ($<$ 500meV) : E. Collart, A. Shukla, et F. Gélébart (de l'« Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés » de Paris) ont développés une technologie permettant de coller chimiquement des plaques fines de silicium sur un substrat courbe en verre [222].

Projet de montage à plusieurs cristaux Il est prévu de développer un spectromètre comportant 5 cristaux de manière à augmenter l'angle solide collecté. Le système à un seul cristal que j'ai utilisé pour mon étude a été conçu pour pouvoir intégrer par la suite d'autres cristaux, notamment en ce qui concerne l'encombrement des moteurs. En effet, les trois éléments, c'est-à-dire l'échantillon (ou la source), le centre du cristal et le détecteur doivent appartenir au

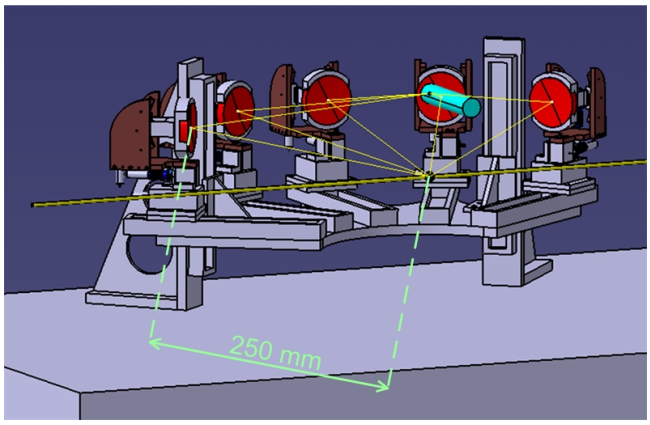


FIG. 6.4 – Schéma représentant le montage de cinq cristaux analyseurs avec les éléments motorisés correspondants.

cercle de Rowland. Dans un système à plusieurs cristaux, la source et le détecteur devront occuper les points d'intersection des différents cercles de Rowland de chaque cristal.

Afin que les deux études soient compatibles, et que celle avec un seul cristal permette de tester le montage prévu pour les cinq autres, nous avons choisi de placer le détecteur au dessus de la source, les 5 cristaux seront positionnés autour de la source tous à la même hauteur (cf. schéma 6.4). L'angle de Bragg sera alors réglé directement par la position du cristal, qui sera motorisé selon l'axe vertical et horizontal. Ces deux mouvements principaux de translation seront complétés par deux mouvements angulaires, plus fins. Les mouvements de rotation permettront d'affiner l'angle d'incidence et la position latérale du faisceau diffracté. Enfin, le détecteur sera motorisé selon un axe vertical.

Résolution énergétique La résolution en énergie du système de détection utilisant un cristal analyseur est tout d'abord lié à la configuration géométrique, ici celle de Johann. Cette erreur est liée à l'angle α choisi (cf. tableau en figure 6.3). D'autres paramètres doivent être pris en compte [222].

Ainsi, un cristal parfait contribuera de manière intrinsèque à la résolution énergétique par son facteur de Darwin :

$$\Delta E_{Darwin} = \frac{2hc\cos(\theta_B)\lambda r_e|F_{hkl}|\exp(-M)}{\pi V_0 \sin(2\theta_B)} \tag{6.8}$$

où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, θ_B l'angle de Bragg sélectionné, λ la longueur d'onde du faisceau incident, r_e le rayon électronique, F_{hkl} le facteur de structure, $\exp(-M)$ le facteur de Debye-Waller, et enfin V_0 le volume de la maille élémentaire du cristal.

Par ailleurs, il est nécessaire de prendre en compte la taille finie de la source, qui correspond à la largeur de l'échantillon éclairée par le faisceau possédant également une taille finie. Comme une configuration verticale a été choisie (cf. paragraphe « Montage à plusieurs cristaux » en page 217), seule la largeur verticale du faisceau, donc de la source est prise en compte. Cette largeur, liée à la différenciation de la loi de Bragg, s'écrit :

$$\Delta E_V = E\cot(\theta_B)\Delta\theta \qquad \text{avec} \qquad \Delta\theta \approx \frac{\Delta h}{L} \tag{6.9}$$

où E est l'énergie du faisceau incident, $\Delta\theta$ décrit la largeur angulaire de la source vue d'un point du cristal, la largeur verticale du faisceau étant décrite par le paramètre Δh[7], et L la distance entre la source et le point du cristal considéré.

Enfin, il faut prendre en compte la résolution énergétique fournie par l'optique de la ligne de la lumière, en particulier le rôle du monochromateur. Sur le CRG-Fame-BM30b, la résolution totale du faisceau est de l'ordre de la résolution intrinsèque des cristaux du monochromateur, c'est-à-dire $\Delta E/E = 5,6.10^{-6}$ pour les cristaux de silicium en diffraction (220) [186].

6.4 Premiers résultats

6.4.1 Méthode expérimentale

Les mesures présentées dans cette étude concernent donc de l'eau pure en conditions ambiantes de température et de pression. L'acquisition a été faite sur le CRG-Fame-BM30b, au seuil K de l'oxygène, dont l'énergie est de 543 eV. Le balayage en énergie autour de ce seuil K se fait en changeant l'énergie du faisceau de photons incidents entre 8 560 et 8 720 eV, l'énergie d'analyse du système des cristaux analyseurs étant fixée à 8 058 eV. Par ailleurs, un ballon d'hélium gazeux a été utilisé afin de limiter l'absorption due au parcours des photons dans l'air entre d'une part la source (l'échantillon) et le cristal, et d'autre part le cristal et le détecteur. Pour la dernière série d'expériences présentée ici (septembre 2006), le nombre de coups par seconde passe ainsi d'environ 50 coups/s avant le seuil K de l'oxygène (à 530 eV), à environ 115 coups/s au maximum du signal dit XANES[8] (à 540 eV) et 75 coups/s après le seuil, à 550 eV. Trente spectres ont été enregistrés et sommés, ce qui correspond à un temps d'acquisition de 180 secondes par point, soit un temps total d'acquisition de 30 heures.

La figure 6.6 présente les spectres obtenus dans différentes configurations expérimentales. En effet, nous avons effectué des mesures du spectre de l'eau ambiante par trois fois, en améliorant à chaque série d'expérience la résolution de l'analyseur. Cette amélioration a été obtenue en utilisant un système de fentes verticales et horizontales en amont du détecteur, ce qui permet de définir très précisément la forme du faisceau diffracté par le cristal, et de masquer des photons parasites éventuels. Des efforts supplémentaires ont été apportés pour

[7] On a en effet $\tan(\frac{\Delta\theta}{2}) = \frac{\Delta h/2}{L}$, soit, comme $\Delta\theta$ est petit $\Delta\theta \approx \Delta h/L$.

[8] cf. chapitre 5

délimiter rigoureusement le faisceau incident au niveau de l'échantillon, toujours grâce à des fentes verticales et horizontales.

De manière plus précise, lors de l'acquisition du spectre de novembre 2005 (cf. figure 6.6), le montage était incomplet, tous les mouvements n'étaient pas motorisés, ce qui excluait une parfaite optimisation, la résolution en énergie était supérieure à 3 eV. En avril 2006, le montage était presque complet, tous les mouvements étaient motorisés mais l'absence de fentes devant le détecteur ne permettait pas d'affiner la résolution en énergie, qui était de 2,1 eV. Enfin, en septembre 2006, le montage était complet, avec une résolution de 1,4 eV.

Le travail effectué pendant ma thèse a donc permis de valider le montage expérimental du spectromètre grâce à l'obtention d'un spectre de l'eau ambiante au seuil K de l'oxygène[9]. Des expériences complémentaires ont permis de s'assurer de la faisabilité de l'acquisition de spectres de l'eau à plus haute température et plus haute pression : en effet, pour faire l'acquisition de tels spectres, l'utilisation de l'autoclave décrit dans le chapitre 2 implique de nouvelles contraintes d'encombrement.

Ainsi, dans le cas de mesures classiques d'absorption X, par exemple, le faisceau incident et de fluorescence sont séparés par un angle de 90°, et se trouvent dans le même plan horizontal que le détecteur (de type Canberra). En revanche, le spectromètre formé du cristal analyseur et du détecteur sont placés dans un plan vertical, correspondant à la géométrie de Johann (cf. figure 6.2). Par conséquent les faisceaux incident et diffusé ne peuvent être dans le même plan horizontal, et l'autoclave doit être incliné. Ainsi la figure 6.5 présente les différents éléments expérimentaux lors de ces essais complémentaires, en particulier une cale d'adaptation. Lors de ces expériences, il est alors apparu que cette configuration nécessitait des réglages des positions des différents éléments très fins, et également gourmands en temps. Cependant, lorsque le spectromètre comportera les 5 cristaux prévus, nous pourrons enregistrer le signal de l'eau supercritique, en particulier avec un autoclave adapté où le faisceau diffusé ne sera pas dans un plan horizontal.

6.4.2 Étude du spectre de l'eau obtenu

La figure 6.6 permet de comparer les différents spectres obtenus avec ceux de littérature dans le voisinage du seuil d'absorption. La figure 6.7 présente un spectre plus large avec la meilleure résolution observée (1,4 eV). En ce qui concerne nos mesures, la qualité des données a été nettement améliorée avec le perfectionnement du montage : la statistique est meilleure, de même que la définition du seuil d'absorption (liée à la résolution expérimentale). Par comparaison avec les spectres issus de la littérature, la qualité du spectre est intermédiaire entre celle obtenue par D.T. Bowron *et al.* [70] ($\Delta E = 2$ eV), et par P. Wernet *et al.* [225] ($\Delta E = 1$ eV). L'épaulement dans le seuil (A) est bien marqué, la présence des deux bosses après seuil (B et C) est moins nette.

[9] Ce spectromètre a été par ailleurs testé avec des expériences d'absorption X classique sur des éléments dilués dans une matrice « fluorescente », ou encore de diffusion inélastique résonnante [213].

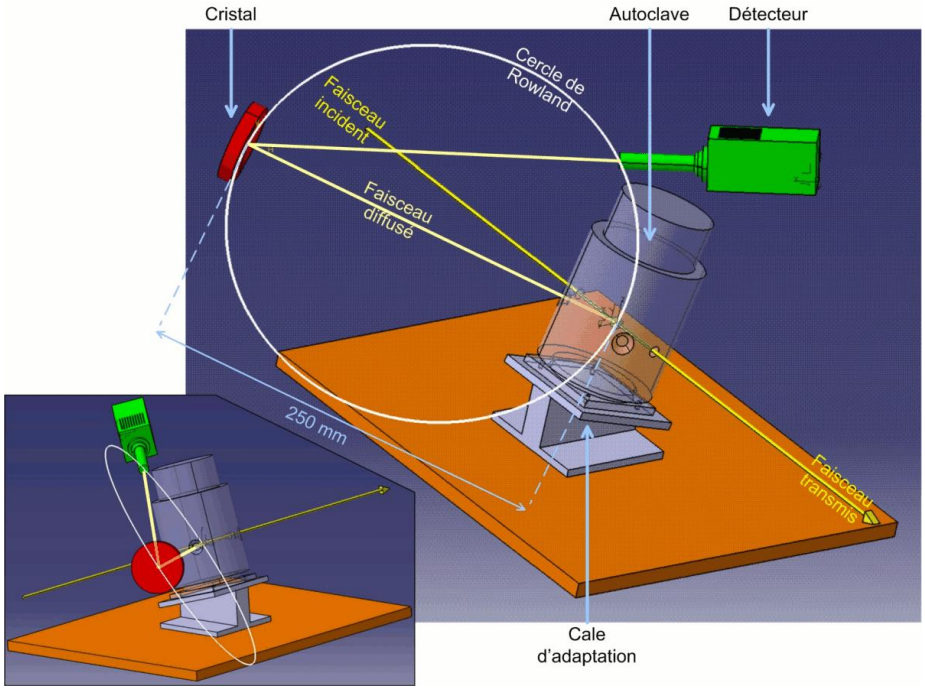


FIG. 6.5 – Schéma d'adaptation du montage avec un cristal analyseur lors de l'utilisation de l'autoclave

Il est alors possible d'analyser le spectre de l'eau sous la forme d'oscillations EXAFS, même si cette étude est toujours sujette à controverse [225], [226][10]. Le signal des oscillations EXAFS $\chi(k)$ en figure 6.8 présente une seule fréquence d'oscillation, caractéristique de la liaison entre deux atomes d'oxygène. Les données dites « simulées » de la figure 6.8 correspondent à une analyse faite grâce au code FEFF [183]. Cette dernière permet de calculer une distance entre les deux atomes d'oxygène de 2,89 Å, ce qui est en accord avec la valeur de 2,87 Å trouvée grâce à la même technique par D.T Bowron *et al.* [70], particulièrement quand on considère la dispersion statistique des points expérimentaux.

Ainsi, nous pouvons en conclure qu'une étude fine du signal de l'eau ambiante, comme en conditions supercritiques est possible, grâce à des mesures de diffusion Raman inélastique. P. Wernet *et al.* [225] présente ainsi une comparaison des spectres de l'eau, de la glace, et de la vapeur, et de l'eau supercritique, dans la région autour du seuil d'absorption (XANES), au seuil K de l'oxygène. Cet article montre que le signal XANES de l'eau supercritique présente des

[10] Il est en effet possible qu'un des pré-pic du signal XANES dépende de l'angle de collecte, car la contribution monopolaire de l'Hamiltonien d'interaction pourrait être importante en Raman inélastique, et par conséquent, l'approximation dipolaire à la base de la formule de l'EXAFS (cf. page 155) ne serait plus justifiée.

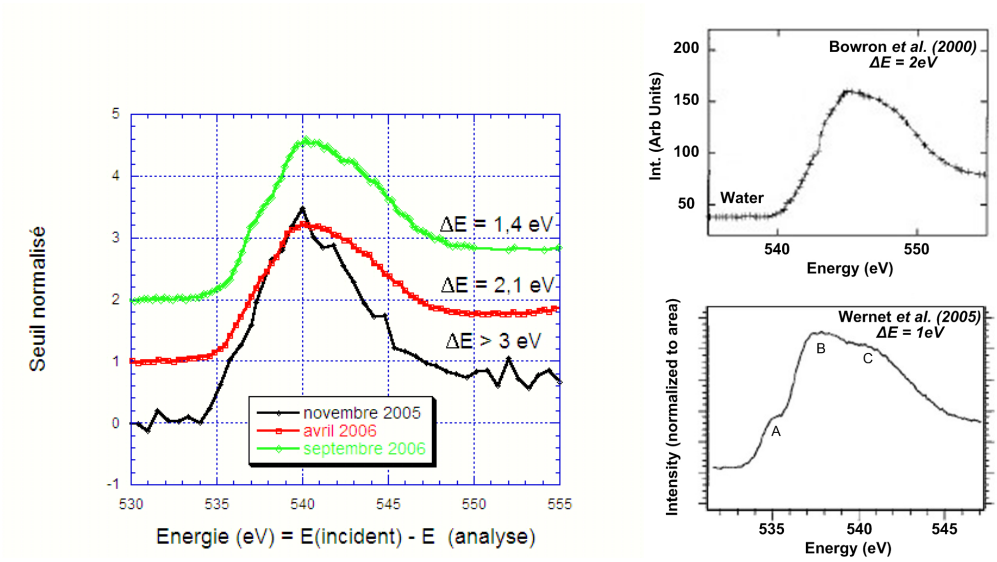


FIG. 6.6 – Spectre de l'eau à 30°C au seuil K de l'oxygène en fonction de la résolution expérimentale. Le temps d'acquisition est de 24 heures par spectre. À gauche, évolution de nos données expérimentales en fonction de changements techniques. À droite, spectres trouvés dans la littérature : en haut par D.T. Bowron *et al.* [70] et en bas par P. Wernet *et al.* [225].

éléments caractéristiques similaires à ceux des spectres de l'eau et du gaz, qui peuvent s'expliquer par les fluctuations de densité dans ces conditions de température et de pression. Il confirme donc la coexistence de zones de type gaz, dans lesquelles il n'y a pas de liaison hydrogène, et des zones de type liquide, dans lesquelles on retrouve la structure de l'eau ambiante. Cette étude utilise en outre des calculs de dynamique moléculaire et la théorie fonctionnelle de la densité.

Notre étude a donc démontré que le développement d'un spectromètre adapté rendait possible la mesure du signal de l'eau ambiante, au seuil K de l'oxygène, avec une résolution comparable à celles trouvées dans la littérature, sur une ligne placée sur un élément de courbure, tel que le CRG-Fame-BM30b. Nous espérons par la suite, d'une part augmenter encore le taux de comptage grâce à un système à plusieurs cristaux, et d'autre part mesurer le signal de l'eau ambiante et de l'eau supercritique, ainsi que de points intermédiaires dans le domaine pression-température.

6.5 Conclusion et perspectives de l'étude

L'aspect expérimental de notre étude permet de dégager une conclusion principale : les mesures de diffusion Raman inélastique X sont réalisables sur des

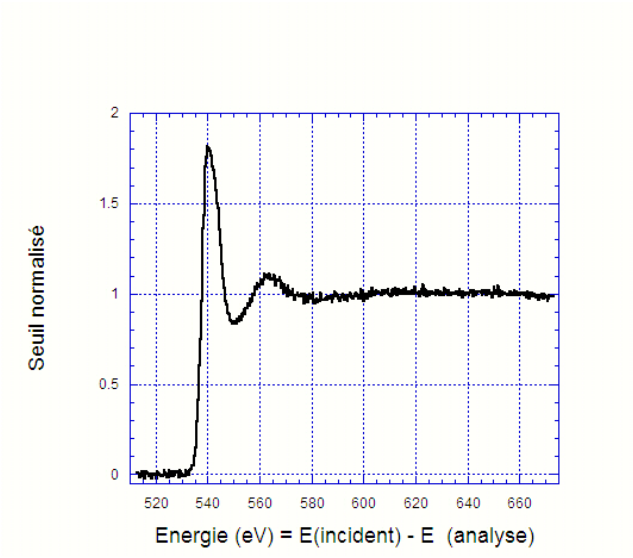


FIG. 6.7 – Spectre de l'eau au seuil K de l'oxygène, dans les conditions ambiantes de température et de pression, obtenu par diffusion Raman inélastique X, avec un montage à un cristal analyseur.

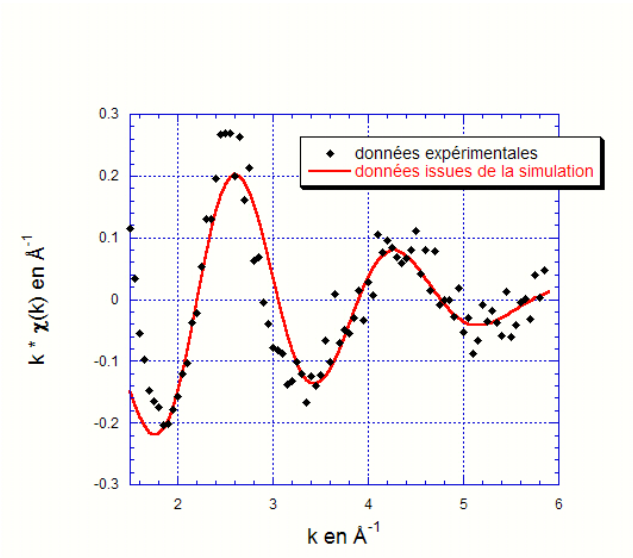


FIG. 6.8 – Comparaison des $k\chi(k)$ issues de nos données expérimentales et de la simulation, correspondant au spectre de l'eau ambiante au seuil K de l'oxygène.

lignes « classiques » de synchrotron, c'est-à-dire des lignes placées sur un aimant de courbure, même si leur flux est plus faible que celles placées sur des éléments d'insertion [213]. Les expériences peuvent donc être beaucoup plus accessibles, et le nombre et le type d'échantillons étudiés augmenter de manière considérable. Même si ces expériences demandent encore des améliorations techniques, nous savons que les spectres d'éléments légers sont accessibles par cette spectroscopie.

Ces améliorations expérimentales laissent donc entrevoir de nouvelles perspectives en termes d'échantillons. La diffusion Raman inélastique X permet de mesurer les seuils d'absorption d'éléments légers, dans des environnements expérimentaux incompatibles avec les rayons X mous. Par l'intermédiaire du seuil K de l'oxygène, il est ainsi envisageable d'étudier de nouveaux solvants, notamment le dioxyde de carbone, ou des mélanges d'eau et de dioxyde de carbone. En effet, ces co-solvants présentent un intérêt majeur dans l'étude des fluides hydrothermaux, alors que l'on connaît pour l'instant encore mal leur interaction. On pourra citer l'exemple de l'équilibre chimique entre l'eau liquide, le dioxyde de carbone gazeux, et les produits issus des réactions successives, à savoir HCO_3^- et CO_3^{2-}, qui peut réagir avec du calcium pour former des carbonates $CaCO_3$.

Enfin, il convient de souligner que ces expériences auront besoin d'être associées à des calculs de dynamique moléculaire, par exemple de type « *ab initio* », comme dans la référence [225]. Des développements théoriques seront donc nécessaires pour interpréter les spectres obtenus, et quantifier par exemple le nombre de liaisons hydrogène, et déterminer les environnements structuraux des atomes sondés.

Conclusion

Nos études se sont concentrées sur l'influence de la température sur les solutions aqueuses supercritiques entre les conditions de pression et de température ambiantes (1 bar, 30°C) et le domaine supercritique. Nous avons remarqué que l'effet de ce paramètre est la destruction progressive des liaisons hydrogène du solvant, qui se superpose aux propriétés particulières des fluides supercritiques. Le long de l'isochore critique, c'est-à-dire le prolongement de la courbe de coexistence liquide – vapeur, les propriétés macroscopiques et microscopiques de l'eau diffèrent. Ainsi, des fluctuations de densité sont caractéristiques de ce domaine supercritique. À l'intérieur des zones de haute densité, le comportement du solvant peut rappeler celui de l'eau ambiante, et un certain nombre de liaisons hydrogène sont présentes.

L'évolution en température des environnements locaux des molécules d'eau nous a été accessible grâce à la spectroscopie Raman optique, qui peut sonder les vibrations des liaisons intramoléculaires. Les spectres de l'eau et de l'eau deutérée pures suivent une évolution très rapide à basse température (et haute densité, supérieure à 0,8 g/mℓ), ce qui montre que la destruction des liaisons hydrogène est relativement brutale dans ce domaine de densité, ce qu'on peut relier à la diminution rapide de la permittivité diélectrique. En revanche, à plus faible densité (inférieure à 0,8 g/mℓ), l'évolution du spectre est moins rapide, la diminution du nombre moyen de liaisons hydrogène par molécule d'eau est donc plus lente. De plus, ces effets sont identiques quelle que soit la pression appliquée (entre 250 et 400 bar) à densité constante.

À haute température, de nombreux vibrateurs oscillent à relativement haute fréquence, et le spectre garde une certaine asymétrie, attestant d'une distribution des environnements locaux. En outre, une petite proportion de vibrateurs oscille à basse fréquence, signature de molécules reliées par liaison hydrogène. Compte tenu de la taille des fluctuations de densité qui vaut environ 20 Å, les molécules sont dans une forte proportion situées dans les zones de haute densité. L'asymétrie de la plus forte contribution peut donc être expliquée par les nombreuses molécules au pourtour de ces zones, qui sont impliquées dans un faible nombre moyen de liaisons hydrogène. La contribution à basse fréquence, présente au maximum des fluctuations de densité, résulte des molécules « internes » engagées dans un plus grand nombre de liaisons hydrogène.

Lorsque nous mélangeons de l'eau et de l'eau deutérée, nous pouvons observer en particulier le comportement des vibrateurs dilués (soit OH dans D_2O, soit OD dans H_2O), dont la répartition est homogène. La fréquence de ces oscillateurs est très proche de celle de la molécule isolée, même si le spectre garde une certaine asymétrie, attestant encore une fois d'une distribution des environnements locaux. Cette évolution est cohérente avec le fait que les liaisons hydrogène entre les molécules sont moins fréquentes à basse densité. En effet, la distance moyenne entre les molécules est plus faible, et la rotation des molécules est totalement libre, donc la probabilité que les molécules forment des liaisons hydrogène diminue avec la densité. Les vibrateurs isolés semblent donc indépendants des propriétés locales du domaine supercritique.

Une méthode directe pour sonder les fluctuations de densité est la diffusion X aux petits angles, qui permet de mesurer leur taille et leur amplitude. Dans l'eau pure, ces fluctuations suivent le comportement théorique prédit par la physique statistique, propre à la classe universelle d'Ising. Cette observation nous permet donc de valider notre dispositif expérimental et notre méthode d'analyse. Nous avons alors souhaité sonder ces zones de haute densité lors de l'ajout d'ions en solution, afin de suivre l'évolution de leurs propriétés. En particulier, nous voulions savoir si la solubilisation était possible dans le domaine supercritique, et si elle différait selon la densité locale.

De manière générale, les fluctuations de densité augmentent lorsque l'on s'approche du point critique. Le premier phénomène observé dans notre étude concerne le déplacement du point critique lors de l'ajout d'ions. Le déplacement de la température critique est inférieur à la résolution expérimentale pour une concentration de CsBr ou de LiBr de 0,33 mol/ℓ, mais supérieur à 20°C à 1 mol/ℓ. Pour la première concentration, la pression critique est augmentée d'au moins 20 bar. En outre, pour des conditions de température et de pressions égales, la taille et l'amplitude des fluctuations de densité augmentent avec la présence des ions (LiBr, KBr, RbBr comme CsBr) et leur numéro atomique, donc leur charge et leur rayon ionique. Nous ne pouvons malheureusement pas découpler ces deux effets, l'augmentation des fluctuations pouvant également provenir du déplacement du point critique. Cependant, si on admet que le « nouveau » point critique est le même quel que soit le cation, nous voyons un effet du couple charge – taille des ions sur les fluctuations de densité.

Nous pouvons alors nous demander à quel point la solvatation des ions dans les zones de haute densité est influencée par la valeur macroscopique de la permittivité diélectrique ϵ du solvant. En d'autres termes, à quoi est liée la solvatation ionique, est-t-elle due à la forte valeur de ϵ, caractéristique du solvant à l'échelle globale ? Ou plutôt à des valeurs locales de ϵ, résultant des fluctuations de densité, et donc aux caractéristiques des fluides supercritiques ?

La spectroscopie d'absorption X permet de sonder l'ordre local autour des ions (dans notre cas $ZnBr_2$ et $GaBr_3$, soit deux cations de charges différentes), et de suivre leur solvatation. Trois solvants ont été utilisés, l'eau, le méthanol

et l'acétate d'éthyle, parce qu'ils possèdent une polarité similaire et des permittivités diélectriques différentes. Cette étude a montré que, quel que soit le soluté, pour de fortes valeurs de ϵ à basse température, autrement dit quand les propriétés du solvant prédominent, la solvatation est totale. Pour de faibles valeurs de ϵ dans le domaine supercritique, la solvatation est partielle et les ions ne précipitent que pour de faibles valeurs de la densité (inférieures à la densité critique), ce que nous avons relié aux propriétés des fluides supercritiques, et principalement à des valeurs locales plus importantes de ϵ dans des zones de forte densité. Dans un domaine intermédiaire en température et en permittivité, le comportement des solutés dans l'eau diffère selon leur charge : Br^- et Zn^{2+} sont partiellement solvatés, alors que Ga^{3+} précipite sous forme de colloïdes. Ce dernier cas de figure illustre la compétition entre les valeurs de ϵ et la charge des ions.

Le lien établi entre la solvatation ionique et les valeurs de ϵ est valable pour l'eau et le méthanol dans toute la gamme de température sondée, et pour l'acétate d'éthyle à température ambiante. En revanche, dans l'acétate d'éthyle à haute température, d'importants changements structuraux apparaissent, que nous ne pouvons expliquer par des variations de ϵ. Enfin, dans le méthanol à température ambiante, Ga^{3+} est solvaté, alors qu'il ne l'est pas dans l'eau pour une valeur équivalente de ϵ autour de 200°C. Il n'est certainement pas possible de corréler une valeur moyenne de ϵ pour des conditions thermodynamiques aussi différentes, autrement dit ϵ ne peut pas pas rendre de tous les mécanismes présents dans ces solutions. Les phénomènes de dynamique et leurs répercussions sur l'ordre à longue distance doivent intervenir. L'« écrantage » des charges et la dynamique du fluide pourraient donc être liées.

Lorsque l'on confronte ces différents résultats, des incohérences peuvent apparaître. La première remarque concerne l'effet de la pression : pour une même gamme d'étude, les résultats obtenus grâce à la spectroscopie Raman optique ne montrent pas d'effet de ce paramètre à densité fixée, tandis que ceux issus de la diffusion X aux petits angles correspondent aux prédictions de la physique statistique, c'est-à-dire que la taille et de l'amplitude des fluctuations suivent des lois de puissance en fonction de la pression. Cette incohérence disparaît si l'on considère le fait que la diffusion X est sensible aux inhomogénéités de densité, alors que l'intensité des spectres Raman est proportionnelle au nombre de molécules sondées, donc est sensible à une densité moyenne du liquide. De plus, dans cette dernière étude, nous avons supposé que l'échelle de temps des fluctuations de densité était 100 fois supérieure à celle des vibrations, ce qui peut ne pas être le cas, et la spectroscopie ne serait alors sensible qu'à des paramètres moyennés dans le temps. Des mesures Raman à plus haute pression seraient donc complémentaires, et permettraient de voir si ce paramètre joue un rôle lorsque sa gamme de variation est plus étendue.

Les zones de haute densité possèdent des caractéristiques spécifiques, par

exemple leur permittivité diélectrique locale, et donc également des propriétés de solvatation spécifiques. Lorsque des ions sont introduits en solution, ils sont présents dans ces zones de haute densité, puisqu'ils en augmentent le contraste, et déplacent le point critique. Nous ne savons malheureusement pas si les changements des fluctuations sont uniquement liés à ce déplacement, ou à l'effet de la charge ou de la taille des ions. Des études thermodynamiques en température, en pression et en concentration d'ions sont donc nécessaires, semblables à celle de J.L. Bischoff et K.S. Pitzer [131].

Il serait alors intéressant d'étudier les vibrateurs OH dans des solutions aqueuses par spectroscopie Raman, pour de faibles concentrations d'ions, et dans des conditions de température et de pression identiques à notre étude. Nous pourrions alors obtenir des caractéristiques vibrationnelles du solvant, et suivre l'effet des interactions avec les ions. En effet, les données issues de l'absorption X pour les différents solvants ont révélé le comportement universel des fluides supercritiques qui peuvent solvater les ions dans les zones de haute densité.

Afin de compléter ce travail, diverses perspectives théoriques et expérimentales peuvent être évoquées. En effet, nos observations expérimentales souffrent d'un manque de quantification, il serait donc nécessaire de les modéliser. Concernant la spectroscopie Raman, des calculs de dynamique moléculaires issus d'une collaboration avec M. Saitta de l'« Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés » nous permettra de calculer les fréquences de vibrations des molécules D_2O, en fonction du nombre de liaisons hydrogène dans lesquelles elles sont impliquées.

Expérimentalement, les données de diffusion X aux petits angles devront être enrichies de mesures plus précises, avec notamment un contrôle plus précis des paramètres pression – température et des échantillons plus variés (par exemple en remplaçant Br^- par Cl^-). Ces travaux devraient enrichir notre connaissance sur le déplacement du point critique avec la présence d'ions en solution, ce qui pourrait alors être confirmé par des mesures thermodynamiques de changement de phases. Enfin, en octobre 2008, l'étude du système $GaBr_3$ par spectroscopie d'absorption X a été approfondie en ajoutant le composé NaCl, et en saturant la solution de brome, afin de voir l'effet de la stœchiométrie sur la solvatation ionique. Il est également envisagé de simuler les données XANES correspondant à notre étude.

Nous avons ainsi caractérisé par différentes méthodes d'analyse expérimentales l'eau et les solutions aqueuses. Cependant, la structure locale d'H_2O dans le domaine supercritique nous est encore inconnue. Des mesures de diffusion Raman inélastique X au seuil K de l'oxygène nous permettrait de suivre l'évolution de l'ordre local en fonction de la température, en particulier dans les zones de haute densité, mesures dont nous avons démontré la faisabilité sur une ligne synchrotron de 3e génération placée sur un aimant de courbure.

Annexe A

Calcul d'une régression linéaire et des erreurs correspondantes

Dans cette annexe, je détaillerai la procédure d'extraction des paramètres de la régression linéaire, que j'ai utilisé dans le chapitre 4, ainsi que le calcul des erreurs correspondantes. Une étude détaillée du modèle statistique utilisé pour les régressions linéaires pourra être trouvée dans le chapitre 20 de la référence [227].

A.1 Définition des paramètres

Soit (x_i, y_i) un ensemble de points expérimentaux. Notre étude utilisant la diffusion X aux petits angles s'est faite à l'aide des données $(q^2, 1/I(q))$. Nous supposons que les valeurs x_i sont fixées, et donc connues sans erreur. Les valeurs y_i sont au contraire entachées d'une erreur de mesure qu'il convient de déterminer. Dans notre cas, ces erreurs de mesure sont dues à l'approximation de linéarité que nous faisons dans le cadre d'Ornstein-Zernike.

Nous voulons donc obtenir l'ensemble de points $(x_i, \hat{y}_i)$ tels que :

$$\forall i \qquad \hat{y}_i = A + Bx_i \tag{A.1}$$

Le choix de A et B est fait de manière à minimiser la somme des moindres carrés, qui donne son nom à la méthode, et qui s'écrit :

$$S(A,B) = \sum_{i=1}^{n} (y_i - \hat{y}_i)^2 \tag{A.2}$$

$$= \sum_{i=1}^{n} (y_i - A - Bx_i)^2 \tag{A.3}$$

n est le nombre total de points mesurés.

A.2 Calcul de la régression linéaire

Les paramètres A et B sont donc obtenus grâce au système d'équation :

$$\begin{cases} \frac{\partial S(A,B)}{\partial A} = 0 \\ \frac{\partial S(A,B)}{\partial B} = 0 \end{cases} \tag{A.4}$$

Soit :

$$\begin{cases} -2\sum_{i=1}^{n}(y_i - A - Bx_i) = 0 \\ -2\sum_{i=1}^{n} x_i(y_i - A - Bx_i) = 0 \end{cases} \tag{A.5}$$

Ce qui donne :

$$A = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i - B\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{A.6}$$

$$B = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} yi}{\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \frac{1}{n}(\sum_{i=1}^{n} x_i)^2} \tag{A.7}$$

Ce qu'on peut récrire à l'aide des valeurs statistiques :

$$A = \overline{y} - B \times \overline{x} \tag{A.8}$$

$$B = \frac{\overline{xy} - \overline{x}\overline{y}}{\overline{x^2} - \overline{x}^2} = \frac{cov(x,y)}{V(x)} \tag{A.9}$$

avec :

$$\overline{x} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} x_i \tag{A.10}$$

$$\overline{y} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} y_i \tag{A.11}$$

$$V(x) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})^2 = \overline{x^2} - \overline{x}^2 \tag{A.12}$$

$$cov(x,y) = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}(x_i - \overline{x})(y_i - \overline{y}) \tag{A.13}$$

$$= \overline{x.y} - \overline{x}.\overline{y} \tag{A.14}$$

$\overline{x}$ et $\overline{y}$ sont les valeurs moyennes de x_i et y_i. $V(x)$ est la variance des x_i, elle permet de caractériser la dispersion des valeurs x_i par rapport à la moyenne. $cov(x,y)$ est la covariance des x_i et des y_i, elle qualifie l'indépendance de ces variables.

A.3 Calcul des erreurs sur A et B

On peut alors montrer que les erreurs sur les paramètres A et B s'écrivent :

$$\Delta A = \sigma_r \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{n\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \tag{A.15}$$

$$\Delta B = \sigma_r \sqrt{\frac{n}{n\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}} \tag{A.16}$$

avec :

$$\sigma_r = \frac{1}{\sqrt{n-2}}\sqrt{S(A,B)} \tag{A.17}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{n-2}}\sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - A - Bx_i)^2} \tag{A.18}$$

Le facteur $(n-2)$ est en fait un facteur $(n-p)$ où p est le nombre de paramètres de la régression, ici 2 (A et B).

Ces erreurs peuvent également se récrire :

$$\Delta A = \sigma_r \sqrt{\frac{\frac{1}{n}\overline{x^2}}{\overline{x^2} - \overline{x}^2}} = \sigma_r \frac{1}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{(\overline{x^2} - \overline{x}^2) + \overline{x}^2}{\overline{x^2} - \overline{x}^2}} \tag{A.19}$$

$$\Delta B = \sigma_r \frac{1}{\sqrt{n}} \frac{1}{\sqrt{\overline{x^2} - \overline{x}^2}} \tag{A.20}$$

Soit, à l'aide des valeurs moyennes et des variances :

$$\Delta A = \frac{\sigma_r}{\sqrt{n}}\sqrt{\frac{V(x) + \overline{x}^2}{V(x)}} \tag{A.21}$$

$$\Delta B = \frac{\sigma_r}{\sqrt{n} \times \sqrt{V(x)}} \tag{A.22}$$

A.4 Calcul des erreurs sur ξ et $I(0) = I_0(0) \times S(0)$ liées à la régression linéaire

Nous souhaitons maintenant en déduire les erreurs sur ξ et $I(0)$, qui s'expriment à l'aide de A et de B comme :

$$I(0) = S(0) \times I_0(0) = \frac{1}{A} \tag{A.23}$$

$$\xi = \sqrt{\frac{B}{A}} \tag{A.24}$$

Les erreurs liées à la régression linéaire s'écrivent donc pour $I(0)$:

$$\Delta_{\mathrm{rl}} I(0) = \Delta_{\mathrm{rl}}(S(0) \times I_0(0)) \quad (A.25)$$

$$= \Delta(\frac{1}{A}) \quad (A.26)$$

Soit :

$$\Delta_{\mathrm{rl}} I(0) = \frac{\Delta A}{A^2} \quad (A.27)$$

Pour ξ, on peut montrer que :

$$\Delta_{\mathrm{rl}} \xi = \Delta(\sqrt{\frac{B}{A}}) \quad (A.28)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{B/A}} \Delta(B/A) \quad (A.29)$$

Soit :

$$\Delta_{\mathrm{rl}} \xi = \frac{\sqrt{A}}{2\sqrt{B}} \times \frac{\Delta B.A + \Delta A.B}{A^2} \quad (A.30)$$

A.5 Calcul des erreurs totales sur ξ et $I(0)$

Pour finir, nous souhaitons connaître l'erreur totale sur ξ et $I(0)$. Comme nous l'avons expliqué dans la sous-section 4.5.6, page 117, du chapitre 4, l'erreur totale est la combinaison de l'erreur liée l'approximation d'Ornstein-Zernike, donc liée à la régression linéaire et d'une erreur relative de 5%. Nous avons choisi d'utiliser la norme euclidienne pour exprimer l'erreur totale, soit :

$$\Delta_{\mathrm{tot}} I(0) = \sqrt{(\Delta_{\mathrm{rl}} I(0))^2 + (\Delta_{5\%} I(0))^2} \quad (A.31)$$

$$\Delta_{\mathrm{tot}} \xi = \sqrt{(\Delta_{\mathrm{rl}} \xi)^2 + (\Delta_{5\%} \xi)^2} \quad (A.32)$$

Soit :

$$\Delta_{\mathrm{tot}} I(0) = \sqrt{(\frac{\Delta A}{A^2})^2 + (\frac{5}{100} \times \frac{1}{A})^2} \quad (A.33)$$

$$\Delta_{\mathrm{tot}} \xi = \sqrt{(\frac{\sqrt{A}}{2\sqrt{B}} \times \frac{\Delta B.A + \Delta A.B}{A^2})^2 + (\frac{5}{100} \times \sqrt{\frac{B}{A}})^2} \quad (A.34)$$

Les graphiques présents dans le chapitre 4 ont donc été faits avec ces barres d'erreur.

Annexe B

Détails des paramètres de l'EXAFS

Cette annexe relative au chapitre 5 « Influence de différents solvants sur les propriétés de solvatation du bromure de zinc par spectroscopie d'absorption X » présente dans une première partie les oscillations EXAFS dans le cas du bromure de zinc en solution dans de l'eau, pour une concentration intermédiaire (0,017 mol/ℓ au seuil K du zinc et 0,033 mol/ℓ au seuil K du brome), à 300 bar (section B.1), et dans une deuxième partie les détails des paramètres de l'EXAFS sous forme de tableaux, pour toutes les solutions présentées dans cette étude (section B.2).

B.1 Oscillations EXAFS du bromure de zinc dans de l'eau

Les figures B.1 et B.2 représentent l'évolution en fonction de la température des oscillations EXAFS pour du bromure de zinc dans de l'eau, à 300 bar, au seuil K du zinc ($c = 0,017$ mol/ℓ) et au seuil K du brome ($c = 0,033$ mol/ℓ), obtenues grâce à l'extraction par le programme SEDEM.

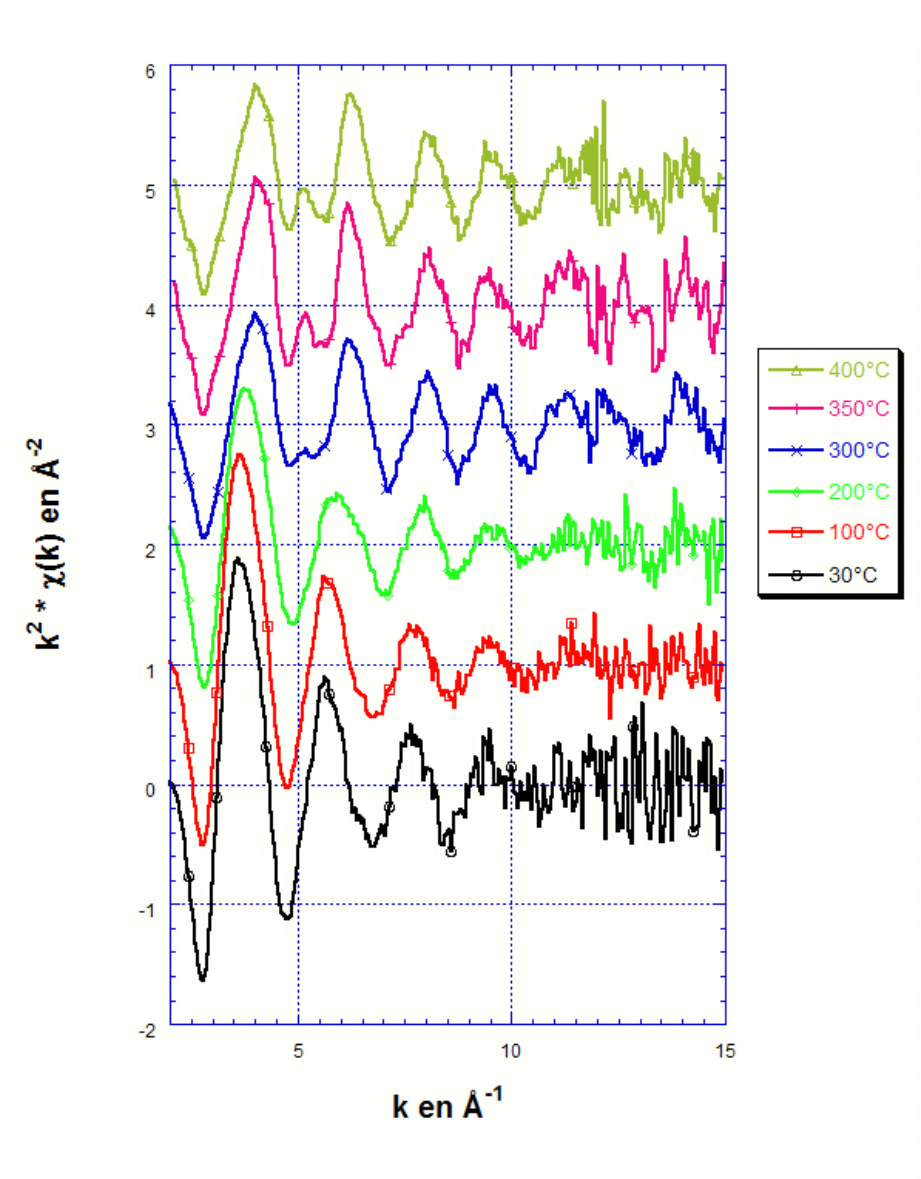


FIG. B.1 – Évolution en fonction de la température des oscillations EXAFS pour du bromure de zinc dans de l'eau, à 300 bar, au seuil K du zinc, avec une concentration initiale de $ZnBr_2$ de 0,017 mol/ℓ.

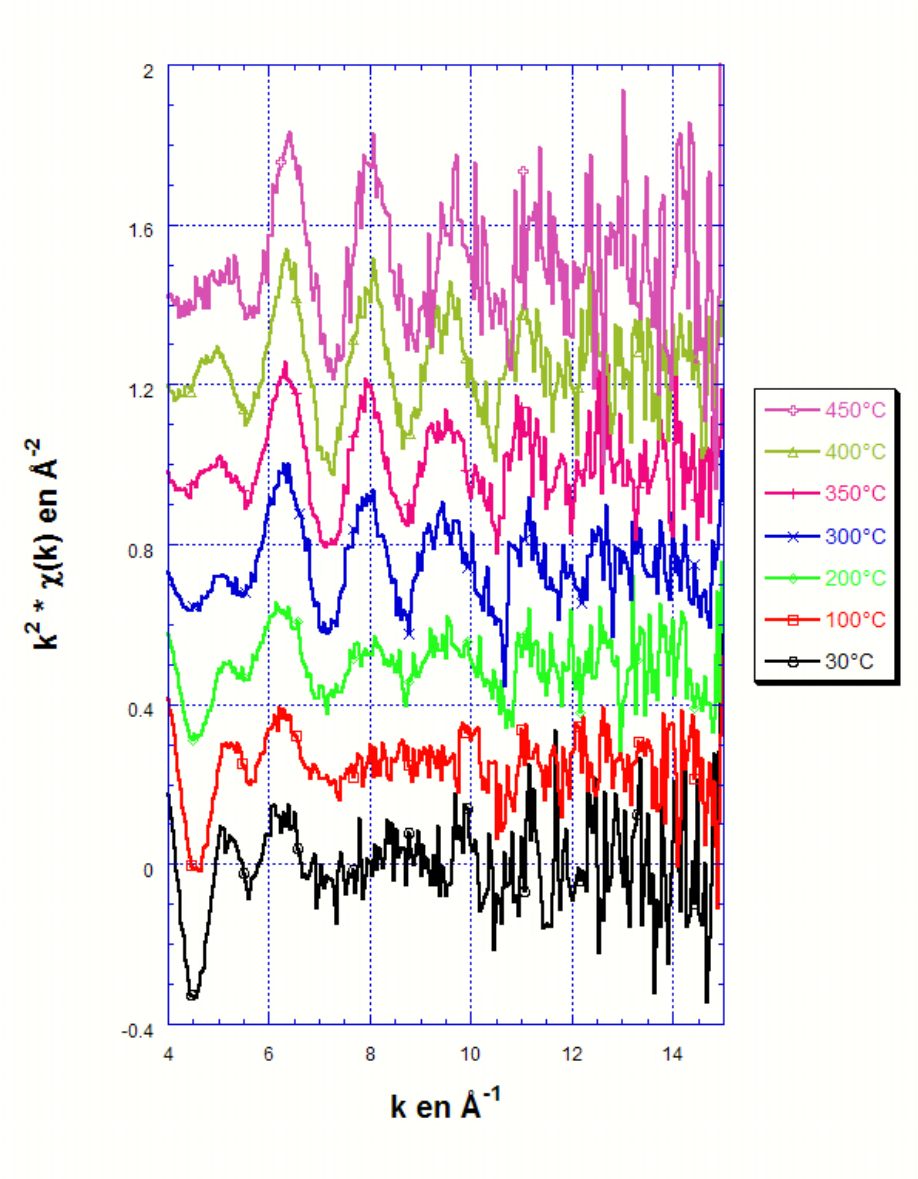


FIG. B.2 – Évolution en fonction de la température des oscillations EXAFS pour du bromure de zinc dans de l'eau, à 300 bar, au seuil K du brome, avec une concentration initiale de $ZnBr_2$ de 0,033 mol/ℓ.

B.2 Paramètres de l'EXAFS du bromure de zinc dans les différents solvants

Dans toutes les légendes, le symbole « - » indique que la couche de coordination correspondante n'a pas été utilisée. Le programme utilisé est SEDEM, pour toutes les simulations, sauf celles de $ZnBr_2$:

- dans l'eau, au seuil K du brome, correspondant à la figure B.6
- dans l'acétate d'éthyle, aux seuils K du zinc et du brome, figures B.12, B.13.

Nous détaillerons ces cas particuliers dans les légendes correspondantes.

L'utilisation de SEDEM a été faite avec des chemins de diffusion simple. Deux couches ont été utilisées, la première d'atomes d'oxygène et la deuxième d'atomes de brome au seuil K du zinc (et inversement). Lorsque les facteurs de Debye-Waller σ_i^2 obtenus étaient négatifs, suggérant que le programme essayait de simuler une grande amplitude dans un domaine où l'amplitude du chemin de diffusion était faible, autrement dit que la couche correspondante était inexistante, nous avons recommencé les simulations avec une seule couche.

Les symboles « F » et « B » indiquent que les simulations ont été faites soit sur les données filtrées, soit sur les données brutes, ce que nous avons expliqué dans le chapitre 5. Le filtre appliqué sur la transformée de Fourier du signal EXAFS correspond à un domaine en r entre environ 3 et 10 Å.

Toutes les données ont été simulées à l'aide des acquisitions en détection de fluorescence, à l'exception de celles relatives à $ZnBr_2$ dans du méthanol, au seuil K du brome, pour une concentration de 0,085 mol/ℓ, pour lesquelles le signal en fluorescence était trop faible (correspondant à la figure B.9).

FIG. B.3 – Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du zinc, c = 0,085 mol/ℓ.

FIG. B.4 – Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du zinc, c = 0,017 mol/ℓ.

FIG. B.5 – Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du zinc, c = 0,0085 mol/ℓ.

FIG. B.6 – Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du brome, c = 0,085 mol/ℓ, c = 0,033 mol/ℓ et c = 0,0085 mol/ℓ. Pour cette série de simulations, nous avons pris en compte les chemins de diffusions multiples et les cumulants. Les simulations ont été faites grâce au logiciel Artemis, à partir des oscillations EXAFS $\chi(k)$, issues de l'extraction faite avec SEDEM. Les astérisques (*) correspondent à un domaine en r très grand lors du filtrage de la transformée de Fourier des données (jusqu'à 6 Å), de manière à « stabiliser » la procédure d'ajustement. Ce plus grand domaine explique que les données filtrées sont plus bruitées qu'usuellement, et peuvent intégrer un signal physique dû à d'autres couches de coordination que l'on ne prend pas en compte. Le double astérisque (**) indique que deux simulations ont été effectuées : la première de manière classique, et la deuxième avec une seule couche de coordination (celle du zinc). Enfin, les paramètres soulignés ont été fixés lors de la simulation.

FIG. B.7 – Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du zinc, c = 0,085 mol/ℓ et c = 0,033 mol/ℓ.

FIG. B.8 – Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du zinc, c = 0,0085 mol/ℓ.

FIG. B.9 – Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du brome, c = 0,085 mol/ℓ. Simulations sur les données issues de la transmission.

FIG. B.10 – Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du brome, c = 0,017 mol/ℓ.

FIG. B.11 – Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du brome, c = 0,0085 mol/ℓ.

FIG. B.12 – Bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle : seuil K du zinc, c = 0,085 mol/ℓ, c = 0,017 mol/ℓ et c = 0,0085 mol/ℓ. Les simulations ont été faites grâce au logiciel Artemis, à partir des oscillations EXAFS $\chi(k)$, avec un domaine de filtrage en k de [2 - 14,5] Å^{-1}, et un S_0^2 de 0,854.

FIG. B.13 – Bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle : seuil K du brome, c = 0,085 mol/ℓ, c = 0,017 mol/ℓ et c = 0,0085 mol/ℓ. Les simulations ont été faites grâce au logiciel Artemis, à partir des oscillations EXAFS $\chi(k)$, avec un domaine de filtrage en k de [3 - 12] Å^{-1}, et un S_0^2 de 1. Les astérisques (*) correspondent à des données avec un seul spectre à cette température. Les paramètres soulignés ont été fixés lors de la simulation.

FIG. B.3 - Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du zinc ($c = 0,085$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène			Voisin brome			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Zn-O}}$ en Å	$N_{\text{Zn-O}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-O}}.10^3$ en Å^2	$r_{\text{Zn-Br}}$ en Å	$N_{\text{Zn-Br}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-Br}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV
0,085	30	F	2,03±0,002	4,50±0,1	8,7	-	-	-	-2,2
		B	2,01±0,005	4,12±0,2	9,6	-	-	-	-2,8
	100	F	2,01±0,003	4,13±0,10	9,6	-	-	-	-2,8
		B	2,03±0,005	4,38±0,2	8,6	-	-	-	-2,4
	200	F	1,97±0,002	2,52±0,05	9,2	2,35±0,003	0,571±0,08	6,6	-2,3
		B	1,98±0,005	2,38±0,1	8,3	2,35±0,008	0,589±0,2	6,7	-2,0
	300	F	1,97±0,003	1,67±0,05	7,9	2,32±0,002	1,62±0,1	9,7	-1,7
		B	1,98±0,007	1,56±0,10	6,0	2,32±0,005	1,68±0,3	10	-0,81
		F	1,96±0,003	1,33±0,04	1,1	2,34±0,003	1,11±0,1	7,9	-1,3
		B	1,96±0,004	1,32±0,07	1,0	2,34±0,006	1,10±0,2	7,8	-1,2
	350	F	1,97±0,003	1,48±0,05	7,9	2,32±0,002	1,74±0,1	9,8	-1,5
		B	1,99±0,007	1,42±0,10	6,8	2,32±0,004	1,83±0,3	10	-0,67
	375	F	1,98±0,004	1,55±0,05	12	2,31±0,002	1,79±0,10	9,4	-2,1
		B	2,00±0,007	1,41±0,10	8,7	2,31±0,004	1,92±0,2	10,0	-0,86
	400	F	1,99±0,003	1,36±0,04	8,6	2,30±0,002	2,06±0,1	11	-1,7
		B	2,01±0,008	1,28±0,10	7,1	2,31±0,004	2,18±0,3	11	-0,85
	425	F	1,99±0,008	2,44±0,2	27	2,30±0,003	1,69±0,2	7,6	-1,0
		B	2,03±0,02	2,20±0,5	22	2,31±0,007	1,99±0,5	8,5	0,85
		F	2,00±0,006	1,63±0,09	13	2,29±0,002	1,85±0,2	9,0	-2,4
		B	2,01±0,01	1,49±0,2	9,6	2,29±0,006	2,05±0,4	9,7	-1,4
	450	F	2,00±0,003	1,88±0,06	19	2,28±0,0010	1,67±0,06	7,2	-2,2
		B	2,02±0,008	1,80±0,1	17	2,28±0,002	1,71±0,2	7,3	-1,4

FIG. B.4 - Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du zinc ($c = 0,017$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène				Voisin brome			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Zn-O}}$ en Å	$N_{\text{Zn-O}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-O}}.10^3$ en Å^2	ΔE_O en eV	$r_{\text{Zn-Br}}$ en Å	$N_{\text{Zn-Br}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-Br}}.10^3$ en Å^2	ΔE_{Br} en eV
0,017	30	F	2,08±0,002	5,40±0,08	8,4	0,88	-	-	-	-
		B	2,06±0,005	5,62±0,2	9,3	-0,98	-	-	-	-
	100	F	2,07±0,003	5,22±0,09	9,6	1,0	-	-	-	-
		B	2,06±0,005	5,31±0,2	9,9	-0,016	-	-	-	-
	200	F	1,98±0,003	3,78±0,1	11	-3,7	-	-	-	-
		B	1,98±0,005	3,51±0,1	9,6	-3,9	-	-	-	-
	300	F	1,97±0,003	2,11±0,05	5,9	0,64	2,34±0,002	0,525±0,05	1,7	0,64
		B	1,96±0,006	2,43±0,08	8,2	-0,89	2,34±0,003	0,558±0,07	1,9	-0,89
	350	F	1,97±0,004	2,24±0,06	8,2	0,61	2,32±0,002	0,470±0,05	1,4	0,61
		B	1,94±0,009	2,34±0,1	9,0	-1,8	2,32±0,004	0,435±0,08	0,84	-1,8
	400	F	1,97±0,006	1,91±0,08	7,4	0,24	2,32±0,003	0,943±0,1	5,9	0,24
		B	1,95±0,010	2,29±0,1	11	-1,4	2,32±0,005	1,02±0,2	6,3	-1,4

FIG. B.5 - Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du zinc ($c = 0,0085$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène			Voisin brome			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Zn-O}}$ en Å	$N_{\text{Zn-O}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-O}}.10^3$ en Å^2	$r_{\text{Zn-Br}}$ en Å	$N_{\text{Zn-Br}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-Br}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV
0,0085	30	F	2,04±0,002	5,32±0,1	7,6	-	-	-	-2,5
		B	2,04±0,005	5,19±0,2	7,5	-	-	-	-2,7
	100	F	2,02±0,003	4,98±0,1	9,3	-	-	-	-2,8
		B	2,02±0,005	4,91±0,2	9,1	-	-	-	-2,9
	200	F	1,96±0,003	3,07±0,07	6,7	2,37±0,006	0,293±0,07	3,0	-2,6
		B	1,96±0,005	3,07±0,1	6,7	2,37±0,01	0,293±0,1	3,0	-2,6
	300	F	1,94±0,005	2,17±0,09	5,7	2,37±0,006	0,881±0,2	6,8	-1,5
		B	1,96±0,005	2,14±0,1	4,9	2,38±0,008	0,757±0,2	6,2	-0,12
	350	F	1,92±0,008	1,80±0,1	6,9	2,37±0,006	1,12±0,2	6,6	-2,9
		B	1,95±0,008	1,81±0,1	5,1	2,37±0,007	0,748±0,2	4,6	-0,51
	375	F	1,95±0,008	1,67±0,1	4,2	2,37±0,006	1,34±0,3	7,1	-1,0
		B	1,95±0,009	1,63±0,1	3,9	2,37±0,007	1,31±0,3	7,1	-0,67
	400	F	1,96±0,008	1,37±0,1	2,6	2,37±0,006	1,39±0,3	7,6	-1,4
		B	1,97±0,008	1,39±0,1	2,0	2,38±0,008	1,24±0,4	7,2	-0,072
	425	F	1,96±0,006	1,31±0,1	1,8	2,41±0,007	3,52±0,8	15	-1,5
		B	1,96±0,01	1,26±0,2	1,3	2,41±0,01	3,02±1	14	-1,1

FIG. B.6 - Bromure de zinc dans de l'eau : seuil K du brome
($c = 0,085$ mol/ℓ, $c = 0,033$ mol/ℓ et $c = 0,0085$ mol/ℓ)

		Voisin oxygène				Voisin zinc				
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	$N_{\text{Br-O}}$	$r_{\text{Br-O}}$ en Å	$\sigma^2_{\text{Br-O}}.10^3$ en Å^2	$C_3.10^4$	$N_{\text{Br-Zn}}$	$r_{\text{Br-Zn}}$ en Å	$\sigma^2_{\text{Br-Zn}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV	R
0,085	30	5,5±1,0	3,38±0,04	34±9	42	-	-	-	2,8	0,25*
	100	4,8±1,9	3,37±0,04	36±11	42±62	-	-	-	1,9	0,25*
	150	5,4±1,9	3,36±0,06	49±15	22±56	-	-	-	2,4	0,25*
	175	3,4±2,0	3,40±0,2	38±17	53±105	-	-	-	2,5	0,25*
	200	5,0±2,8	3,42±0,25	53±19	91±160	0,3±0,2	2,34±0,01	5,7	1,9	0,25*
	300	3,8±2,1	3,44±0,17	63±23	69±160	0,45±0,2	2,33±0,01	5,9	2,7	0,25*
	400**	2,7±3,5	3,46±0,12	61±56	100	0,7±0,2	2,32±0,01	7,4	1,6	0,25*
		-	-	-	-	0,64±0,2	2,31±0,02	6,5	-0,4	0,25*
0,033	30	8,1±1,0	3,39±0,06	34±4	42±27	-	-	-	2,4	0,01
	100	7,5±1,1	3,39±0,06	38±4	46±32	-	-	-	3,1	0,01
	200	7,4±1,1	3,36±0,06	48±13	32±32	0,1±0,1	2,34±0,01	2,4	1,5	0,02
	300	7,0±3,0	3,45±0,1	62±18	103±70	0,5±0,2	2,34±0,01	6,3	1,6	0,03
	350	5,7±3,5	3,47±0,2	63±21	110±62	0,6±0,2	2,335±0,01	6,7	2,1	0,03
	400	3,5±1,5	3,47±0,13	56±19	89±98	0,65±0,1	2,33±0,01	5,7	3,0	0,006
	450	-	-	-	-	0,64±0,2	2,30±0,02	5,5	1,4	0,01
0,0085	30	9,0±1,1	3,39±0,04	32±13	41±18	-	-	-	2,5	0,006
	100	8,6±1,1	3,39±0,06	40±4	48±28	-	-	-	2,1	0,005
	200	7,3±2,0	3,41±0,06	45±8	65±40	-	-	-	2,7	0,02
	300	6,8±2,0	3,47±0,04	53±12	130±49	0,55±0,2	2,34±0,01	7,8	2,1	0,03
	350	6,0±2,0	3,50±0,06	55±15	161±58	0,75±0,2	2,332±0,005	9,8	2,4	0,05
	375	5,0±2,0	3,50±0,06	53±17	145±68	0,70±0,2	2,337±0,005	8,1	2,4	0,05
	400	3,6±2,0	3,50±0,06	44±21	153±80	0,86±0,2	2,337±0,005	7,0	2,4	0,05
	425	1,9±2,0	3,54±0,06	34±21	179±140	0,86±0,2	2,33±0,01	8,6	2,4	0,05
	450	1,8±2,0	3,58±0,06	40±21	215±195	0,94±0,2	2,315±0,01	8,6	3,1	0,05

FIG. B.7 - Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du zinc
($c = 0,085$ mol/ℓ et $c = 0,017$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène				Voisin brome			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Zn-O}}$ en Å	$N_{\text{Zn-O}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-O}}.10^3$ en Å^2	ΔE_O en eV	$r_{\text{Zn-Br}}$ en Å	$N_{\text{Zn-Br}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-Br}}.10^3$ en Å^2	ΔE_{Br} en eV
0,085	30	F	2,00±0,003	1,63±0,03	6,0	0,44	2,34±0,001	1,65±0,04	3,9	2,4
		B	2,00±0,005	2,03±0,06	9,6	0,23	2,34±0,002	1,74±0,06	4,1	2,0
	100	F	2,00±0,003	1,61±0,03	7,2	0,82	2,33±0,001	1,73±0,04	4,6	1,8
		B	2,00±0,005	1,99±0,05	11	0,12	2,33±0,002	1,80±0,06	4,7	1,7
	175	F	2,01±0,003	1,58±0,03	8,4	0,38	2,33±0,001	1,73±0,04	5,2	2,1
		B	1,99±0,005	1,85±0,05	11	-0,53	2,33±0,002	1,74±0,05	5,2	1,9
	225	F	2,02±0,003	1,62±0,03	9,8	0,96	2,33±0,001	1,75±0,04	5,7	1,8
		B	2,00±0,005	2,02±0,05	14	-0,66	2,33±0,002	1,72±0,06	5,5	1,7
	260	F	2,01±0,003	1,75±0,03	11	0,26	2,32±0,001	1,71±0,04	5,4	1,8
		B	1,99±0,009	2,13±0,09	15	-1,4	2,32±0,003	1,66±0,09	5,1	1,8
0,017	30	F	2,01±0,003	1,95±0,04	6,9	1,1	2,34±0,001	1,89±0,06	4,1	2,4
		B	2,00±0,005	2,42±0,07	11	0,42	2,34±0,002	1,96±0,08	4,2	2,0
	100	F	2,00±0,003	1,79±0,04	7,0	0,93	2,33±0,001	1,93±0,06	4,7	2,2
		B	1,99±0,005	2,19±0,06	11	0,020	2,33±0,002	1,99±0,08	4,8	1,8
	175	F	2,01±0,004	1,70±0,04	7,3	0,80	2,33±0,002	1,98±0,07	5,6	1,7
		B	1,99±0,005	2,12±0,05	12	-0,42	2,33±0,002	1,90±0,07	5,1	1,4
	225	F	2,00±0,004	1,65±0,04	8,5	0,0088	2,33±0,002	1,84±0,05	5,7	2,1
		B	1,99±0,006	1,93±0,06	11	-1,1	2,33±0,002	1,86±0,07	5,6	2,0
	260	F	2,02±0,005	1,67±0,05	9,8	0,60	2,32±0,002	1,74±0,07	6,1	1,4
		B	1,99±0,01	2,06±0,1	15	-1,5	2,32±0,004	1,70±0,1	5,8	1,6

FIG. B.8 - Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du zinc ($c = 0,0085$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène			Voisin brome			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Zn-O}}$ en Å	$N_{\text{Zn-O}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-O}}.10^3$ en Å^2	$r_{\text{Zn-Br}}$ en Å	$N_{\text{Zn-Br}}$	$\sigma^2_{\text{Zn-Br}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV
0,0085	30	F	1,98±0,003	2,31±0,05	8,4	2,33±0,0008	1,71±0,06	3,6	-1,4
		B	1,99±0,004	2,20±0,09	7,2	2,33±0,001	1,69±0,10	3,5	-0,73
	75	F	1,98±0,002	2,22±0,05	9,6	2,32±0,0007	1,98±0,05	4,4	-1,1
		B	1,99±0,005	2,11±0,09	8,0	2,33±0,001	1,96±0,1	4,3	-0,29
	125	F	1,97±0,003	2,10±0,05	9,1	2,32±0,0008	1,63±0,05	3,4	-1,3
		B	1,98±0,005	2,02±0,09	8,1	2,32±0,001	1,60±0,09	3,3	-0,55
	150	F	1,98±0,002	2,19±0,05	11	2,32±0,0007	1,78±0,05	4,2	-1,4
		B	1,99±0,004	2,08±0,09	10	2,32±0,001	1,85±0,09	4,4	-0,56
	175	F	1,98±0,002	2,14±0,04	11	2,32±0,0007	1,81±0,05	4,8	-1,3
		B	1,99±0,004	2,03±0,08	9,8	2,32±0,001	1,85±0,09	4,9	-0,46
	200	F	1,98±0,002	2,07±0,04	11	2,32±0,0007	1,86±0,05	5,3	-1,2
		B	2,00±0,004	1,98±0,08	9,6	2,32±0,001	1,91±0,10	5,4	-0,37
	225	F	1,98±0,003	2,14±0,05	13	2,32±0,0008	1,77±0,05	5,1	-1,5
		B	2,00±0,005	2,03±0,09	11	2,32±0,001	1,76±0,1	4,9	-0,71
	250	F	1,98±0,003	1,99±0,06	12	2,32±0,001	1,32±0,07	4,8	-0,90
		B	2,01±0,01	1,88±0,2	9,9	2,33±0,004	1,52±0,2	5,6	0,88
		F	2,00±0,009	2,01±0,1	11	2,33±0,003	1,48±0,1	5,4	0,47
		B	2,00±0,01	1,84±0,2	9,5	2,33±0,005	1,46±0,2	5,4	0,56
	260	F	1,99±0,003	1,81±0,05	7,2	2,32±0,001	1,36±0,08	5,4	-0,94
		B	2,00±0,008	1,76±0,1	6,7	2,32±0,004	1,46±0,2	5,8	0,11

FIG. B.9 - Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du brome ($c = 0,085$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène			Voisin zinc			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Br-O}}$ en Å	$N_{\text{Br-O}}$	$\sigma^2_{\text{Br-O}}.10^3$ en Å^2	$r_{\text{Br-Zn}}$ en Å	$N_{\text{Br-Zn}}$	$\sigma^2_{\text{Br-Zn}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV
0,085	30	B	3,39±0,02	4,09±0,5	34	2,32±0,002	0,850±0,04	4,0	-5,1
		F	3,39±0,02	4,09±0,5	34	2,32±0,002	0,850±0,04	4,0	-5,1
	50	B	3,41±0,02	3,95±0,5	35	2,32±0,002	0,870±0,04	4,1	-4,9
		F	3,44±0,02	3,50±0,3	31	2,32±0,002	0,866±0,03	4,0	-4,4
	75	B	3,41±0,02	4,00±0,5	35	2,32±0,002	0,914±0,04	4,4	-4,5
		F	3,43±0,01	3,50±0,3	31	2,32±0,002	0,913±0,03	4,4	-4,1
	100	B	3,43±0,02	3,80±0,5	35	2,32±0,002	0,862±0,04	4,0	-4,2
		F	3,46±0,01	3,35±0,3	32	2,32±0,001	0,866±0,03	4,0	-3,6
	125	B	3,42±0,02	3,73±0,5	36	2,32±0,002	0,882±0,04	4,3	-4,5
		F	3,45±0,02	3,31±0,3	33	2,32±0,002	0,888±0,03	4,4	-4,0
	150	B	3,43±0,02	3,61±0,5	36	2,32±0,002	0,887±0,05	4,7	-4,3
		F	3,47±0,02	3,25±0,3	34	2,32±0,002	0,891±0,03	4,7	-3,5
	175	B	3,42±0,02	3,42±0,5	36	2,31±0,002	0,859±0,05	4,8	-4,3
		F	3,46±0,02	3,07±0,3	34	2,32±0,002	0,868±0,03	4,8	-3,6
	200	B	3,42±0,03	3,27±0,5	36	2,31±0,003	0,874±0,05	5,2	-4,3
		F	3,46±0,02	2,92±0,4	34	2,31±0,002	0,886±0,04	5,3	-3,6
	225	B	3,42±0,03	3,09±0,5	37	2,31±0,003	0,878±0,05	5,4	-4,3
		F	3,46±0,02	2,79±0,4	35	2,31±0,002	0,892±0,04	5,5	-3,5
	250	B	3,39±0,01	1,35±0,3	1,0	2,28±0,005	1,13±0,1	7,2	-4,2
		F	3,39±0,01	1,43±0,2	1,2	2,28±0,004	1,15±0,10	7,5	-4,0

FIG. B.10 - Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du brome ($c = 0,017$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène			Voisin zinc			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Br-O}}$ en Å	$N_{\text{Br-O}}$	$\sigma^2_{\text{Br-O}}.10^3$ en Å^2	$r_{\text{Br-Zn}}$ en Å	$N_{\text{Br-Zn}}$	$\sigma^2_{\text{Br-Zn}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV
0,017	30	F	3,48±0,02	4,65±0,5	51	2,31±0,002	0,884±0,03	4,2	-3,4
		B	3,41±0,03	3,57±0,7	35	2,31±0,003	0,836±0,06	4,0	-5,2
	75	F	3,60±0,03	6,09±0,9	78	2,32±0,002	0,750±0,03	2,8	-1,7
		B	3,48±0,06	3,65±1	41	2,32±0,004	0,714±0,07	2,7	-3,6
	125	F	3,49±0,02	4,27±0,5	52	2,31±0,002	0,807±0,03	4,2	-3,3
		B	3,43±0,04	3,40±0,8	38	2,31±0,003	0,757±0,06	3,9	-4,8
	150	F	3,53±0,03	4,56±0,6	59	2,31±0,002	0,905±0,04	5,3	-2,5
		B	3,47±0,05	3,54±1,0	43	2,31±0,004	0,860±0,08	5,1	-3,9
	175	F	3,57±0,03	5,13±0,8	71	2,32±0,002	0,909±0,04	5,1	-2,0
		B	3,48±0,06	3,43±1	44	2,31±0,005	0,861±0,09	4,9	-3,5
	200	F	3,38±0,02	3,04±0,4	37	2,30±0,002	0,799±0,04	4,6	-5,3
		B	3,34±0,04	2,74±0,8	32	2,29±0,005	0,733±0,07	4,1	-7,0
	225	F	3,47±0,02	3,47±0,4	46	2,30±0,002	0,830±0,03	5,1	-3,3
		B	3,42±0,05	2,84±0,9	35	2,30±0,005	0,782±0,08	4,8	-4,5
	250	F	-	-	-	2,31±0,006	0,914±0,09	7,3	-1,9
		B	-	-	-	2,31±0,01	0,893±0,2	7,1	-2,2

FIG. B.11 - Bromure de zinc dans du méthanol : seuil K du brome ($c = 0,0085$ mol/ℓ)

			Voisin oxygène			Voisin zinc			
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	B/F	$r_{\text{Br-O}}$ en Å	$N_{\text{Br-O}}$	$\sigma^2_{\text{Br-O}}.10^3$ en Å^2	$r_{\text{Br-Zn}}$ en Å	$N_{\text{Br-Zn}}$	$\sigma^2_{\text{Br-Zn}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV
0,0085	30	B	3,43±0,03	3,72±0,7	38	2,32±0,002	0,660±0,04	2,3	-3,7
		F	3,46±0,02	3,08±0,4	34	2,32±0,002	0,660±0,03	2,3	-3,1
	75	B	3,43±0,03	3,31±0,6	36	2,32±0,003	0,699±0,04	2,7	-4,3
		F	3,46±0,02	2,87±0,4	32	2,32±0,002	0,702±0,03	2,7	-3,7
	125	B	3,42±0,03	3,22±0,6	36	2,31±0,003	0,712±0,05	3,7	-3,4
		F	3,45±0,02	2,87±0,4	34	2,32±0,002	0,717±0,03	3,7	-2,8
	150	B	3,43±0,04	3,29±0,7	39	2,31±0,003	0,748±0,06	4,0	-4,0
		F	3,46±0,02	2,83±0,4	33	2,31±0,002	0,742±0,04	4,0	-3,5
	175	B	3,41±0,03	3,00±0,6	36	2,31±0,003	0,725±0,05	4,0	-4,2
		F	3,45±0,02	2,62±0,4	33	2,31±0,002	0,733±0,03	4,0	-3,5
	200	B	3,42±0,03	3,03±0,6	38	2,31±0,003	0,732±0,05	4,2	-3,7
		F	3,46±0,02	2,72±0,4	37	2,31±0,002	0,743±0,03	4,3	-2,9
	225	B	3,44±0,03	2,92±0,6	39	2,31±0,003	0,710±0,05	3,8	-3,2
		F	3,47±0,02	2,68±0,4	38	2,31±0,002	0,717±0,03	3,8	-2,4
	250	B	3,41±0,04	2,55±0,6	34	2,31±0,004	0,755±0,06	4,6	-3,7
		F	3,45±0,03	2,34±0,4	32	2,31±0,002	0,763±0,04	4,6	-3,0
	260	B	3,44±0,05	2,57±0,8	37	2,31±0,005	0,832±0,09	5,5	-3,2
		F	3,49±0,04	2,09±0,6	33	2,31±0,004	0,862±0,07	5,7	-2,2

FIG. B.12 - Bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle : seuil K du zinc ($c = 0,085$ mol/ℓ, $c = 0,017$ mol/ℓ et $c = 0,0085$ mol/ℓ)

		Voisin oxygène			Voisin brome				
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	$r_{\text{Zn-O}} \pm 0,01$ en Å	$N_{\text{Zn-O}}$ ±10%	$\sigma^2_{\text{Zn-O}}.10^3 \pm 2$ en Å^2	$r_{\text{Zn-Br}} \pm 0,01$ en Å	$N_{\text{Zn-Br}}$ ±10%	$\sigma^2_{\text{Zn-Br}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV	R
0,085	30	2,036	1,6	5,7	2,331	1,9	3,9	0±1	0,003
	60	2,040	1,7	7,5	2,327	1,9	4,0	0±1	0,002
	120	2,044	1,7	7,1	2,322	2,0	4,9	-1±1	0,004
	180	2,044	1,6	8,9	2,322	1,8	5,6	-2±1	0,003
	210	2,005	1,7	9,4	2,315	1,6	6,1	-2±1	0,006
	240	1,984	1,7	8,6	2,312	1,4	6,7	-3±2	0,006
	270	1,973	1,9	8,2	2,310	1,3	7,0	-2±2	0,006
	300	1,976	2,0	7,0	2,301	1,3	7,2	-2±1	0,003
0,017	30	2,021	1,9	5,9	2,328	2,2	4,1	-2±4	0,005
	60	2,033	1,8	5,1	2,333	2,3	4,7	1±2	0,006
	120	2,042	1,8	6,8	2,328	2,3	5,3	0±1	0,003
	180	2,044	1,9	8,3	2,320	2,3	5,8	0±1	0,005
	210	2,013	1,7	8,0	2,318	2,1	7,2	-1±2	0,006
	240	1,981	2,1	8,3	2,317	1,6	8,0	-1±2	0,005
0,0085	30	2,024	1,9	5,3	2,338	2,2	3,9	0±1	0,002
	60	2,026	1,8	4,7	2,340	2,3	4,8	1±1	0,008
	120	2,024	1,8	6,4	2,339	2,3	5,4	1±1	0,002
	180	2,021	1,5	5,0	2,337	2,1	6,0	0±1	0,004
	210	2,005	1,5	4,6	2,337	1,8	6,2	0±1	0,004
	240	1,989	1,8	4,4	2,345	1,2	5,9	1±1	0,007
	260	1,977	2,0	4,5	2,350	1,0	5,9	1±1	0,007
	270	1,975	2,3	5,8	2,346	0,8	5,8	1±1	0,004
	280	1,983	2,3	4,6	2,345	0,8	6,7	2±1	0,003

FIG. B.13 - Bromure de zinc dans de l'acétate d'éthyle : seuil K du brome ($c = 0,085$ mol/ℓ, $c = 0,017$ mol/ℓ et $c = 0,0085$ mol/ℓ)

		Voisin carbone			Voisin zinc				
[c] (mol/ℓ)	T (°C)	$r_{\text{Br-C}} \pm 0,01$ en Å	$N_{\text{Br-C}}$ ±20%	$\sigma^2_{\text{Br-C}}.10^3 \pm 2$ en Å^2	$r_{\text{Br-Zn}} \pm 0,01$ en Å	$N_{\text{Br-Zn}}$ ±20%	$\sigma^2_{\text{Br-Zn}}.10^3$ en Å^2	ΔE en eV	R
0,085	30	-	-	-	2,326	1,19	1,19	2,0	0,01
		-	-	-	2,331	1,03*	1,03*	4,0	0,04
	60	-	-	-	2,323	1,08	1,08	2,5	0,01
		-	-	-	2,331	1,20*	1,20*	3,7	0,05
	120	-	-	-	2,330	1,18	1,18	4,2	0,02
		-	-	-	2,329	1,30*	1,30*	1,1	0,08
	180	-	-	-	2,313	1,00	1,00	1,8	0,02
		-	-	-	2,309	1,01*	1,01*	-0,2	0,07
	210	-	-	-	2,302	0,91	0,91	-0,4	0,09
		-	-	-	2,321	1,09*	1,09*	1,8	0,08
	240	-	-	-	2,318	0,87	6,2	1,6	0,07
	270	-	-	-	2,282	0,67	5,5	-4,2	0,13
	300	1,925	0,84	3	2,350	0,30	7	6	0,08
0,017	30	-	-	-	2,328	1,09	4,5	4,1	0,01
	60	-	-	-	2,327	1,00	4,3	4,2	0,01
	120	-	-	-	2,322	1,14	6,0	2,9	0,02
	180	-	-	-	2,323	1,07	6,5	3,1	0,03
	210	-	-	-	2,311	0,92	5,9	0,2	0,03
	240	-	-	-	2,305	0,85	6,9	-2	0,09
	260	1,94	1,1	7	2,315	0,66	7	3,1	0,01
	280*	1,95	1,2	2,6	2,327	0,17	7	7,1	0,15
0,0085	30	-	-	-	2,334	0,91	3,3	4,1	0,02
	60	-	-	-	2,341	1,01	4,4	4,1	0,03
	120	-	-	-	2,344	1,02	5,4	5,2	0,03
	180	-	-	-	2,335	0,93	5,7	4,0	0,04
	210	-	-	-	2,339	0,86	5,6	3,4	0,04
	240	-	-	-	2,335	0,76	6,4	3,5	0,08
	260	1,97	0,85	12,3	2,316	0,71	6,8	0,3	0,06
	270	1,92	1,2	10,2	2,288	0,50	6,5	-6	0,07
	280	1,94	1,1	8,0	2,29	0,4	7	0	0,08
	300	1,94	1,1	4,0	2,30	0,12	7	0,2	0,22

Annexe C

Article paru dans « Journal of Molecular Liquids »

« X-ray absorption spectroscopy study of solvation and ion-pairing in aqueous gallium bromide solutions at supercritical conditions »

Cécile Da Silva, Olivier Proux, Jean-Louis Hazemann, Julianne James-Smith, Denis Testemale, et Toshio Yamaguchi.

Journal of Molecular Liquids xxx (2008) xxx–xxx

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Liquids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molliq

X-ray absorption spectroscopy study of solvation and ion-pairing in aqueous gallium bromide solutions at supercritical conditions

Cécile Da Silva [a], Olivier Proux [b,*], Jean-Louis Hazemann [a], Julianne James-Smith [a,c], Denis Testemale [a], Toshio Yamaguchi [d]

[a] Institut Néel, CNRS, Grenoble, France
[b] Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique, UMR CNRS/Université Joseph Fourier, Grenoble, France
[c] School of Earth and Environmental Sciences, University of Adelaide, South Australia, Australia
[d] Advanced Materials Institute and Department of Chemistry, Faculty of Science, Fukuoka University, Japan

ARTICLE INFO

Available online xxxx

Keywords:
Gallium bromide solution
Ion solvation
Ion-pairing
Supercritical fluids

ABSTRACT

X-ray absorption spectroscopy measurements have been performed both at the Ga and Br *K*-edges on aqueous $GaBr_3$ solutions. The isobaric experiments have been recorded at 30 MPa from ambient temperature to 670 K for two $GaBr_3$ concentrations (0.017 and 0.17 mol/dm^3). At room temperature, Ga^{3+} and Br^- ions are fully solvated, surrounded by water O atoms at 1.97 Å (Ga–O) and 3.37 Å (Br–O). When the temperature is elevated, Ga^{3+} cations precipitate as gallium oxy-hydroxide colloids while Br^- anions remain solvated. With a further increase in temperature, the gallium solid precipitates remarkably re-dissolved (25% and 50% for 0.017 and 0.17 mol/dm^3 respectively), due to the formation of $[GaBr_n(H_2O)_{4-n}]^{3-n}_{(aq)}$ (n=2, 3 or 4) tetrahedral complexes.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Compared to water at ambient conditions, supercritical water (SCW) is unique in that it exhibits both gas-like and liquid-like properties. The high diffusivity and low viscosity of supercritical fluids enable them to penetrate and transport solutes from solid matrices. The smaller dielectric constant of SCW is responsible of the low solubility of inorganic salts. Since the solvation capacity of supercritical fluids depend on pressure and temperature, one can achieve the optimum conditions for a particular separation process by adjusting the temperature and pressure of the fluid phase, in decontamination process [1] or metal extraction [2] for example. By characterizing the ion–water (hydration), ion–ion (ion-pairing) and water–water (hydrogen bonding) interactions, the unique properties of such system can be inspected. However, these features remain in some cases unexplored because of experimental difficulties in structural and/or spectroscopic measurements at high temperatures and high pressures. One of the most appropriate techniques for the structural study of the local order around the ions in solution is the X-ray absorption spectroscopy (XAS) including both the X-ray-absorption near-edge structure (XANES) and Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopic techniques. This spectroscopy allows characterization of the local atomic environment around the absorbing element (selected from its absorption edge) to extract structural information on ions of interest. This is one reason why these techniques can be applied to dilute systems (several mM). These advantages also make it an ideal technique to study supercritical aqueous electrolyte solutions of low density in which the solubility of salts can be much lowered. Thus a high pressure and high temperature (HP/HT) cell dedicated to simultaneous fluorescence and transmission XAS measurements was developed and is now used routinely [3].

The behaviour with P and T of the bromide anion associated to monovalent [4–6] or divalent cations [7–11] as counter ions in aqueous solutions is now well understood. The effect of ion-pairing in aqueous solutions, i.e. formation of pairs of oppositely charged ions with a common solvation shell, is a very rich topic. Ion-pair formations at high temperature and high pressure conditions, from an aqueous solution in which the ions are completely dissolved at ambient conditions, is mainly related to the strong decrease of the solvent permittivity with T [12]: it leads to the increase of the coulombic force between ions, a decrease of the solvation sphere and then ion-pairing and formation of multi-ionic complexes. A limitation of the ion-pairing occurs close to the supercritical temperature and along the critical isochore: the onset of density fluctuations promotes the development of dense dynamic clusters of water molecules around the ions, leading to a screening effect which possibly inhibits the ion-pairing processes [13]. Previous studies of MBr_2 (M=Mn [11], Ni [7], Zn [8–9]) aqueous solutions have clearly described this effect. An increase of the number of M–Br pairs associated to a dehydration phenomenon

* Corresponding author. CNRS 1381 Rue de la Piscine, BP 53X 38041 Grenoble, France. Tel.: +33 4 76 88 25 46; fax: +33 4 76 88 23 25.
E-mail address: olivier.proux@grenoble.cnrs.fr (O. Proux).

0167-7322/$ – see front matter © 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

(drop of the number of O neighbours) is observed when increasing the temperature at a constant high pressure. Then, when reaching the supercritical conditions, M–Br and M–O distances decrease, while Br–O distances are invariant or tend to increase slightly.

In the present study we focus our effort on the trivalent cation, Ga^{3+}, with an ionic force superior than monovalent and divalent cations. Previous results from EXAFS, X-ray diffraction and Raman experiments on the $GaBr_3$ system showed that the ion-pairing effect occurred at ambient conditions in concentrated aqueous solutions ([$GaBr_3$]= 2.4 mol/dm^3) [14] and is not observed for concentrations lower than 1 mol/dm^3 [15]. The main aim of this experiment was to determine the evolution of the structure of the ionic hydration and/or pairing at various *P* and *T* in aqueous $GaBr_3$ solutions. XAS measurements have been performed simultaneously in fluorescence and transmission modes with the HP/HT cell, both at the Ga and Br *K*-edges. The isobaric experiments have been recorded at 30 MPa from ambient temperature to 673 K for two $GaBr_3$ concentrations (0.017 and 0.17 mol/dm^3). The goal of this study is to probe the evolution of the local structure around Ga^{3+} and Br^- ions in solution, from ambient to supercritical state.

2. Experimental details

2.1. Sample preparation and the high pressure/high temperature device

Gallium bromide aqueous solutions were prepared by dissolving weighted amounts of $GaBr_3$ salts ($GaBr_3$, 99.999%, Sigma-Aldrich) in deionised water. The $GaBr_3$ solution concentrations are 0.017 and 0.17 mol/dm^3, with a measured pH equal to 2.7 and 1.9 respectively at ambient conditions. These concentrations are low enough in order to avoid any ion-pairing at ambient conditions [15].

The HP/HT cell used for these experiments has been described in details by Testemale et al. [3]. A schematic view of the set-up is shown in Fig. 1. The general principle consists of a helium-pressurized autoclave, and an internal sample container embedded in the heater. The main feature of the cell is then that the temperature and the pressure can be adjusted independently and are both stabilized by two independent pressure and temperature regulation devices [16]. For this particular study, the internal cell was in glassy carbon with a wall thickness machined down to 100 μm at the X-ray beam position, in order to limit the absorbance of the set-up as much as possible. The path length of the X-rays on the sample is 5 mm, the internal diameter of the carbon tube. Three apertures are present in the heater and vessel for the incident, transmitted and fluorescence beams. These apertures induce a small temperature difference between the value given by the thermocouple close to the furnace and the real sample temperature. A temperature calibration was then performed with pure water at 30 MPa, by determining the water density through X-ray absorption measurements. This is done by precisely estimating the total X-ray absorption of all the constituents of the experimental system at 30 MPa: the two 0.8 mm beryllium windows of the vessel, the glassy carbon cell, the pressurized helium and the water at different furnace temperatures. The experimental estimation of the density of the water sample allows then to estimate the temperature of the sample area, by comparing to the theoretical density of water [17] and then to establish a temperature calibration curve. In the following, all the mentioned temperatures are the sample real temperature. The precision on the furnace temperature measurement equals to 0.1 K. Due to the uncertainty of the calibration curve, one can estimate the error bar on the sample temperature to ±2 K.

The following procedure was followed to run an isobaric experiment: the pressure was progressively applied with a constant slope of 1 MPa/min; when the pressure inside the cell reached 30 MPa, the target temperature was reached (with a slope of 10°/min), acquisitions were done (for each temperature, 3 spectra were acquired); then the temperature was increased to the next target temperature, and so on.

2.2. X-ray absorption measurements

X-ray absorption spectroscopy experiments were performed on the CRG-FAME beamline (BM30B), located at the European Synchrotron Radiation Facility storage ring in Grenoble, operating in 2*1/3 filling mode at 6 GeV. Spectra were recorded both in fluorescence and transmission modes (~40 min/scan data collection time), at the Ga and Br *K*-edges, using a double-crystal Si(220) monochromator [18]. The size, around 300×200 μm^2 ($H\times V$, full width half maximum values), and the position of the X-ray spot on the sample were kept constant during the data acquisition. The full beam delivered by the bending magnet source was focused in the horizontal plane by the 2nd crystal of the monochromator and by the 2nd Rh-coated mirror in the vertical plane. Finally, a feedback system was used to maximize the output of the two-crystal X-ray monochromator [19]. Acquisitions of the XAS spectra $\mu(E)$ were performed simultaneously in the transmission ($\mu_t(E)\cdot d=\ln(I_0/I_t)$) and in the fluorescence modes ($\mu_f(E)\propto I_f/I_0$) where *d*

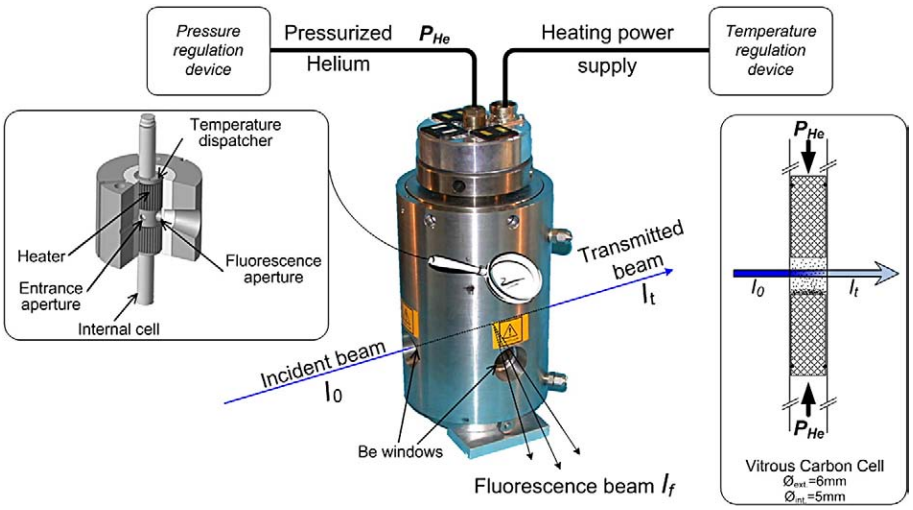


Fig. 1. Schematic view of the high pressure/high temperature vessel used for XAS measurements [3]. The gas pressure inside the vessel is stabilized with a special pressure regulation device [16]. Details of the internal heating system is shown in the left inset.

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

ARTICLE IN PRESS

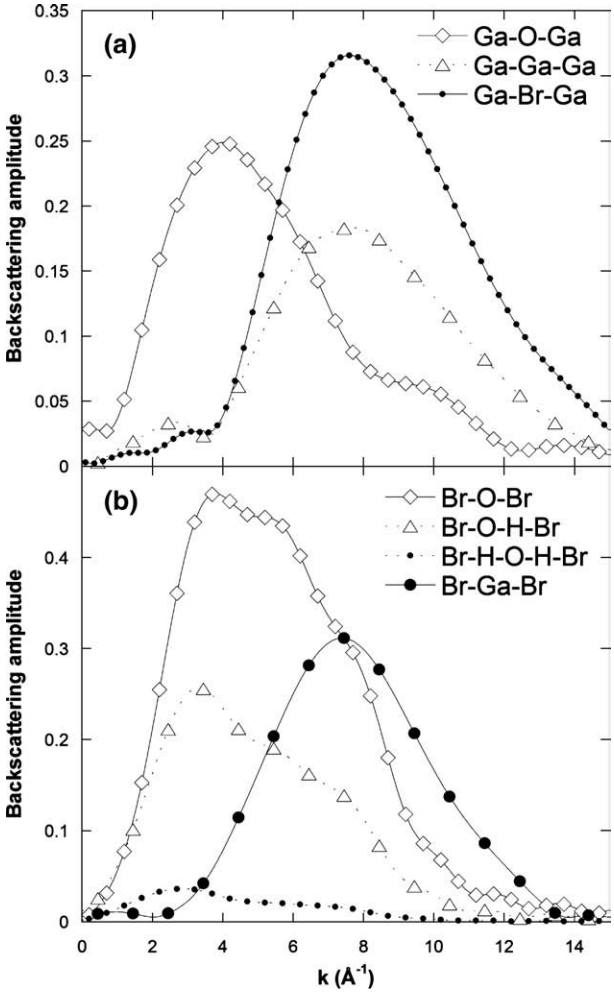


Fig. 2. Theoretical backscattering amplitude used for the simulations at the Ga (a) and the Br (b) *K*-edges: single-scattering processes involving O, Ga or Br neighbour atoms around Ga and Br central atoms, and multiple-scattering processes involving O and H atoms around Br central atoms. Calculations are performed with the FEFF6.0 code, with $N=1$ and $\sigma^2=0.006$ Å^{-2}.

is the thickness of the sample, I_0, I_t, I_f are the intensities of the incident, transmitted and fluorescence beams, respectively (see Fig. 1). Fluorescence detection was achieved using a 30 element energy-resolved detector.

2.3. Extended X-ray absorption fine structure analysis

A brief recall of the basic theory and fundamental analysis steps of EXAFS data treatment is present here. The spectra were reconstructed using the following formula [20], which describes the EXAFS oscillations within the framework of the cumulant expansion limited to the third order:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j N_j \frac{|f_j(k,\theta)|}{kR_j^2} \times e^{-2R_j/\lambda(k)} \times e^{-2k^2\sigma_j^2} \times \sin\left(\Phi_j(k) + 2R_j k - \frac{4}{3}C_{3,j}k^3\right) \quad (1)$$

The wavenumber k of the ejected photoelectron is given by $k=\sqrt{2m_e(E-E_{\text{edge}})/\hbar^2}$, E_{edge} being the absorption-edge energy. S_0^2 accounts for the central atom inelastic losses. The sum is taken over the j scattering paths (single or multiple-scattering paths). N_j is the scattering path degeneracy (number of equivalent neighbors for single scattering). R_j is the half path length (central atom-neighbor distance for single scattering). $|f_j(k,\theta)|$ is the scattering amplitude experienced by the photoelectron while scattering from the neighbors ($\theta=\pi$ for backscattering). $\lambda(k)$ is the energy-dependent electron mean free path. $\Phi_j(k)$ is the phase shift due to the contributions both from the absorbing atom and the scattering atoms. The Debye–Waller factor, $e^{-2k^2\sigma_j^2}$ represents the mean-square variation of path length R_j, a measure of both static and dynamic disorder of path j, the anharmonicity of the pair distribution being expressed by the third cumulant $C_{3,j}$.

The XAS spectra at the Ga and Br *K*-edges were treated using the Horae package, comprising Athena and Artemis softwares [21]. XAS spectra were normalized to the absorption-edge height (H), background-removed using the AUTOBK algorithm and weighted by k^2. Fourier filtration was done over the k-range from ~2.5 to 12 Å^{-1} (depending on signal-to-noise ratio) using a Kaiser–Bessel apodization window to obtain the so-called radial distribution pseudo-function (RDF), which displays peaks roughly characteristic of each shell around the central atoms. Filtering of the RDF was done by inverse Fourier Transformation (FT) of the first peak(s) in the *R*-space.

$|f_j(k,\theta)|$, $\lambda(k)$ and $\Phi_j(k)$ were theoretically calculated using FEFF6.0 code [20]. The $|f_j(k,\theta)|$ backscattering amplitudes used for the calculations are gathered on Fig. 2. The backscattering amplitude of O atoms, both for the Ga or Br *K*-edge, has a maximum in the low k-region (around 4–5 Å^{-1}) whereas the amplitude corresponding to heavier neighbours such as Ga or Br is maximum in the medium k-region (around 8 Å^{-1}). It is also important to mention that the Br–O–H–Br multiple-scattering path has a really important amplitude, which represents approximately half of the Br–O–Br single scattering one. Simulations were performed on $k^2\chi(k)$ signals using either only single-scattering processes (Ga *K*-edge) or multiple-scattering ones (Br *K*-edge), to obtain the nature of the backscattering atoms, and for each single-scattering path the coordination number (N), nearest-neighbor distance (R), its associated disorder term (σ^2) and if necessary the anharmonicity cumulant term C_3. In addition to these structural parameters, a parameter, ΔE, was varied to account for the difference between the experimental absorption-edge energy and its estimate made by FEFF.

The fitting procedure at the Ga *K*-edge was performed directly on the raw data. No anharmonicity cumulant term was used for the simulation, the total disorder being small enough to justify the description of the distribution function by a simple symmetric Gaussian function. It was also not necessary to take into account multiple-scattering effects. The S_0^2 amplitude reduction factor was fitted to the EXAFS spectrum obtained at ambient temperature for the concentrated solution, with the number of O atoms on the first shell being known to be 6 [14–15].

Quantitative EXAFS analysis at the Br *K*-edge was performed on the filtered data at the Br *K*-edge, following the procedure described by Simonet et al. [8]. Complementary to the Br–O single-scattering paths, we added in the calculation the single- and multiple-scattering paths including the H atoms, i.e. Br–H, Br–H–O and Br–H–O–H paths to take into account the so-called focusing effect, which enhances the amplitude of the signals associated with linear configurations (Fig. 2b), [22]). The fact that the oxygen atoms are linked to the bromide via the hydrogen induces a disordered Br–O bond, and anharmonic treatments were then necessary to account for this disorder. Finally, the multi-electronic excitations were not taking into account, leading to tiny misfits between experiment and simulation around 5 and 7.5 Å^{-1} [23]. The S_0^2 amplitude reduction factor was kept constant equal to unity during the optimisation procedure at this edge.

2.4. Concentration of the species in solution

The concentration $C(T)$ of the dissolved species at a given temperature (T) can be directly calculated from the absorption-

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

edge height $H_{trans.}(T)$ (see Section 2.3.) measured in the transmission mode [24]. This height is proportional to the density of the sample, the amount of dissolved absorbing species and the path length (l) of the X-ray beam inside the sample (constant, see right inset on Fig. 1):

$$H_{trans.}(T) \propto \rho(T) \times C(T) \times l \tag{2}$$

where $\rho(T)$ is the density of the sample and $C(T)$ is the molality. The comparison of the $H_{trans.}(T)$ values provides information about composition changes in the fluid induced by the temperature increase. Salt precipitation produces for example a reduction of the edge heights larger than that expected from the fluid density evolution, because the solid precipitate falls out of the beam path. To precisely monitor the amount of ions or complexes which remain dissolved as a function of T, independently of the fluid density evolution and of the initial concentration, we calculate the relative concentration $C_R(T)$:

$$C_R(T) = \frac{C(T)}{C(300K)} = \frac{H_{trans.}(T)}{H_{trans.}(300K)} \times \frac{\rho(300K)}{\rho(T)} \tag{3}$$

For a simple calculation, we assume that the density of the sample is that of pure water, the influence of the concentration of the solvated species being rather small in the probed concentration range. Here we used the theoretical water density for $\rho(T)$ [17]. At room temperature, and for these rather low concentrations, all the Ga^{3+} and Br^- ions are dissolved. The relative concentration $C_R(T)$ is then directly the ratio of the dissolved quantity with respect to its total amount in the sample.

Errors on the $C_R(T)$ estimation are mainly due to the uncertainties on the height edge measurement and the temperature measurement for $T > 300$ K. $\Delta C_R(T)$ can then be estimated simply from the differential form of Eq. (3):

$$\frac{\Delta C_R(T)}{C_R(T)} \approx \frac{\Delta H(T)}{H(T)} + \frac{\Delta H_{trans.}(300K)}{H_{trans.}(300K)} + \left|\frac{\delta\rho(T)}{\delta T}\right| \frac{\Delta T}{\rho(T)} \tag{4}$$

$\Delta H_{trans.}(T)$ is estimated to 0.001 and ΔT to 2 K (Section 2.1). From Eq. (4), it can be seen that the $\Delta C_R(T)$ error bar is maximum around the supercritical temperature where the decrease in the density is abrupt. $\Delta C_R(T)$ is around 0.6% at low temperature, around 3% in the supercritical region (the less favourable case). Moreover, these estimations are also slightly dependent on the initial assumption, i.e. the density of the sample is assumed to be that of pure water, and the uncertainty might be higher than the 3% calculated with Eq. (4). This is especially true close to the supercritical point of water where the misestimation of the density is the larger. One can then considered that the values obtained with Eq. (3) allow a very good quantitative or semi-qualitative estimation of the real $C_R(T)$ evolution.

3. Results

3.1. Qualitative analysis of the XAS spectra

The evolutions of the relative concentration $C_R(T)$ both for Ga and Br atoms are shown on Fig. 3. Normalized XANES spectra obtained at the Ga K-edge for the set of experiments performed on the concentrated solution are gathered on Fig. 4. The $k^2 \cdot \chi(k)$ EXAFS spectra and the corresponding modulus of their Fourier Transform (FT) obtained are shown on Fig. 5 (Ga K-edge) and Fig. 6 (Br K-edge). For comparison, the spectra of reference model compounds are also shown: the spectrum of solid α-GaO(OH) obtained at the Ga K-edge by Pokrovski et al. [25] (Figs. 4 and 5) and that of the

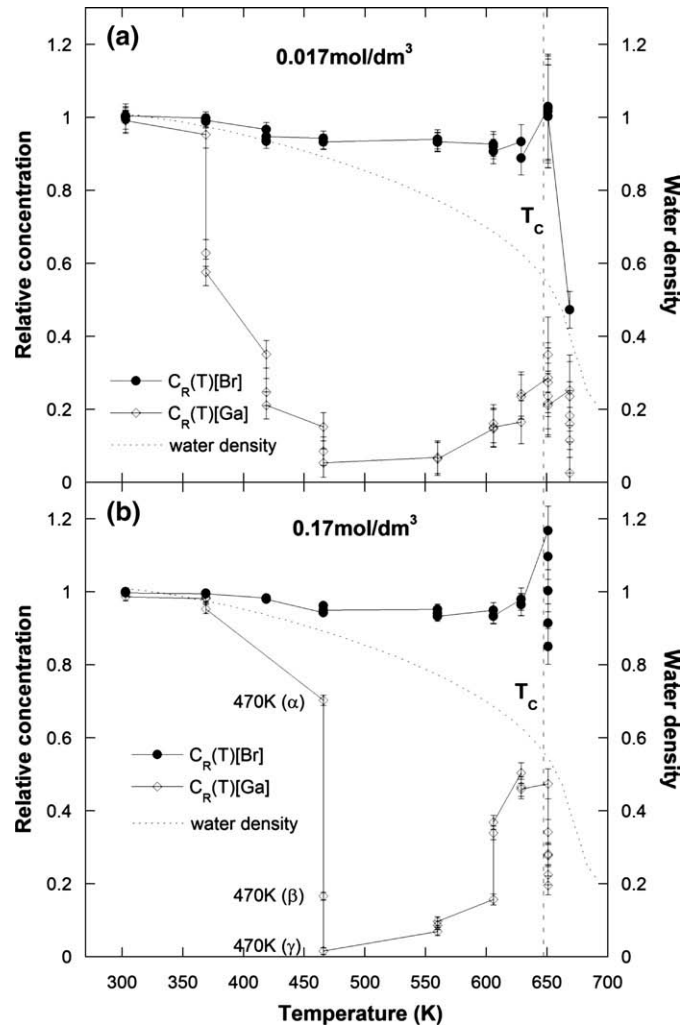


Fig. 3. Relative concentrations $C_R(T)$ of dissolved Ga and Br ions in water at 30 MPa as a function of the temperature. Measurements from the height of the absorption edge measured in the transmission mode both at the Ga and Br K-edges during EXAFS acquisitions (40 min. for each spectra). (a) $GaBr_3$ concentration 0.017 mol/dm^3. (b) $GaBr_3$ concentration 0.17 mol/dm^3. Comparison with the theoretical density of water [17].

$GaBr_3$ salt (Section 2.1) measured at the Br K-edge in the transmission mode (Fig. 6). The structure of these compounds is known. α-GaO(OH) crystallizes in orthorhombic structure (space group P n m a [26]): Ga atoms are surrounded by 6 O atoms in the first shells forming a distorted octahedron and 8 Ga in the second shell. $GaBr_3$ salt structure is monoclinic (space group P 2_1/c [27]), built of Ga_2Br_6 molecules consisting of two $GaBr_4$ tetrahedra with a common Br–Br edge: 4 Br atoms are surrounded by one Ga atom (Br–Ga bond length: 2.26 Å) and 2 Br atoms by 2 Ga atoms (2.46 Å), i.e. the mean Br–Ga bond number equals to 4/3 with a mean bond length around 2.33 Å.

3.1.1. Concentration of ions in solution

The relative concentration of bromide in solution (Fig. 3) is stable around 1 for both sample solutions from 300 K to T_C (~647 K at 30 MPa) and then decrease to reach, at 670 K, ~0.4 (0.017 mol/dm^3) and ~0.8 (0.17 mol/dm^3).

The evolution of the gallium concentration with temperature (Fig. 3) is completely different. A sharp decrease occurs at 370 K (0.017 mol/dm^3) and 465 K (0.17 mol/dm^3), $C_R(T)$ reaching a value close to zero. The amount of gallium in solution is then estimated

ARTICLE IN PRESS

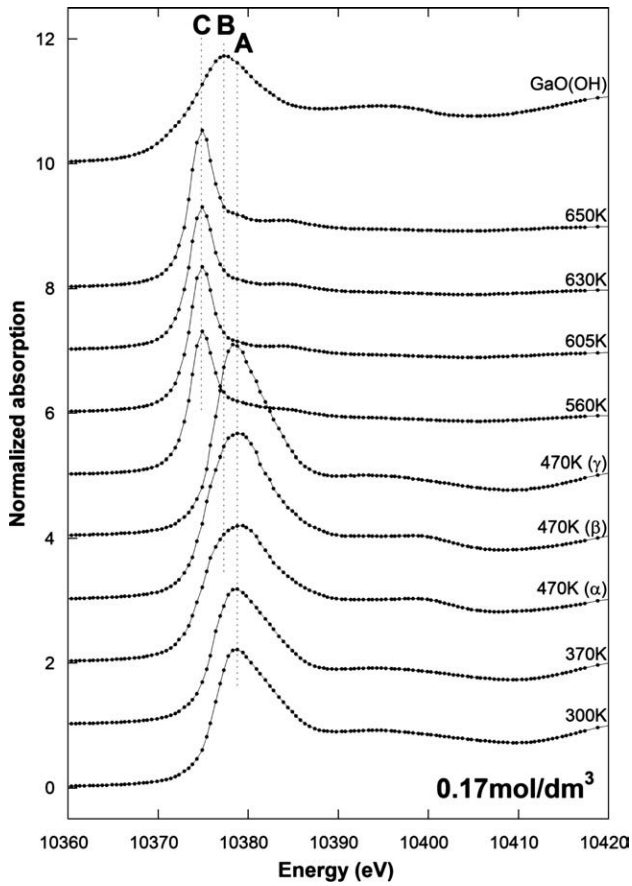


Fig. 4. Normalized XANES spectra obtained at the Ga *K*-edge for the 0.17 mol/dm^3 aqueous solution at 30 MPa and different temperatures. Comparison with the GaO(OH) spectra [25]. Spectra are shifted for clarity.

around 10^{-3} mol/dm^3 for both initial sample solutions. Then $C_R(T)$ increases slightly from 560 K, reaches a maximum close to 650 K before finally decreasing. This re-solvation of gallium reaches 25% and 50% of the total amount of gallium for 0.017 mol/dm^3 and 0.17 mol/dm^3 respectively.

3.1.2. Ga cations solvation structure

Ga *K*-edge XANES spectra have been used as 'structural fingerprints' in order to determine the evolution of the gallium site geometry as a function of temperature. XANES spectra obtained for the concentrated solution at the Ga *K*-edge shows the presence of three different profiles (Fig. 4). At ambient conditions and at 370 K, the XANES displays an intense peak (the so-called white-line, labelled A) at 10379 eV and a large bump at higher energy (around 10394.5 eV). The intensity of the white line is related to the electronic transition probability 1s→4p and its position is assigned to octahedral species [28]. On the first spectrum at 470 K (α), a bump appears at 10399.5 eV, the width of the white line increases and its mean position shifts to higher energy. These features correspond to the characteristic features of the GaO(OH) spectrum, with a large white-line (B) at 10377.5 eV; they are still clearly noticeable for the second spectrum at this temperature (β) but not for the last one (γ). For this last spectrum, the XANES seems similar to that of the octahedral species at 300 K and 370 K. At higher temperatures ($T \geq 560$ K) the feature at 10401 eV disappears and a thin white-line at 10375 eV is now clearly visible: such features have already been assigned to Ga tetrahedral environment [28].

Complementary to this geometrical qualitative description of the gallium sites, the EXAFS spectra and their FT (Fig. 5) give quantitative information on the nature of the neighbours and structural parameters. Let us just recall that the backscattering amplitude of oxygen atoms, both for the Ga and Br *K*-edge, has a maximum in the low *k*-region (around 4–5 Å^{-1}) whereas backscattering of heavier atoms such as gallium or bromide is maximum in the medium *k*-region, around 8 Å^{-1}, (Fig. 2). At T=300 K, the $k^2 \cdot \chi(k)$ signal (Fig. 5a and c) is dominated in the low *k*-region by the oxygen backscattering. This contribution is clearly visible in the FT (Fig. 5b and d): a single peak centred around 1.4 Å constitutes the main part of the signal for both concentrations. At slightly higher temperatures ($T \geq 370$ K), another frequency appears in the oscillations, with beatings visible at 5 Å^{-1} (T=420 K, the previous valley is less pronounced), 7.5 Å^{-1} (clear appearance of a peak) and around 10 Å^{-1} (the previous single oscillation in this *k*-range is now double). This evolution is clearly identifiable by comparing the FTs where a peak at 2.55 Å is more and more visible. All these features are in agreement with the EXAFS oscillations and FT of α-GaO(OH) solid reference, the second peak being associated to Ga–Ga bonds. For the diluted solution, this intermediate configuration seems to be stable from 370 K to 560 K (Fig. 5a and b). The three spectra performed at each temperature are perfectly superimposable and the magnitude of the features is roughly constant. At 630 K, this contribution to the total signal seems to have completely disappeared. On the other hand, for the concentrated solution (Fig. 5c and d), this structural feature is completely unstable. The first spectrum at 470 K (α) is rather similar to that of the diluted compound at the same temperature. The feature at 7.5 Å^{-1} becomes smaller for the second one (β) and almost disappears for the third one (γ), the signal being then almost identical to the 300 K spectrum. On the FT (Fig. 5d), the peak at 2.55 Å is well defined for the two first spectra at 470 K (α and β) and vanishes completely for the third one (γ).

When the temperature increases to 650 K, the maximum of the envelope of the EXAFS signal shifts to the high *k*-value and the contribution of the low *k*-region decreases (Fig. 5a and c). Such maximum of the amplitude of oscillations is compatible with the backscattering amplitudes of atoms heavier than oxygen, gallium or bromide (Fig. 2). This evolution is clearly seen on the FT (Fig. 5B and d) with the appearance of a peak centred around 2 Å. In the previous temperature range and by comparison with the α-GaO(OH) structure, the FT peak at 2.55 Å was attributed to Ga–Ga bonds. For these higher temperatures, the peak at 2 Å can then be attributed to Ga–Br ones. This evolution is progressive for [$GaBr_3$]= 0.017 mol/dm^3. For [$GaBr_3$]=0.17 mol/dm^3 the structural modifications seem to be abrupt, the EXAFS signal being almost similar from 560 to 650 K.

3.1.3. Br anions solvation structure

Br *K*-edge XANES spectra (data not shown) are less informative than those obtained at the Ga *K*-edge. The spectra display a single large white line at a constant energy whatever the temperature of analysis. Reversely the $k^2 \cdot \chi(k)$ EXAFS spectra (Fig. 6a and c) and the FT functions (Fig. 6b and d) exhibit important changes with increasing temperature, for the two concentrations.

In the *k*-space, at ambient temperature, the signal is essentially dominated by the low *k*-region signal, characteristic of the Br–O backscattering (Fig. 2). No significant evolutions occur from 300 to 370 K. Between 370 and 560 K, a strong modification of the signal is clearly noticeable for the concentrated solution. The amplitude of the oscillations decreases in the low *k*-region until a contribution in the [6–13.5 Å^{-1}] *k*-range appears at 560 K which corresponds to the main oscillation of the $GaBr_3$ salt reference spectra, characteristic of Br–Ga bonds. This new contribution is also noticeable but with a smaller amplitude for the diluted solution. Moreover, concerning the $GaBr_3$ reference the $k^2 \cdot \chi(k)$ signal is dominated by this Br–Ga

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

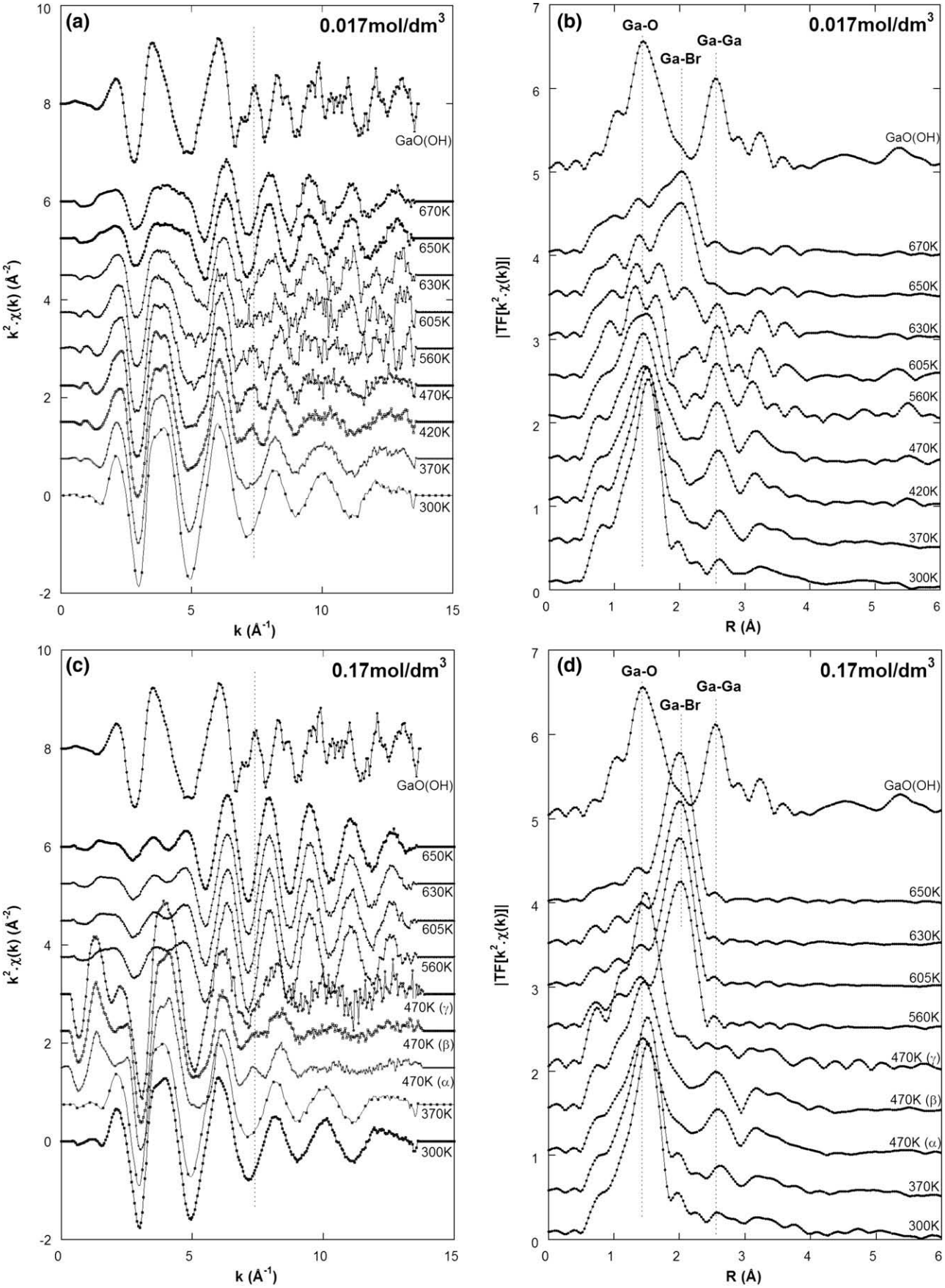


Fig. 5. EXAFS oscillations ($k^2 \cdot \chi(k)$, left figures, a and c) and modulus of their Fourier Transform (right figures, b and d) obtained for the $GaBr_3$ aqueous solution measured in the fluorescence mode at the Ga *K*-edge at 30 MPa at different temperatures for two concentrations, 0.017 mol/dm^3 (a and b) and 0.17 mol/dm^3 (c and d). Comparison with the GaO(OH) spectrum measured at ambient conditions in the transmission mode [25].

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

ARTICLE IN PRESS

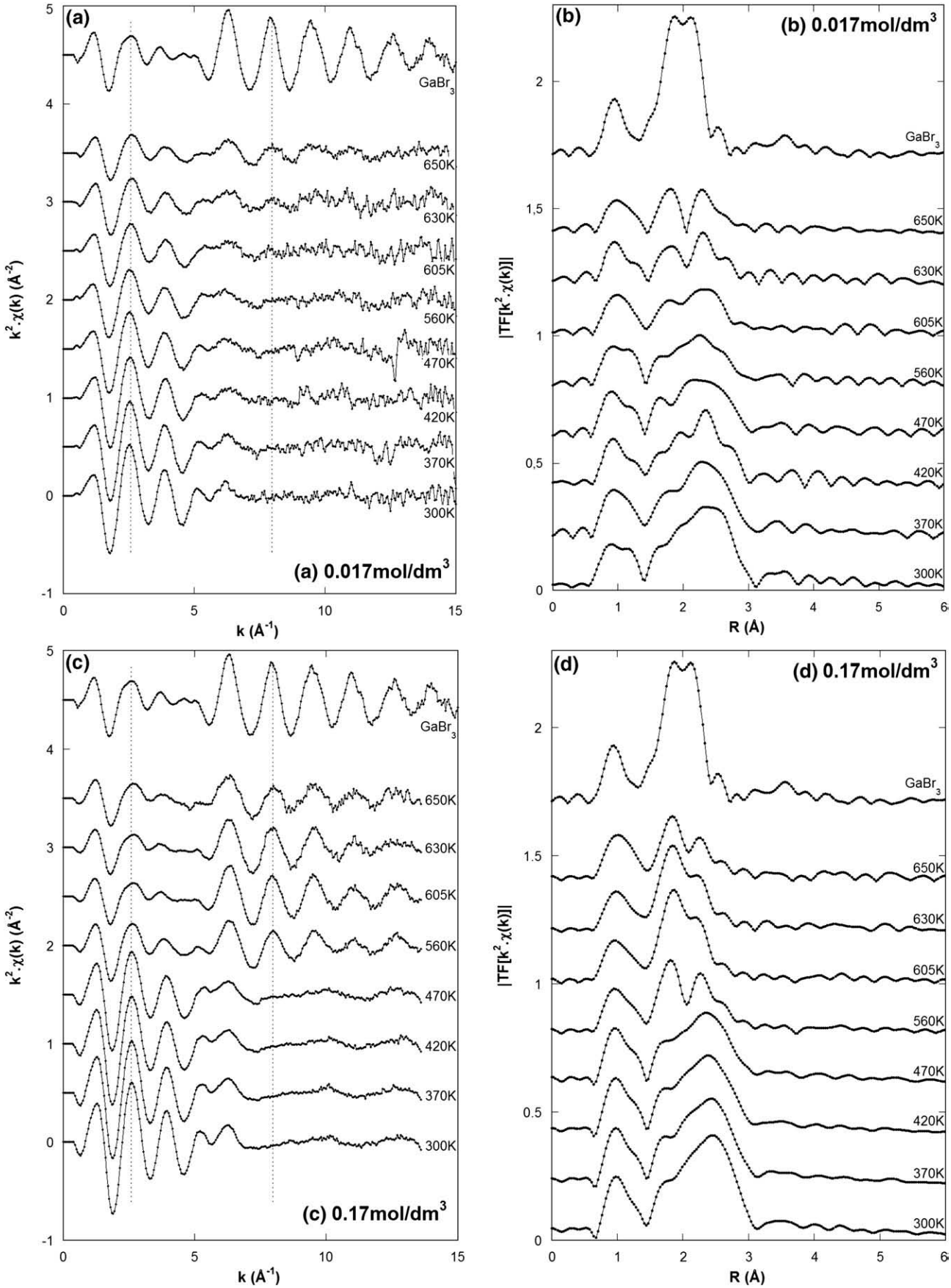


Fig. 6. EXAFS oscillations ($k^2 \cdot \chi(k)$, left figures, a and c) and modulus of their Fourier Transform (right figures, b and d) obtained for the $GaBr_3$ aqueous solution measured in the fluorescence mode at the Br *K*-edge at 30 MPa at different temperatures for two concentrations, 0.017 mol/dm^3 (a and b) and 0.17 mol/dm^3 (c and d).

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

ARTICLE IN PRESS

Table 1
Ga *K*-edge EXAFS analysis for the $GaBr_3$ solution at 30 MPa and increasing temperatures

		O			Ga/Br			
Conc.	*T*	N_{Ga-O}	R_{Ga-O}	$\sigma^2_{Ga-O}\times10^3$	N_{Ga-X}	R_{Ga-X}	$\sigma^2_{Ga-X}\times10^3$	*R*
0.017 mol/dm^3	300	6.5 (0.9)	1.96 (0.01)	4.9 (1.8)				0.05
	370	6.6 (1.1)	1.97 (0.01)	6.3 (0.8)	Ga: 2.3 (0.7)	3.04 (0.05)	14 (7)	0.05
	420	6.6 (1.2)	1.94 (0.02)	11 (3)	Ga: 4.9 (0.8)	3.03 (0.05)	14 (7)	0.06
	470	6.9 (1.2)	1.94 (0.02)	13 (3)	Ga: 4.9 (0.8)	3.01 (0.04)	13 (6)	0.07
	560	6.3 (1.2)	1.93 (0.02)	13 (2)	Ga: 3.9 (0.8)	3.02 (0.02)	10 (2)	0.09
	605	5.4 (1.2)	1.92 (0.03)	16 (6)	Ga: 2.3 (0.7)	2.96 (0.02)	11 (2)	0.14
					Br: 0.4 (0.2)	2.31 (0.01)	4 (4)	
	630	4.6 (1.2)	1.90 (0.03)	19 (7)	Ga: 1.6 (0.7)	2.94 (0.02)	11 (2)	0.12
					Br: 1.4 (0.6)	2.31 (0.01)	5 (4)	
	650	3.0 (0.8)	1.89 (0.05)	18 (5)	Br: 2.8 (0.3)	2.32 (0.01)	7 (1)	0.03
	670	2.3 (0.5)	1.86 (0.03)	12 (4)	Br: 2.5 (0.3)	2.31 (0.01)	6 (1)	0.04
0.17 mol/dm^3	300	6 (fixed)	1.965 (0.01)	5.1 (0.6)				0.02
	370	5.6 (0.8)	1.97 (0.01)	5.2 (0.8)	Ga: 1.7 (0.6)	3.05 (0.04)	14 (5)	0.04
	470(γ)	6.6 (0.6)	1.97 (0.01)	8.3 (1.5)				0.04
	560	1.0 (0.3)	1.87 (0.02)	6.8 (0.4)	Br: 3.4 (0.2)	2.32 (0.01)	5.1 (0.4)	0.009
	605	0.6 (0.3)	1.86 (0.03)	6.0 (0.7)	Br: 3.6 (0.2)	2.32 (0.01)	5.7 (0.4)	0.009
	630	0.6 (0.3)	1.87 (0.03)	6.0 (0.6)	Br: 3.6 (0.2)	2.32 (0.01)	5.9 (0.4)	0.008
	650	0.3 (0.3)	1.90 (0.08)	6.0 (0.6)	Br: 3.8 (0.2)	2.32 (0.01)	6.1 (0.4)	0.012
α-GaO(OH) [25]		2.5 (0.5)	1.92 (0.01)	3.0 (0.5)	Ga: 2 (fixed)	2.95 (0.02)	4 (3)	
		3.0 (0.5)	2.05 (0.02)	3.0 (0.5)	Ga: 2 (fixed)	3.24 (0.02)	6 (3)	
					Ga: 4 (fixed)	3.41 (0.02)	9 (3)	

Results for the first shell include Ga–O and Ga–Br pairs. Columns are successively related to concentration (mol/dm^3), temperature (K), number and nature of neighbours, pair distance (Å), σ^2 (Å^2, ×10^3), energy shift ΔE (eV) and *R* factor characteristic of the goodness of the fit. S_0^2=0.892.

contribution, but the relative importance of the low *k*-region signal due to Br–O bonds shows that this salt reference might be slightly hydrated.

Important structural changes around Br atoms with increasing temperature are observed from the $k^2\cdot\chi(k)$ spectra: these signatures are more subtle on the FT signal in the *R*-space (Fig. 6b and d). In a first temperature range ($T\leq605$ K for the diluted solution, Fig. 6b, $T\leq470$ K for the concentrated solution, Fig. 6d), the signal is dominated by a broad peak (from 1.45 to 3.15 Å, centred at 2.45 Å). This peak is attributed from the *k*-space analysis to Br–O bonds. For both solution at higher temperatures, the interference between the Br–O and Br–Ga contributions leads to a decrease of the FT peak modulus around 2 Å, in the middle of the peak. This destructive interference is also present for the $GaBr_3$ FT signal. Such a feature has already been observed for the $ZnBr_2$ system [9].

3.2. Quantitative analysis

Simulations were performed on merged spectra obtained at a given temperature and constant pressure. Before merging, we carefully checked the superimposition of these spectra, characteristic of a stability of the local structure around the probed element during the total acquisition time (around 2 h for the 3 spectra). Such a merging was possible for most of temperatures, even in some particular cases where the relative amount of the probed element slightly decreases (Fig. 3). At 470 K for the concentrated solution at the Ga *K*-edge, the EXAFS spectra are different and characteristic of evolving structures in solution. The spectra cannot be merged and the simulation is performed only on the last acquisition (labelled γ) where the amount of gallium is constant, at the experiment time scale, during all the acquisition.

Table 2
Br *K*-edge EXAFS analysis for the $GaBr_3$ solution at 30 MPa and increasing temperatures and for the $GaBr_3$ salt

		O				Ga			
Conc.	*T*	N_{Br-O}	R_{Br-O}	$\sigma^2_{Br-O}\times10^3$	$C_3\times10^4$	N_{Br-Ga}	R_{Br-Ga}	$\sigma^2_{Br-Ga}\times10^3$	*R*
0.017 mol/dm^3	300	7.8 (0.8)	3.35 (0.05)	32 (3)	28 (19)				0.011
	370	6.2 (0.8)	3.44 (0.05)	31 (4)	77 (21)				0.013
	420	5.8 (1.6)	3.41 (0.09)	33 (8)	68 (42)				0.039
	470	5.6 (0.9)	3.46 (0.07)	36 (6)	91 (39)				0.022
	560	5.3 (0.9)	3.41 (0.08)	40 (6)	84 (37)				0.016
	605	3.4 (1.4)	3.35 (0.14)	31 (10)	58 (46)				0.08
	630	3.6 (1.3)	3.40 (0.1)	34 (12)	89 (19)	0.13 (0.1)	2.32 (0.03)	5 (3)	0.03
	650	2.6 (0.9)	3.40 (0.1)	47 (18)	106 (50)	0.3 (0.1)	2.31 (0.01)	6 (3)	0.023
0.17 mol/dm^3	300	8.3 (0.9)	3.37 (0.05)	30 (4)	37 (23)				0.014
	370	7.4 (0.9)	3.40 (0.06)	32 (5)	56 (26)				0.018
	420	6.9 (0.9)	3.40 (0.06)	34 (5)	62 (29)				0.018
	470	6.3 (0.9)	3.40 (0.07)	35 (6)	66 (34)				0.022
	560	6.5 (1.1)	3.40 (0.05)	53 (8)	83 (25)	0.7 (0.1)	2.30 (0.01)	7 (2)	0.008
	605	3.6 (1.0)	3.40 (0.05)	47 (13)	86 (23)	0.6 (0.2)	2.31 (0.01)	7 (1)	0.005
	630	3.6 (0.9)	3.40 (0.05)	36 (18)	112 (5)	1.0 (0.2)	2.31 (0.01)	8 (1)	0.015
	650	3.6 (1.5)	3.40 (0.05)	51 (15)	86 (23)	0.4 (0.1)	2.31 (0.01)	5 (1)	0.012
$GaBr_3$ salt		0.35 (0.05)	3.55 (0.05)	26 (15)	140 (20)	1.05 (0.1)	2.33 (0.01)	4.5 (5)	0.0005

Results for the first shell include Br–O and Br–Ga pairs. Columns are successively related to concentration (mol/dm^3), temperature (K), number and nature of neighbours, pair distance (Å), σ^2 (Å^2, ×10^3), anharmonic C_3 term of the O shell (×10^4), energy shift ΔE (eV) and *R*-factor characteristic of the goodness of the fit. S_0^2=1.

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

ARTICLE IN PRESS

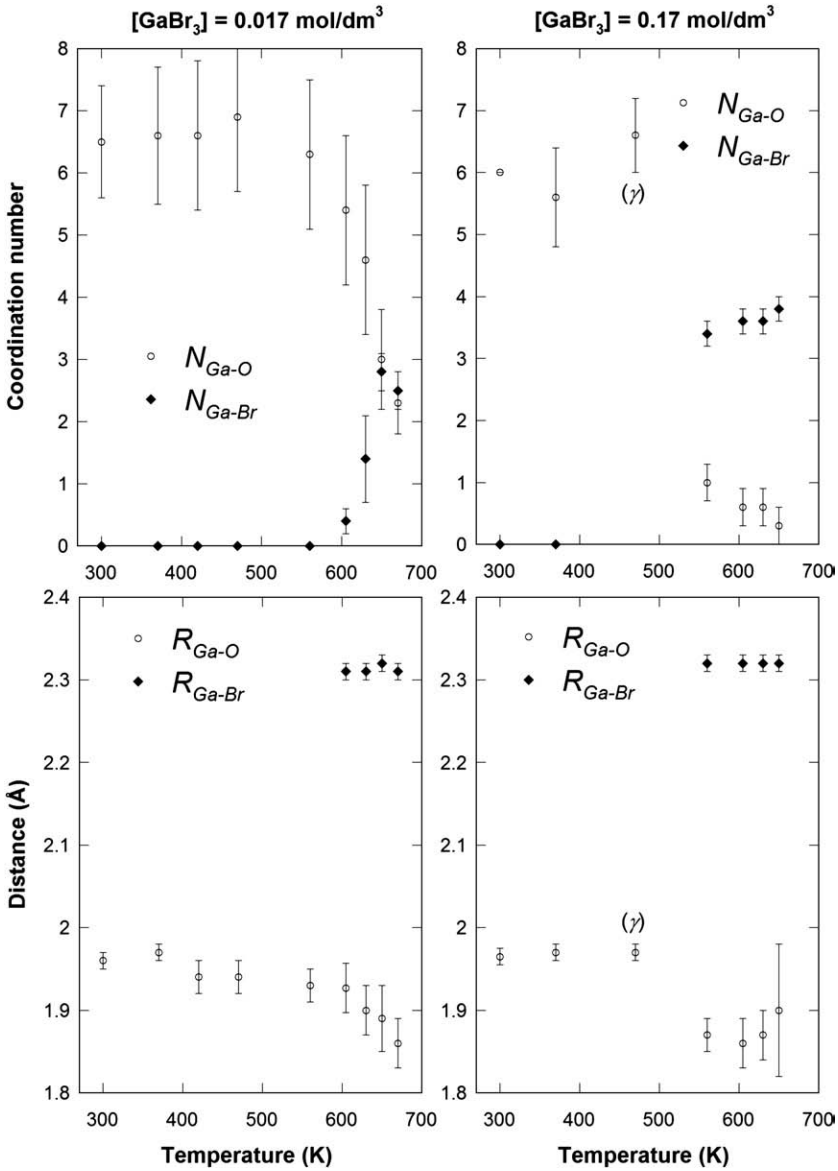


Fig. 7. Temperature evolution of the Ga–O and Ga–Br pair distances (bottom) and coordination numbers (top) at 30 MPa for the two studied concentrations, 0.017 mol/dm^3 (left) and 0.17 mol/dm^3 (right).

Three different kinds of neighbours were necessary for the simulations: Ga–O and Br–O bonds characteristic of the hydration shell, Ga–Br and Br–Ga bonds characteristic of the ion-pairing, and Ga–Ga bonds. All the details of the simulations are given in Table 1 for the Ga *K*-edge and Table 2 for the Br *K*-edge. The number and distance of the first coordination shell (hydration and ion-pairing) simulations are also shown in Fig. 7 (Ga *K*-edge) and Fig. 8 (Br *K*-edge) and those concerning the Ga–Ga 2nd shell are gathered in Fig. 9 and Table 2. For comparison, the literature values obtained for the α-GaO(OH) structure in the literature are given in Table 1 [25], the values obtained in our study for the $GaBr_3$ salt at the Br *K*-edge in Table 2. Concerning this reference, Br atoms are surrounded by 1.05±0.1 Ga atoms, instead of 4/3 Ga atoms, at 2.33 Å, bond length in complete accordance with the mean value deduced from the structure of the $GaBr_3$ anhydrous salt [27]. Br atoms are also surrounded by 0.35±0.05 O atoms at 3.55 Å. These results are then characteristic of a slightly hydrated structure of the $GaBr_3$ salt with respect to the anhydrous one [27].

3.2.1. EXAFS simulations of the first coordination shells

At ambient conditions at both concentrations, we find ~6 oxygen neighbours (N_{Ga-O}=6 by definition for the concentrated solution, Section 2.3) at 1.96 Å around Ga and ~8 at 3.36 Å around Br, in accordance with the literature [5,15,29]. For gallium (Fig. 7), the number of neighbours is also consistent with the octahedral site geometry found with the XANES analysis. When the temperature increases the number and bond length for Ga–O pairs are constant within uncertainty (T≤560 K) then decreases, to around N_{Ga-O}=2 (0.017 mol/dm^3) and 0.5 (0.17 mol/dm^3) and R_{Ga-O}=1.86–1.90 Å in the supercritical state (T≥605 K). Around Br (Fig. 8), the Br–O number continuously decreases to reach N_{Br-O}=2.6 (0.017 mol/dm^3) and 3.6 (0.17 mol/dm^3) with a R_{Br-O} bond length equal to 3.40 Å as it was already found in other Br systems [3,7]. However such apparent strong dehydration process around the Br^- anions might be overestimated. Ferlat et al. have shown from EXAFS measurements associated with Molecular Dynamics simulations (MDEXAFS) a clear persistence of the Br^- hydration shell from normal to supercritical

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

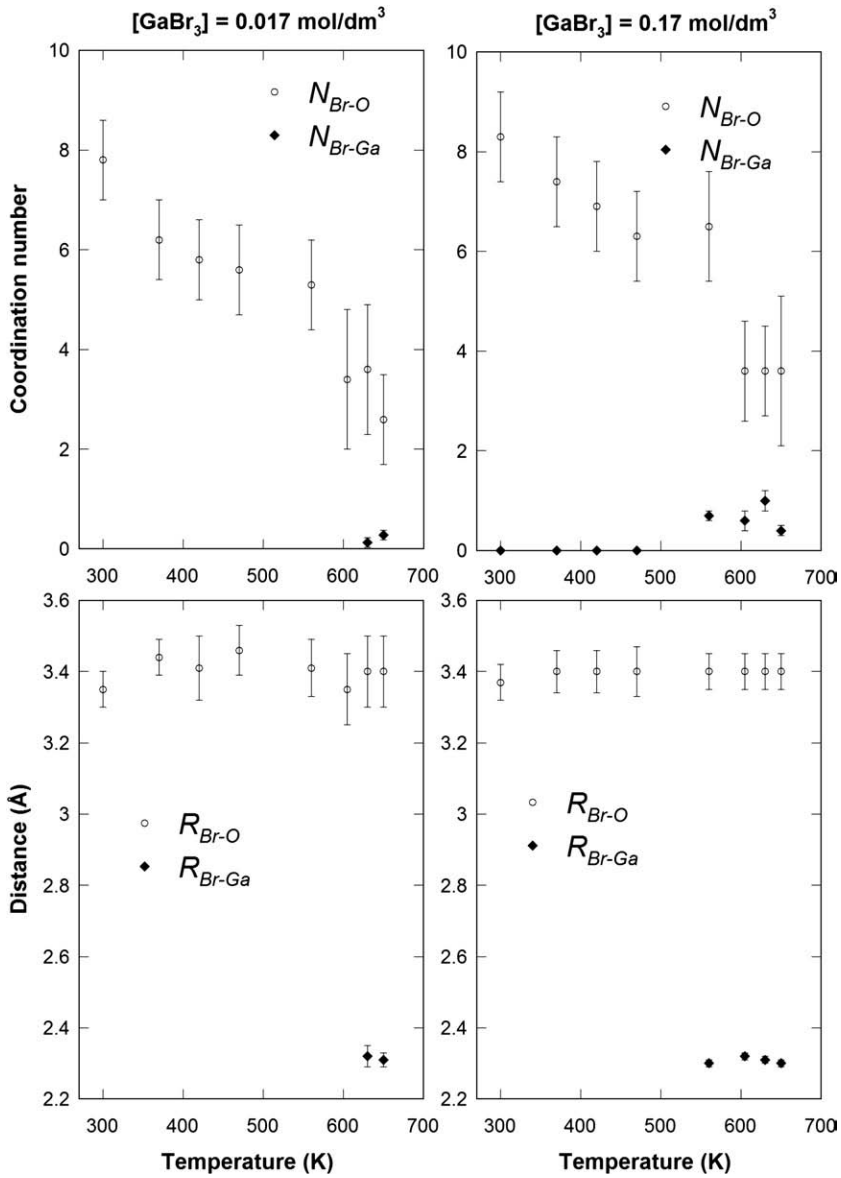


Fig. 8. Temperature evolution of the Br–O and Br–Ga pair distances (bottom) and coordination numbers (top) at 30 MPa for the two studied concentrations, 0.017 mol/dm^3 (left) and 0.17 mol/dm^3 (right).

conditions [6]. The authors interpret this difference between the classical EXAFS analysis and the MDEXAFS one by the strong increase of the local disorder around the Br^- anion and not from a decrease of the number of neighbours. This strong disorder, due to dynamic local density fluctuations in addition to the classical bond length distribution, is well reproduced when one generates theoretical EXAFS spectra using snapshots of instantaneous configurations (MDEXAFS).

Close to T_C, simulations at the two *K*-edges give equivalent R_{Ga-Br} and R_{Br-Ga} bond lengths at 2.31–2.32 Å, a value slightly smaller than the value found in $[GaBr_4]^-$ measured in ambient conditions on concentrated solutions (R_{Ga-Br}=2.33–2.34 Å, [14]). At T=650 K for the concentrated solution, the total number of neighbours around gallium atoms is close to 4. For this temperature the number of Br bonded to Ga atoms is around N=2.8 (0.017 mol/dm^3) and 3.8 (0.17 mol/dm^3), much smaller than the number of Ga bonded to Br atoms, around 0.3–0.4 for the two concentrations at the same temperature.

3.2.2. EXAFS simulations of the second coordination shell around Ga atoms

The results of the EXAFS simulations for the second Ga–Ga coordination shell (Fig. 9), characteristic of the formation of a α-GaO(OH) like structure, are discussed only for the diluted solution due to the gallium precipitation occuring for the concentrated solution. The N_{Ga-Ga} value, zero at 300 K, increases from 2.3 (370 K) to 4.9 (420 and 470 K). The value decreases then slightly in a first step (3.9 at 560 K), more strongly in a second one (2.3 at 605 K, 1.6 at 630 K). At 650 K no more Ga–Ga contribution is necessary for the simulation. The R_{Ga-Ga} bond length value equal 3.04 Å at 370 K and decreases continuously to reach 2.94 Å at 630 K (Table 1, Fig. 9 bottom).

The presence of this Ga–Ga contribution can be directly correlated to the Ga concentration in solution (Fig. 9, top). The appearance of the Ga–Ga bonds at 370 K occurs simultaneously with the Ga precipitation. The N_{Ga-Ga} increases from 370 to 470 K while the ratio of gallium in solution is decreasing. At 605 K the decrease

ARTICLE IN PRESS

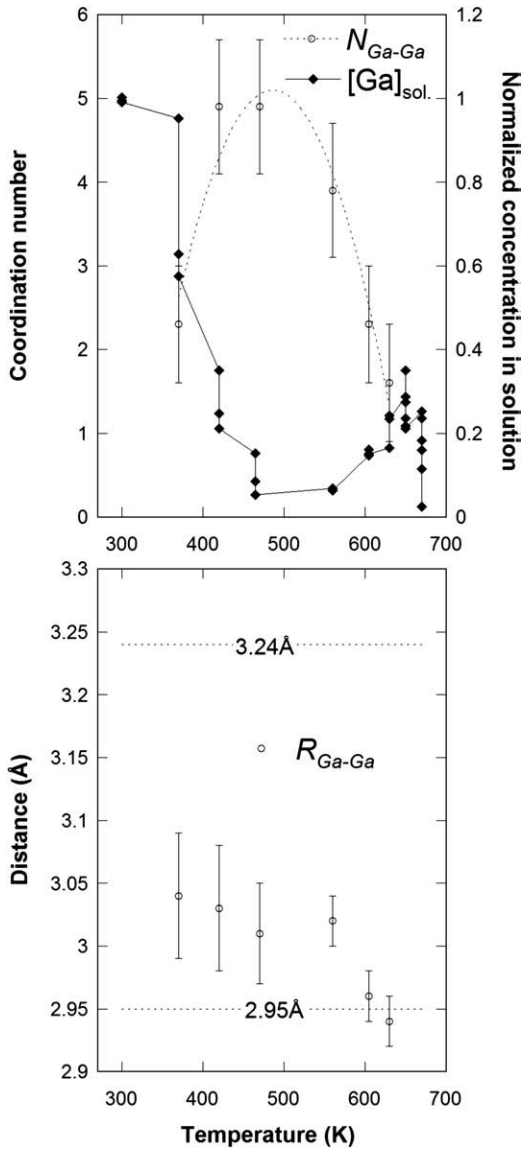


Fig. 9. Temperature evolution of the Ga–Ga pair distance (bottom) and coordination number (top) at 30 MPa. Comparison with the evolution of the relative concentration of Ga atoms in solution (top) and with the two first Ga–Ga bond lengths in GaO(OH) crystallized compound [25].

of N_{Ga-Ga} is associated with the increase of the amount of Ga in solution, which occurs simultaneously with the appearance of the Ga–Br bonds (§ 3.2.1).

4. Discussion

4.1. Gallium oxy-hydroxide formation

The solubility and formation of α-GaOOH in aqueous solution has been extensively studied, both in basic and acid conditions [30,31]. In acid conditions, the following equilibrium occurs:

$$Ga^{3+}_{(aq)} + 2H_2O \leftrightarrow GaO(OH)\downarrow_{(s)} + 3H^{+}_{(aq)} \quad (5)$$

The reaction is endothermic [32]. Thus, the increase of temperature constitutes the driving force for such structural formation. In this study we probed only the Ga atoms which remained in solution (Fig. 1). The α-GaOOH solubility limit given in the literature [31] is low in these conditions, between 10^{-6} and 10^{-4} mol/dm^3 for pH ranging from 1.5 and 2.5 in the 423–523 K temperature range. These values are lower than the total amount of gallium estimated (10^{-3} mol/dm^3, Section 3.1.1). The structural state probed in our case is then far from equilibrium, the kinetic evolution being very low. Bénézeth et al. notice that the concentration limit is reached after typically one month, a time scale much more large than during our different sets of in situ experiment (the total counting time was around 40 min for each spectrum).

The mean Ga–Ga bond length is very close to the shorter distance of the crystallized α-GaO(OH) (Fig. 9, bottom), especially at high temperature. The local order in these crystallites or colloids in suspension is then surprisingly limited to the first shells around the central Ga atoms. Moreover, the σ^2_{Ga-Ga} value associated to this bond is found really larger in the solution (11×10^{-3}Å^2, at T=630 K) than in the solid reference (4×10^{3}Å^2). In our experiments, $GaO(OH)_{(s)}$ formation takes place in disorder colloids or nano-crystallites in suspension, followed by a precipitation.

4.2. Gallium–bromide ion-pairing

At ambient conditions, Ga cations are entirely hydrated and octahedrally coordinated. At high temperature, Ga–Br association is clearly observed. The Ga–Br ion-pairing formation observed when the temperature increases is mainly driven by the evolution of Coulomb forces between ions. Indeed, the permittivity of water strongly decreases in high temperature conditions [12], and thus favours the attractive interaction between Ga cations and Br anions (the so-called ion-pairing effect) by reducing the screening effect of the solvent. This effect has been detailed by Simonet et al. [9] for aqueous $ZnBr_2$ solution, for example. At T=650 K, Ga cations are surrounded by ~4 Br anions (3.8±0.2) in the 0.17 mol/dm^3 concentrated solution suggesting the presence of $[GaBr_4]^-$ complex. This EXAFS result is in accordance with the XANES spectrum obtained at this temperature for which the Ga cation was found in a tetrahedral site. Such a structure has been already determined by EXAFS and Raman spectroscopies on 1–2 mol/dm^3 $GaBr_3$ concentrated solutions at ambient conditions [14] but also with the trivalent analogous system $InCl_3$ in supercritical conditions where $[InCl_4]^-$ clusters are also formed [33]. If all the Ga atoms in solution formed $[GaBr_4]^-$ complex, the number of Ga–Br bonds, N_{Ga-Br}, deduced from the EXAFS measurement, would be 4. One can thus estimate the fraction of Ga cations in solution involved in such a structure from the ratio between the number of Ga–Br bonds measured in the solution (gathered in Table 2) and the Ga–Br bonds in the complete $[GaBr_4]^-$ structure (i.e., 4):

$$[Ga]_{[GaBr_4]^-} = \frac{N_{Ga-Br}}{(N_{Ga-Br})_{[GaBr_4]^-}} = \frac{N_{Ga-Br}}{4} \quad (6)$$

It results that in the concentrated solution, almost all the Ga cations (95%) in solution (which corresponds to ~50% of the total amount of Ga in the supercritical region, Fig. 3b) are linked to Br atoms in the $[GaBr_4]^-$ complex formation. On the other hand, the ratio of Br^- anions involved in ion-pairing remains small: each Br atoms presents less than one Ga neighbour (the theoretical value in the $[GaBr_4]^-$ structure) whereas the number of Br–O bonds remains high.

For the 0.017 mol/dm^3 solution in supercritical state, Ga^{3+} cations are simultaneously surrounded by similar numbers of Br^- anions and water molecules. This situation can be obtained in the case either of two different speciations for these cations ($[GaBr_4]^-$ complexes and hydrated Ga) or mixed species ($[GaBr_1(H_2O)^m_n]$). The second hypothesis is the most reasonable since one would expect progressive replacement of water molecules by bromide ions in the solvation shell of Ga^{3+} cations; the coexistence of the most brominated species along with the fully hydrated species seems doubtful. Literature results give ground to the existence of mixed

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

ARTICLE IN PRESS

Table 3
Ion-pairing in aqueous solutions at supercritical conditions, M=mol/dm^3

Ions	Reference	Ion-pairing in supercritical conditions
Li^+, Cl^-	[35]	No ion-pairing up to supercritical conditions ([LiCl]=3 and 9 M)
Ag^+, Cl^-	[36]	No ion-pairing up to 300 °C and saturated vapour pressure ([$AgClO_4$]=0.1 M, [$HClO_4$]=3 M)
K^+, Br^-	[34]	Simulations show the formation of a significant amount of ion-pairs in SC conditions[3,28], but EXAFS experiments do not allowed a validation of this point
Rb^+, Br^-	[4–6,34]	
Cs^+, Br^-	[34]	
Ca^{2+}, Cl^-	[37]	Ion-pairing for [$CaCl_2$]=1 M
Zn^{2+}, Cl^-	[38]	$ZnCl_2(H_2O)_2$ compound ([$ZnCl_2$]=2 M)
		$ZnCl_4^{2-}$ compound ([$ZnCl_2$]=1 M with an excess of Cl)
Sr^{2+}, Cl^-	[39]	No ion-pairing up to 300 °C and saturated vapour pressure ([$SrCl_2$]=0.1 M, [HCl]=3 M)
Mn^{2+}, Br^-	[11]	$MnBr_2(H_2O)_2$ compound ([$MnBr_2$]<1 M)
		$MnBr_{2+n}(H_2O)_{2-n}$ compound ([$MnBr_2$]<1 M with an excess of Br)
Ni^{2+}, Br^-	[7]	$NiBr(H_2O)_3$ compound ([$NiBr_2$]=0.2 M)
		$NiBr_3(H_2O)$ compound ([$NiBr_2$]=0.2 M+[NaBr]=0.8 M)
Zn^{2+}, Br^-	[8,9]	$ZnBr_2(H_2O)_2$ compound for [$ZnBr_2$]=1 M
	[10]	$ZnBr_4^{2-}$ compound for an excess of Br: [$ZnBr_2$]=1 M+[NaBr]=6 M
In^{3+}, Cl^-	[31]	$InCl_4^-$, $In_2Cl(OH)^{4+}$ compounds
Gd^{3+}, Cl^-	[40]	$GdCl_n(H_2O)_{7-n}^{+3-n}$ compound ([$GdCl_3$]=6 mM with an excess of Cl)
Yb^{3+}, Cl^-	[41]	$YbCl_n(H_2O)_{7-n}^{+3-n}$ compound ([$YbCl_3$]=6 mM with an excess of Cl)
Ga^{3+}, Br^-	This study	$GaBr_4^-$ ([$GaBr_3$]=0.17 M), $Ga(H_2O)_{4-n}Br_n^{3-n}$ (n=2 or 3, [$GaBr_3$]=0.017 M) compounds

species: in concentrated $GaBr_3$ solutions at ambient conditions $[GaBr_n(H_2O)_{4-n}]_{(aq)}^{3-n}$ (n=2 and 3) tetrahedral complexes are reported [14]. In high temperature hydrothermal $InCl_3$ solutions, binuclear indium chloride ($[In_2Cl(OH)]^{4+}$) was also observed [33]: however such analogous polynuclear complexes are not present in the present case since no Ga–Ga bonds were measured in supercritical conditions.

4.3. Comparison with other systems

Table 3 compares different systems probed by XAS where monovalent, divalent or trivalent cations are in aqueous solution with a halide anion (Br^- or Cl^-). We limit the comparison to the studies in which the initial concentration of salts in solution is low enough to avoid significant ion-pairing at ambient conditions. Ion-pairing has not been observed for monovalent systems, even if molecular dynamic simulations predict a significant amount of such pairing in supercritical conditions [5,34]. Ion-pairing occurs for all these divalent or trivalent systems. Except for the two rare earth elements (Gd and Yb), ion-pairing occurs in a tetrahedral form, in a mixed environment ($ZnCl_2(H_2O)_2$, $ZnBr_2(H_2O)_2$, $In_2Cl(OH)^{4+}$…) or pure form ($ZnCl_4^{2-}$, $ZnBr_4^{2-}$, $InCl_4^-$…). This structural form is consistent with the total number of neighbours around gallium cations found close to 4 in supercritical state. Ab initio simulations of the X-ray-absorption near-edge structure (XANES) spectra measured during the EXAFS acquisitions are under progress to validate this geometry.

The predominant species in the supercritical state progressively evolve from mixed to pure solvation shell with a progressive dehydration when the relative concentration of halide anion increases. From our results there is however particularities for the $GaBr_3$ aqueous solution at the supercritical state. The Ga–Br association occurs in supercritical domain starting not from a situation where both the cation and the anion are hydrated but with the cation involved in an oxy-hydroxyde structure:

$$GaO(OH)_{(s)} + nBr^-_{(aq)} + 3H^+ \leftrightarrow [GaBr_n(H_2O)_{4-n}]^{3-n}_{(aq)} + (4-n)H_2O \quad (7)$$

with n=2, 3 or 4. From these equilibrium equations, the relative concentration of Br^- anions with respect to the Ga^{3+} cations appears to be the key point to determine the main $[GaBr_n(H_2O)_{4-n}]^{3-n}_{(aq)}$ species in solution. This does not seem to be completely the case in our experiment: the initial [Br]/[Ga] ratio is always equal to 3 in both cases but we find a n value equal to 4 for the 0.17 mol/dm^3 solution and lower for 0.017 mol/dm^3. Moreover for both experiments 1) most of the Br^- anions are not involved in this association process, with the number of Br–O bonds being much higher than the Br–Ga ones at all the temperatures and 2) the main part of the Ga cations remain in the oxy-hydroxide form.

One possible explanation for this difference with other systems (see Table 3) may be found in the precipitation of $GaO(OH)_{(s)}$ that we observe in our experiments. Such oxy-hydroxide precipitation, and then dissolution, modifies strongly the pH conditions in the solutions. In both concentrated and diluted solutions, Ga concentration after precipitation of $GaO(OH)_{(s)}$ is similar (see Fig. 3), although Ga concentration was ten times higher in the 0.17 mol/dm^{3}solution: this indicates that more $GaO(OH)_{(s)}$ has been precipitated from the solution and the release of H^+ ions (see Eq. (5)), correlated to this precipitation, has been higher. This difference would increase the pH difference between the two solutions (the initial concentrated solution pH was smaller than the diluted one). Further investigations are necessary to determine precisely this equilibrium process and the influence of the acidity.

5. Conclusion

The local environment around Ga and Br atoms of $GaBr_3$ aqueous solution from ambient to supercritical state has been measured using XAS spectroscopy. At room temperature, Ga^{3+} and Br^- ions are fully solvated, surrounded by water O atoms at 1.97 Å (Ga–O) and 3.37 Å (Br–O). When the temperature increases, Ga^{3+} cations precipitate as $GaO(OH)_{(s)}$ in the temperature range over 370–600 K, while Br^- ions remain completely solvated. For higher temperatures, Ga^{3+} cations are remarkably re-dissolved (25% and 50% for 0.017 and 0.17 mol/dm^3 respectively), ion-pairing occurs and pure or mixture tetrahedral specie $[GaBr_n(H_2O)_{4-n}]^{3-n}_{(aq)}$ (n=2, 3 or 4) complexes are formed ($R_{Ga-Br}=R_{Br-Ga}=\approx 2.31$ Å). In supercritical conditions, an equilibrium occurs between $GaO(OH)_{(s)}$, Ga–Br–H_2O complexes and Br^- anions which remain hydrated. Further investigations are necessary to determine precisely this equilibrium process.

Acknowledgements

The authors thank G. S. Pokrovski for providing the α-GaOOH reference spectrum and for fruitful discussions, E. Lahera, R. Bruyère and A. Prat for their great work on the HP/HT cell preparation and high pressure regulation system.

ARTICLE IN PRESS

References

[1] G. Anitescu, L.L. Tavlarides, J. Supercrit. Fluids 38 (2006) 167.
[2] C. Erkey, J. Supercrit. Fluids 17 (2000) 259.
[3] D. Testemale, R. Argoud, O. Geaymond, J.-L. Hazemann, Rev. Sci. Instrum. 76 (2005) 043905.
[4] J.L. Fulton, D.M. Pfund, S.L. Wallen, M. Newville, E.A. Stern, Y.J. Ma, J. Chem. Phys. 105 (1996) 2161.
[5] S.L. Wallen, B.J. Palmer, D.M. Pfund, J.L. Fulton, M. Newville, Y.J. Ma, E.A. Stern, J. Phys. Chem., A 101 (1997) 9632.
[6] G. Ferlat, A. San Miguel, J.-F. Jal, J.-C. Soetens, P. Bopp, I. Daniel, S. Guillot, J.-L. Hazemann, R. Argoud, Phys. Rev., B 63 (2001) 134202/1.
[7] M.M. Hoffmann, J.G. Darab, B.J. Palmer, J.L. Fulton, J. Phys. Chem., A 103 (1999) 8471.
[8] V. Simonet, Y. Calzavara, J.-L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, D. Raoux, J. Chem. Phys. 116 (2002) 2997.
[9] V. Simonet, Y. Calzavara, J.-L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, D. Raoux, J. Chem. Phys. 117 (2002) 2771.
[10] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, I.-M. Chou, Chem. Phys. Lett. 336 (2001) 212.
[11] Y. Chen, J.L. Fulton, W. Partenheimer, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 14085.
[12] Y. Guissani, B. Guillot, J. Chem. Phys. 98 (1993) 8221.
[13] D. Testemale, M.V. Coulet, J.-L. Hazemann, J.-P. Simon, F. Bley, O. Geaymond, R. Argoud, J. Chem. Phys. 122 (2005) 194505.
[14] P. Smirnov, H. Wakita, M. Nomura, T. Yamaguchi, J. Solution Chem. 33 (2004) 903.
[15] P. Lindqvist-Reis, A. Muñoz-Páez, S. Díaz-Moreno, S. Pattanaik, I. Persson, M. Sandstro1m, Inorg. Chem. 37 (1998) 6675.
[16] R. Bruyère, A. Prat, C. Goujon, J.-L. Hazemann, J. Phys. Conf. Series 121 (2008) 122003.
[17] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, D.G. Friend, in: P.J. Linstrom, W.G. Mallard (Eds.), NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, vol. 69, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 2005, p. 20899, June 2005, (http://webbook.nist.gov).
[18] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trévisson, G. Kapoujvan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P. Roux, J.-L. Hazemann, Phys. Scr. 115 (2005) 970.
[19] O. Proux, V. Nassif, A. Prat, O. Ulrich, E. Lahera, X. Biquard, J.-J. Menthonnex, J.-L. Hazemann, J. Synchrotron Radiat. 13 (2006) 59.
[20] J.J. Rehr, R.C. Albers, Rev. Mod. Phys. 72 (2000) 621.
[21] B. Ravel, M. Newville, J. Synchrotron Radiat. 12 (2005) 537.
[22] P. D'Angelo, N.V. Pavel, J. Synchrotron Radiat. 8 (2001) 173.
[23] P. D'Angelo, A. Di Cicco, A. Philipponi, N.V. Pavel, Phys. Rev., A 47 (1993) 2055.
[24] G.S. Pokrovski, J. Roux, J.-L. Hazemann, D. Testemale, Chem. Geol. 217 (2005) 127.
[25] G.S. Pokrovski, J. Schott, J.-L. Hazemann, F. Farges, O.S. Pokrovsky, Geochim. Cosmochim. Acta 66 (2002) 4203.
[26] S. Li, C. Zheng, K.C. Lobring, Z. Kristallogr. 218 (2003) 11.
[27] S.I. Troyanov, T. Krahl, E. Kemnitz, Z. Kristallogr. 219 (2004) 88.
[28] K. Nishi, K. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, J. Phys. Chem., B 102 (1998) 10190.
[29] O.S. Pokrovsky, G.S. Pokrovski, J. Schott, J. Colloid Interface Sci. 279 (2004) 314.
[30] I.I. Diakonov, G.S. Pokrovski, P. Benezeth, J. Schott, J.-L. Dandurand, J. Escalier, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 1333.
[31] P. Benezeth, I.I. Diakonov, G.S. Pokrovski, J.-L. Dandurand, J. Schott, I.L. Khodakovsky, Geochim. Cosmochim. Acta 61 (1997) 1345.
[32] H.R. Craig, S.Y. Tyree, Inorg. Chem. 8 (1969) 591.
[33] T.M. Seward, C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, Chem. Geol. 167 (2000) 117.
[34] G. Ferlat, A. San Miguel, J.F. Jal, J.C. Soetens, Ph.A. Bopp, J.L. Hazemann, D. Testemale, I. Daniel, J. Mol. Liq. 101 (2002) 127.
[35] T. Yamaguchi, A.K. Soper, J. Chem. Phys. 110 (1999) 3529.
[36] T.M. Seward, C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, B.R. Drobson, Geochim. Cosmochim. Acta 60 (1996) 2273.
[37] J.L. Fulton, Y. Chen, S.M. Heald, M. Balasubramanian, J. Chem. Phys. 125 (2006) 094507.
[38] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, I.-M. Chou, J. Synchrotron Radiat. 6 (1999) 195.
[39] T.M. Seward, C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, T. Driesner, Geochim. Cosmochim. Acta 63 (1999) 2409.
[40] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, I.-M. Chou, Chem. Geol. 239 (2007) 266.
[41] R.A. Mayanovic, S. Jayanetti, A.J. Anderson, W.A. Bassett, I.-M. Chou, J. Phys. Chem., A 106 (2002) 6591.

Please cite this article as: C. Da Silva, et al., J. Mol. Liq. (2008), doi:10.1016/j.molliq.2008.06.022

Annexe D

Logiciels utilisés

D.1 Utilisation de programmes pour l'exploitation de données

Ces programmes ont parfois été cités dans ce manuscrit, je ne ferai que les rappeler, et donnerai la bibliographie correspondante :

- Le logiciel winplotR [123], issus de la communauté de la diffraction des rayons X, m'a permis dans le chapitre 3 une soustraction d'un fond continu.
- La visualisation des images issues de la diffusion X aux petits angles a été faite grâce à FIT2D [228].
- Les données d'absorption X ont été analysées grâce à deux logiciels différents : SEDEM [187] et Horae [188], comprenant en particulier Athena et Artemis. Ces deux logiciels utilisent le code de calcul [183].

D.2 Utilisation de logiciels de dessins, traitement de texte, programmation.

Par ailleurs, un certain nombre de programmes ont été utilisés :

- Les dessins techniques et les plans du chapitre 2 ont été faits grâce au logiciel CATIA (« Conception Assistée Tridimensionnelle Interactive Appliquée »), notamment par E. Lahera.
- Les schémas ont été réalisés grâce au logiciel Visio.
- Dans le chapitre 3, j'ai pu extraire la position du signal Raman grâce à SCILAB [229]. Ce logiciel de calcul numérique, m'a également été utile pour programmer les régressions linéaires des données issues de la diffusion X aux petits angles (chapitre 4).
- Les courbes expérimentales de ce manuscrit ont été tracées grâce au logiciel KaleidaGraph.
- Enfin, ce rapport a été rédigé en LaTeX2$_\varepsilon$ [230], grâce au traitement de texte TeXnicCenter.

Bibliographie

[1] M. Chaplin. Water, structure and science. Disponible sur : http ://-www.lsbu.ac.uk/water/.

[2] S.C. Tucker. Solvent density inhomogeneities in supercritical fluids. *Chemical Reviews*, 99(2) :391–418, 1999.

[3] E.W. Lemmon, M.O. McLinden, and D.G. Friend. *WebBook de chimie NIST, Base de Données Standard de référence NIST numéro 69*, chapter Thermophysical Properties of Fluid Systems. Linstrom, P.J. and Mallard, W.G., Gaithersburg MD, national institute of standards and technology edition, June 2005.

[4] Y. Garrabos, B. Leneindre, P. Subra, F. Cansell, and C. Pommier. Gravity and critical pure fluids, materials and supercritical fluids. *Annales de chimie - science des matériaux*, 17(1) :55–90, 1992.

[5] Cansell F., M.H. Delville, and P. Subra. *Fluides Supercritiques et Matériaux*. Ed. par l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999. École d'été, 4-9 Juillet 1999, Biarritz.

[6] T. Head-Gordon and G. Hura. Water structure from scattering experiments and simulation. *Chemical Reviews*, 102(8) :2651–2670, 2002.

[7] M.M. Hoffmann and M.S. Conradi. Are there hydrogen bonds in supercritical water ? *Journal of the American Chemical Society*, 119(16) :3811–3817, 1997.

[8] A. Gerschel. *Liaisons intermoléculaires. Les forces en jeu dans la matière condensée*. Savoirs actuels. Interéditions and CNRS éditions, 1995.

[9] B. Guillot. A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations on water. *Journal Of Molecular Liquids*, 101(1-3) :219–260, November 2002.

[10] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, and M.L. Klein. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 79(2) :926–935, 1983.

[11] B. Barbiellini and A. Shukla. Ab initio calculations of the hydrogen bond. *Physical Review B*, 66(23) :235101, December 2002.

[12] L. Pauling. *The nature of the chemical bond*. Cornell University Press, New-York, 1948.

[13] E.D. Isaacs, A. Shukla, P.M. Platzman, D.R. Hamann, B. Barbiellini, and C.A. Tulk. Covalency of the hydrogen bond in ice : A direct X-ray measurement. *Physical Review Letters*, 82(3) :600–603, January 1999.

[14] A.H. Romero, P.L. Silvestrelli, and M. Parrinello. Compton scattering and the character of the hydrogen bond in ice I_h. *The Journal of Chemical Physics*, 115(1) :115–123, 2001.

[15] T.K. Ghanty, V.N. Staroverov, P.R. Koren, and E.R. Davidson. Is the hydrogen bond in water dimer and ice covalent ? *Journal of the American Chemical Society*, 122(6) :1210–1214, 2000.

[16] J.H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, J.E. Rubensson, C. Såthe, H. Ågren, H. Siegbahn, and J. Nordgren. X-ray emission spectroscopy of hydrogen bonding and electronic structure of liquid water. *Physical Review Letters*, 89(13) :137402, September 2002.

[17] J. Poater, X. Fradera, M. Sola, M. Duran, and S. Simon. On the electron-pair nature of the hydrogen bond in the framework of the atoms in molecules theory. *Chemical Physics Letters*, 369(1-2) :248–255, February 2003.

[18] P.H.L. Sit, C. Bellin, B. Barbiellini, D. Testemale, J.L. Hazemann, T. Buslaps, N. Marzari, and A. Shukla. Hydrogen bonding and coordination in normal and supercritical water from X-ray inelastic scattering. *Physical Review B*, 76(24), December 2007.

[19] Y. Guissani and B. Guillot. A computer simulation study of the liquid–vapor coexistence curve of water. *The Journal of Chemical Physics*, 98(10) :8221–8235, 1993.

[20] D.G. Archer and P. Wang. The dielectric constant of water and debye-hückel limiting law slopes. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 19(2) :371–411, 1990.

[21] D.P. Fernandez, Y. Mulev, A.R.H. Goodwin, and J.M.H. Levelt Sengers. A database for the static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 24(1) :33–70, 1995.

[22] M. Uematsu and E.U. Frank. Static dielectric constant of water and steam. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(4) :1291–1306, 1980.

[23] K. Okada, Y. Imashuku, and M. Yao. Microwave spectroscopy of supercritical water. *Journal of Chemical Physics*, 107(22) :9302–9311, December 1997.

[24] G.W. Neilson and J.E. Enderby. *Water and Aqueous Solutions.* Adam Hilger, 1986.

[25] P. Postorino, R. H. Tromp, M-A. Ricci, A. K. Soper, and G. W. Neilson. The interatomic structure of water at supercritical temperatures. *Nature*, 366 :668 – 670, 1993.

[26] Y.E. Gorbaty and Y.N. Demianets. The pair-correlation functions of water at a pressure of 1000 bar in the temperature-range 25-500°C. *Chemical Physics Letters*, 100(5) :450–454, 1983.

[27] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, and H. Wakita. Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid X-ray diffractometry using an imaging plate detector. *The Journal of Chemical Physics*, 101(11) :9830–9836, 1994.

[28] A.K. Soper. Bridge over troubled water : the apparent discrepancy between simulated and experimental non-ambient water structure. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 8(47) :9263–9267, 1996.

[29] A.K. Soper. The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa. *Chemical Physics*, 258(2-3) :121–137, August 2000.

[30] A.K. Soper, F. Bruni, and M.A. Ricci. Site–site pair correlation functions of water from 25 to 400°C : Revised analysis of new and old diffraction data. *The Journal of Chemical Physics*, 106(1) :247–254, 1997.

[31] P.H.K. de Jong and G.W. Neilson. Hydrogen-bond structure in an aqueous solution of sodium chloride at sub- and supercritical conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 107(20) :8577–8585, 1997.

[32] T. Tassaing, M.-C. Bellissent-Funel, B. Guillot, and Y. Guissani. The partial pair correlation functions of dense supercritical water. *Europhysics Letters*, 42(3) :265–270, May 1998.

[33] M.-C. Bellissent-Funel, T. Tassaing, H. Zhao, D. Beysens, B. Guillot, and Guissani Y. The structure of supercritical heavy water as studied by neutron diffraction. *The Journal of Chemical Physics*, 107(8) :2942–2949, 1997.

[34] A.G. Kalinichev and J.D. Bass. Hydrogen bonding in supercritical water. 2. computer simulations. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(50) :9720–9727, 1997.

[35] N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara. NMR study of water structure in super- and subcritical conditions. *Phys. Rev. Lett.*, 78(13) :2573–2576, March 1997.

[36] N. Matubayasi, C. Wakai, and M. Nakahara. Structural study of supercritical water. I. nuclear magnetic resonance spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 107(21) :9133–9140, 1997.

[37] M. Yao and K. Okada. Dynamics in supercritical fluid water. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(49) :11459–11468, 1998.

[38] Y.E. Gorbaty and A.G. Kalinichev. Hydrogen bonding in supercritical water. 1. experimental results. *Journal of Physical Chemistry*, 99(15) :5336–5340, 1995.

[39] Y.E. Gorbaty, G.V. Bondarenko, A.G. Kalinichev, and A.V. Okhulkov. The effect of pressure on hydrogen bonding in water : IR study of ν_{OD} HDO at pressures of up to 1500 bar. *Molecular Physics*, 96(11) :1659–1665, June 1999.

[40] T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard. Infrared spectroscopic study of hydrogen-bonding in water at high temperature and pressure. *Journal of Molecular Liquids*, 101(1-3) :149–158, November 2002.

[41] E.U. Franck and K. Roth. Infra-red absorption of HDO in water at high pressures and temperatures. *Discussions Of The Faraday Society*, 43 :108, 1967.

[42] W. Kohl, H.A. Lindner, and E.U. Franck. Raman-spectra of water to 400°C and 3000 bar. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, 95(12) :1586–1593, December 1991.

[43] G.E. Walrafen. Raman spectral studies of water structure. *The Journal of Chemical Physics*, 40(11) :3249–3256, 1964.

[44] G.E. Walrafen. Contribution of the asymmetric stretch, $\nu_2 B_1$, to the fundamental Raman spectrum of water. *The Journal of Chemical Physics*, 124(18) :184505, 2006.

[45] C.I. Ratcliffe and D.E. Irish. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 5. Raman studies of liquid water up to 300°C. *Journal of Physical Chemistry*, 86(25) :4897–4905, 1982.

[46] G. Avila, J.M. Fernandez, B. Mate, G. Tejeda, and S. Montero. Rovibrational Raman cross sections of water vapor in the OH stretching region. *Journal Of Molecular Spectroscopy*, 196(1) :77–92, July 1999.

[47] T. Driesner, T.M. Seward, and I.G. Tironi. Molecular dynamics simulation study of ionic hydration and ion association in dilute and 1 molal aqueous sodium chloride solutions from ambient to supercritical conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18) :3095–3107, September 1998.

[48] J. Gao. Simulation of the Na^+Cl^- ion pair in supercritical water. *Journal of Physical Chemistry*, 98(24) :6049–6053, 1994.

[49] M.W. Maddox, G. Goodyear, and S.C. Tucker. Origins of atom-centered local density enhancements in compressible supercritical fluids. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(26) :6248–6257, July 2000.

[50] S.A. Egorov. Local density augmentation in attractive supercritical solutions : Inhomogeneous fluid approach. *The Journal of Chemical Physics*, 112(16) :7138–7146, 2000.

[51] S.A. Egorov, A. Yethiraj, and J.L. Skinner. Local density enhancement in dilute supercritical solutions. *Chemical Physics Letters*, 317(6) :558–566, February 2000.

[52] S.A. Egorov. Local density augmentation in attractive supercritical solutions. III. how important is the solute–solvent interaction range ? *The Journal of Chemical Physics*, 116(5) :2004–2010, 2002.

[53] C.A. Eckert, D.H. Ziger, K.P. Johnston, and T.K. Ellison. The use of partial molal volume data to evaluate equations of state for supercritical fluid mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 14 :167–175, 1983.

[54] I.B. Petsche and P.G. Debenedetti. Solute–solvent interactions in infinitely dilute supercritical mixtures : A molecular dynamics investigation. *The Journal of Chemical Physics*, 91(11) :7075–7084, 1989.

[55] H.E. Stanley. *Introduction to phase transitions and critical phenomena.* Clarendon press, Oxford, 1971.

[56] S.C. Tucker and M.W. Maddox. The effect of solvent density inhomogeneities on solute dynamics in supercritical fluids : A theoretical perspective. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(14) :2437–2453, April 1998.

[57] K. Nishikawa and I. Tanaka. Correlation lengths and density-fluctuations in supercritical states of carbon-dioxide. *Chemical Physics Letters*, 244(1-2) :149–152, September 1995.

[58] C.G. Gray, S. Goldman, B. Tomberli, and W. Li. Correlation lengths and density fluctuations in supercritical states of carbon dioxide - Comment. *Chemical Physics Letters*, 271(1-3) :185–187, June 1997.

[59] K. Nishikawa. Correlation lengths and density fluctuations in supercritical states of carbon dioxide - reply. *Chemical Physics Letters*, 271(1-3) :188, June 1997.

[60] K. Nishikawa and T. Morita. Inhomogeneity of molecular distribution in supercritical fluids. *Chemical Physics Letters*, 316(3-4) :238–242, January 2000.

[61] T. Morita, K. Kusano, H. Ochiai, K.-I. Saitow, and K. Nishikawa. Study of inhomogeneity of supercritical water by small-angle X-ray scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 112(9) :4203–4211, 2000.

[62] D.M. Sullivan, G.W. Neilson, H.E. Fischer, and A.R. Rennie. Small angle neutron scattering from D_2O in the critical region. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12(15) :3531–3542, 2000.

[63] M. Bonetti, G. Romet-Lemonne, P. Calmettes, and M.-C. Bellissent-Funel. Small-angle neutron scattering from heavy water in the vicinity of the critical point. *The Journal of Chemical Physics*, 112(1) :268–274, 2000.

[64] D. Testemale, M.-V. Coulet, J.-L. Hazemann, J.-P. Simon, F. Bley, O. Geaymond, and R. Argoud. Small angle X-ray scattering of a supercritical electrolyte solution : The effect of density fluctuations on the hydration of ions. *The Journal of Chemical Physics*, 122(19) :194505, 2005.

[65] P. Jedlovszky and J. Richardi. Comparison of different water models from ambient to supercritical conditions : A Monte Carlo simulation and molecular Ornstein–Zernike study. *The Journal of Chemical Physics*, 110(16) :8019–8031, 1999.

[66] P. Jedlovszky, J.-P. Brodholt, F. Bruni, M.-A. Ricci, A. K. Soper, and R. Vallauri. Analysis of the hydrogen-bonded structure of water from ambient to supercritical conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 108(20) :8528–8540, 1998.

[67] B.D. Bursulaya and H.J. Kim. Molecular dynamics simulation study of water near critical conditions. I. structure and solvation free energetics. *The Journal of Chemical Physics*, 110(19) :9646–9655, 1999.

[68] S. Ramos, A.C. Barnes, G.W. Neilson, and M.J. Capitan. Anomalous X-ray diffraction studies of hydration effects in concentrated aqueous electrolyte solutions. *Chemical Physics*, 258(2-3) :171–180, August 2000.

[69] K.R. Wilson, M. Cavalleri, B.S. Rude, R.D. Schaller, A. Nilsson, L.G.M. Pettersson, N. Goldman, T. Catalano, J.D. Bozek, and R.J. Saykally. Characterization of hydrogen bond acceptor molecules at the water surface using near-edge X-ray absorption fine-structure spectroscopy and density functional theory. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(8) :L221–L226, March 2002.

[70] D.T. Bowron, M.H. Krisch, A.C. Barnes, J.L. Finney, A. Kaprolat, and M. Lorenzen. X-ray-Raman scattering from the oxygen K edge in liquid and solid H_2O. *Physical Review B*, 62(14) :R9223–R9227, October 2000.

[71] Ph. Wernet, D. Nordlund, U. Bergmann, M. Cavalleri, M. Odelius, H. Ogasawara, L. A. Naslund, T. K. Hirsch, L. Ojamae, P. Glatzel, L. G. M. Pettersson, and A. Nilsson. The structure of the first coordination shell in liquid water. *Science*, 304(5673) :995–999, 2004.

[72] D. Testemale, R. Argoud, O. Geaymond, and J.-L. Hazemann. High pressure/high temperature cell for X-ray absorption and scattering techniques. *Review of Scientific Instruments*, 76(4) :043905, 2005.

[73] W.A. Bassett, A. H. Shen, M. Bucknum, and I.-M. Chou. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200 degrees C. *Review of Scientific Instruments*, 64(8) :2340–2345, 1993.

[74] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, and I.-M. Chou. Synchrotron X-ray spectroscopy of HNO_3 aqueous solutions at high temperatures and pressures and Nb-bearing silicate melt phases coexisting with hydrothermal fluids using a modified hydrothermal diamond anvil cell and rail assembly. *Review of Scientific Instruments*, 78(5) :053904, 2007.

[75] H. Bureau, B. Menez, V. Malavergne, A. Somogyi, A. Simionovici, D. Massare, H. Khodja, L. Daudin, J.-P. Gallien, C. Shaw, and M. Bonnin-Mosbah. In situ mapping of high-pressure fluids using hydrothermal diamond anvil cells. *High Pressure Research*, 27(2) :235–247, 2007.

[76] J.C. Chervin, B. Canny, J.M. Besson, and Ph. Pruzan. A diamond anvil cell for IR microspectroscopy. *Review of Scientific Instruments*, 66(3) :2595–2598, 1995.

[77] C. Sanchez-Valle, I. Daniel, B. Reynard, R. Abraham, and C. Goutaudier. Optimization of Sm^{3+} fluorescence in Sm-doped yttrium aluminum garnet : Application to pressure calibration in diamond-anvil cell at high temperature. *Journal of Applied Physics*, 92(8) :4349–4353, 2002.

[78] G.S. Pokrovski, A.Y. Borisova, J. Roux, J.-L. Hazemann, A. Petdang, M. Tella, and D. Testemale. Antimony speciation in saline hydrothermal fluids : A combined X-ray absorption fine structure spectroscopy and

solubility study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(16) :4196–4214, August 2006.

[79] G.S. Pokrovski, J. Roux, J.-L. Hazemann, and D. Testemale. An X-ray absorption spectroscopy study of argutite solubility and aqueous Ge(IV) speciation in hydrothennal fluids to 500 degrees C and 400 bar. *Chemical Geology*, 217(1-2) :127–145, April 2005.

[80] J. M. Besson, R. J. Nelmes, G. Hamel, J. S. Loveday, G. Weill, and S. Hull. Neutron powder diffraction above 10 GPa. *Physica B : Condensed Matter*, 180-181 :907–910, June 1992.

[81] A. Filipponi, S. De Panfilis, C. Oliva, M.A. Ricci, P. D'Angelo, and D.T. Bowron. Ion hydration under pressure. *Physical Review Letters*, 91(16) :165505, October 2003.

[82] K Tamura, M Inui, and S Hosokawa. XAFS measurements at high-temperatures and pressures. *Review of Scientific Instruments*, 66(2, Part 2) :1382–1384, February 1995.

[83] R. Bruyère, A. Prat, C. Goujon, and J.-L. Hazemann. A new pressure regulation device using high pressure isolation valves. *Journal of Physics : Conference Series*, 121(12) :122003 (4pp), 2008.

[84] C. Bourgès Monnier. Propriétés du molybdène et des alliages à base de molybdène. *Techniques de l'ingénieur*, M565, June 1998.

[85] B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis. X-ray interactions : photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30,000eV, Z=1-92. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54(2) :181–342, July 1993.

[86] K. Oda and T. Yoshio. Hydrothermal corrosion of alumina ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 80(12) :3233–3236, 1997.

[87] C.E. Manning. The solubility of quartz in H_2O in the lower crust and upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 :4831–4839, November 1994.

[88] I. Stevenson. Principe de l'effet Raman. Disponible sur : http ://nte-serveur.univ-lyon1.fr/spectroscopie/docspedagogiques.html.

[89] J.W. Rayleigh. On the light from the sky, its polarization and color. *Philosophical Magazine*, 41 :107–120, 274–279, 1871.

[90] J.W. Rayleigh. On the scattering of light by small particles. *Philosophical Magazine*, 41 :447–454, 1871.

[91] A. Smekal. Zur quantentheorie der dispersion. *Naturwissenschaften*, 11(43) :873–875, 1923.

[92] L. Brillouin. Diffusion de la lumière et des rayons X par un corps transparent homogène. influence de l'agitation thermique. *Annales de Physique (Paris)*, 17 :88–122, 1922.

[93] C.V. Raman and K.S. Krishnan. A new type of secondary radiation. *Nature*, 121(3048) :501–502, 1928.

[94] D.A. Long. *The Raman effect, a unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*. John Wiley & Sons, LTD, 2002.

[95] J.E. Huheey, E.A. Keiter, R.L. Keiter, A. Pousse, and J. Fischer. *Chimie inorganique*. Boeck Université, 1996. Traduit par A. Pousse.

[96] R. Lemus. Vibrational excitations in H_2O in the framework of a local model. *Journal Of Molecular Spectroscopy*, 225(1) :73–92, May 2004.

[97] P. Bopp, G. Jancso, and K. Heinzinger. An improved potential for non-rigid water molecules in the liquid phase. *Chemical Physics Letters*, 98 :129–133, June 1983.

[98] P. Bopp. A study of the vibrational motions of water in an aqueous cacl2 solution. *Chemical Physics*, 106 :205–212, July 1986.

[99] D. Eisenberg and W. Kauzmann. *The structure and properties of water*. Clarendon press, Oxford, 1969.

[100] G.E. Walrafen. Raman spectral studies of the effects of temperature on water structure. *The Journal of Chemical Physics*, 47(1) :114–126, 1967.

[101] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, and G.J. Piermarini. Low-frequency raman scattering from water at high pressures and high temperatures. *Journal of Physical Chemistry*, 100(24) :10363–10372, 1996.

[102] G.E. Walrafen, W.-H. Yang, and Y.C. Chu. Raman spectra from saturated water vapor to the supercritical fluid. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(8) :1332–1338, 1999.

[103] G.E. Walrafen and E. Pugh. Raman combinations and stretching overtones from water, heavy water, and NaCl in water at shifts to ca. 7000 cm^{-1}. *Journal of Solution Chemistry*, 33(1) :81–97, 2004.

[104] George E. Walrafen. Raman H-bond pair volume for water. *The Journal of Chemical Physics*, 121(6) :2729–2736, 2004.

[105] F. Franks, editor. *Water : A Comprehensive Treatise*. Plenum, New York, 1972-79.

[106] E. Zoidis, J. Yarwood, T. Tassaing, Y. Danten, and M. Besnard. Vibrational spectroscopic studies on the state of aggregation of water in carbon tetrachloride, in dioxane and in the mixed solvents. *Journal of Molecular Liquids*, 64(1) :197–210, 1995.

[107] K. Ohno, M. Okimura, N. Akai, and Y. Katsumoto. The effect of cooperative hydrogen bonding on the OH stretching-band shift for water clusters studied by matrix-isolation infrared spectroscopy and density functional theory. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7(16) :3005–3014, 2005.

[108] C.P. Lawrence and J.L. Skinner. Vibrational spectroscopy of HOD in liquid D_2O. III. Spectral diffusion, and hydrogen-bonding and rotational dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 118(1) :264–272, 2003.

[109] N.A. Chumaevskii and M.N. Rodnikova. Some peculiarities of liquid water structure. *Journal Of Molecular Liquids*, 106(2-3) :167–177, July 2003.

[110] R. Rey, K.B. Moller, and J.T. Hynes. Hydrogen bond dynamics in water and ultrafast infrared spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(50) :11993–11996, 2002.

[111] D.A. Schmidt and K. Miki. Structural correlations in liquid water : A new interpretation of IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry A*, 111(40) :10119–10122, 2007.

[112] M. Praprotnik, D. Janezic, and J. Mavri. Temperature dependence of water vibrational spectrum : A molecular dynamics simulation study. *Journal of Physical Chemistry A*, 108(50) :11056–11062, 2004.

[113] V.H. Segtnan, S. Sasic, T. Isaksson, and Y. Ozaki. Studies on the structure of water using two-dimensional near-infrared correlation spectroscopy and principal component analysis. *Analytical Chemistry*, 73(13) :3153–3161, 2001.

[114] Y. Ikushima, K. Hatakeda, N. Saito, and M. Arai. An in situ Raman spectroscopy study of subcritical and supercritical water : The peculiarity of hydrogen bonding near the critical point. *The Journal of Chemical Physics*, 108(14) :5855–5860, 1998.

[115] D.M. Carey and G.M. Korenowski. Measurement of the Raman spectrum of liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 108(7) :2669–2675, 1998.

[116] J.R. Scherer, M.K. Go, and S. Kint. Raman spectra and structure of water from -10 to 90°C. *Journal of Physical Chemistry*, 78(13) :1304–1313, 1974.

[117] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C.C. Liew, and M. Parrinello. Hydrogen bonding and dipole moment of water at supercritical conditions : A first-principles molecular dynamics study. *Physical Review Letters*, 85(15) :3245–3248, October 2000.

[118] M. Boero, K. Terakura, T. Ikeshoji, C.C. Liew, and M. Parrinello. Water at supercritical conditions : A first principles study. *Journal Of Chemical Physics*, 115(5) :2219–2227, August 2001.

[119] A.K. Soper and C.J. Benmore. Quantum differences between heavy and light water. *Physical Review Letters*, 101(6) :065502, 2008.

[120] M Kakiuchi. Distribution of isotopic water molecules, H_2O, HDO, and D_2O, in vapor and liquid phases in pure water and aqueous solution systems. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 64(9) :1485–1492, May 2000.

[121] B. Auer, R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner. Hydrogen bonding and Raman, IR, and 2D-IR spectroscopy of dilute HOD in liquid D_2O. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(36) :14215–14220, 2007.

[122] Y.L.A. Rezus and H.J. Bakker. On the orientational relaxation of hdo in liquid water. *The Journal of Chemical Physics*, 123(11) :114502, 2005.

[123] T. Roisnel and J. Rodriguez-Carvajal. WinPLOTR : A windows tool for powder diffraction pattern analysis. *EPDIC 7 : European Powder Diffraction, PTS 1 AND 2*, 378-3(Part 1&2) :118–123, 2001.

[124] J. Dubessy, B. Poty, and C. Ramboz. Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *European Journal of Mineralogy*, 1(4) :517–534, 1989.

[125] H.W. Schrotter and H.W. Klockner. *Raman spectroscopy of gases and liquids*, chapter Raman scattering cross-section in gases and liquids, pages 123–166. Weber, A., Springer - Verlag edition, 1979.

[126] J.D. Frantz, J. Dubessy, and B. Mysen. An optical-cell for Raman-spectroscopic studies of supercritical fluids and its application to the study of water to 500°C and 2 000 bar. *Chemical Geology*, 106(1-2) :9–26, May 1993.

[127] K.R. Harris and L.A. Woolf. Temperature and volume dependence of the viscosity of water and heavy water at low temperatures. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 49(4) :1064–1069, 2004.

[128] M.-V. Coulet, V. Simonet, Y. Calzavara, D. Testemale, J.-L. Hazemann, D. Raoux, F. Bley, and J.-P. Simon. Correlation between density variation and electrical conductivity in supercritical selenium probed by small angle X-ray scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 118(24) :11235–11238, 2003.

[129] B. Kamgar-Parsi, J.M.H. Levelt Sengers, and J.V. Sengers. Thermodynamic properties of d[sub 2]o in the critical region. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3) :513–529, 1983.

[130] T. Morita, K. Kusano, K. Nishikawa, H. Miyagi, Y. Shimokawa, and H. Matsuo. Titanium sample holder for small-angle x-ray scattering measurements of supercritical aqueous solutions. *Review of Scientific Instruments*, 72(7) :3013–3018, 2001.

[131] J.L. Bischoff and K.S. Pitzer. Liquid-vapor relations for the system NaCl-H_2O ; summary of the P-T-x surface from 300 degrees to 500 degrees C. *American Journal of Science*, 289(3) :217–248, 1989.

[132] P. Damay, F. Leclercq, and P. Chieux. Critical scattering function in a binary fluid mixture : A study of sodium-deuteroammonia solution at the critical concentration by small-angle neutron scattering. *Physical Review B*, 40(7) :4696–4708, September 1989.

[133] P. Damay, F. Leclercq, R. Magli, F. Formisano, and P. Lindner. Universal critical-scattering function : An experimental approach. *Physicacl Review B*, 58(18) :12038–12043, November 1998.

[134] J. P. Simon, S. Arnaud, F. Bley, J. F. Berar, B. Caillot, V. Comparat, E. Geissler, A. de Geyer, P. Jeantey, F. Livet, and H. Okuda. A new small-angle X-ray scattering instrument on the french CRG beamline at the ESRF multiwavelength anomalous scattering/diffraction beamline (D2AM). *Journal of Applied Crystallography*, 30(6) :900–904, December 1997.

[135] T.C. Huang, H. Toraya, T.N. Blanton, and Y. Wu. X-ray-powder diffraction analysis of silver behenate, a possible low-angle diffraction standard. *Journal of Applied Crystallography*, 26(Part 2) :180–184, April 1993.

[136] F. Né, I. Grillo, O. Taché, and T. Zemb. De l'image brute à l'intensité absolue : calibration d'une caméra Guinier-Méring à collimation linéaire. *Journal de Physique IV*, 10(10) :403–413, September 2000.

[137] A.M. Levelut and A. Guinier. X-rays scattering at small angles by homogeneous substances. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie et de Cristallographie*, 90(4) :445, 1967.

[138] M. Yizhak. Ionic radii in aqueous solutions. *Chemical Reviews*, 88(8) :1475–1498, 1988.

[139] T. Yamaguchi and A.K. Soper. Observation of chloride-ion hydration in high-temperature liquid and supercritical water by spherical harmonic expansion analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 110(7) :3529–3535, 1999.

[140] T.M. Seward, C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, and B.R. Dobson. An X-ray absorption (EXAFS) spectroscopic study of aquated Ag^+ in hydrothermal solutions to 350°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 60(13) :2273–2282, July 1996.

[141] G. Ferlat, A. San Miguel, J.F. Jal, J.C ; Soetens, P.A. Bopp, J.L ; Hazemann, D. Testemale, and I. Daniel. The quest for ion pairing in supercritical aqueous electrolytes. *Journal Of Molecular Liquids*, 101(1-3) :127–136, November 2002.

[142] J.L. Fulton, D.M. Pfund, S.L. Wallen, M. Newville, E.A. Stern, and Y. Ma. Rubidium ion hydration in ambient and supercritical water. *The Journal of Chemical Physics*, 105(6) :2161–2166, 1996.

[143] S.L. Wallen, B.J. Palmer, D.M. Pfund, J.L. Fulton, M. Newville, Y. Ma, and E.A. Stern. Hydration of bromide ion in supercritical water : An X-ray absorption fine structure and molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry A*, 101(50) :9632–9640, 1997.

[144] G. Ferlat, A. San Miguel, J.F. Jal, J.C. Soetens, Ph.A. Bopp, I. Daniel, S. Guillot, J.L. Hazemann, and R. Argoud. Hydration of the bromine ion in a supercritical 1 : 1 aqueous electrolyte. *Physical Review B*, 63(13) :134202, March 2001.

[145] K. Nishi, K.I. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, and T. Hattori. Deconvolution analysis of Ga K-edge XANES for quantification of gallium coordinations in oxide environments. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(50) :10190–10195, 1998.

[146] J.L. Fulton, Y. Chen, S.M. Heald, and M. Balasubramanian. Hydration and contact ion pairing of Ca^{2+} with Cl^- in supercritical aqueous solution. *The Journal of Chemical Physics*, 125(9) :094507, 2006.

[147] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, and I. Chou. XAFS measurements on zinc chloride aqueous solutions from ambient to supercritical conditions using the diamond anvil cell. *Journal of Synchrotron Radiation*, 6(3) :195–197, May 1999.

[148] T.M. Seward, C.M.B. Henderson, J.M. Charnock, and T. Driesner. An EXAFS study of solvation and ion pairing in aqueous strontium olutions to 300°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 63(16) :2409–2418, August 1999.

[149] Y. Chen, J.L. Fulton, and W. Partenheimer. The structure of the homogeneous oxidation catalyst, $Mn(II)(Br^{-1})_x$, in supercritical water : An X-ray absorption fine-structure study. *Journal of the American Chemical Society*, 127(40) :14085–14093, 2005.

[150] M.M. Hoffmann, J.G. Darab, B.J. Palmer, and J.L. Fulton. A transition in the Ni^{2+} complex structure from six- to four-coordinate upon formation of ion pair species in supercritical water : An X-ray absorption fine structure, near-infrared, and molecular dynamics study. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(42) :8471–8482, 1999.

[151] V. Simonet, Y. Calzavara, J.L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, and D. Raoux. Structure of aqueous $ZnBr_2$ solution probed by X-ray absorption spectroscopy in normal and hydrothermal conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 116(7) :2997–3006, 2002.

[152] V. Simonet, Y. Calzavara, J.L. Hazemann, R. Argoud, O. Geaymond, and D. Raoux. X-ray absorption spectroscopy studies of ionic association in aqueous solutions of zinc bromide from normal to critical conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 117(6) :2771–2781, 2002.

[153] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, and I.M. Chou. Hydrogen bond breaking in aqueous solutions near the critical point. *Chemical Physics Letters*, 336(3-4) :212–218, March 2001.

[154] P. Benezeth, I.I. Diakonov, G.S. Pokrovski, J.L. Dandurand, J. Schott, and I.L. Khodakovsky. Gallium speciation in aqueous solution. experimental study and modelling. 2. solubility of α-GaOOH in acidic solutions from 150 to 250°C and hydrolysis constants of gallium (III) to 300°C. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 61(7) :1345–1357, April 1997.

[155] R.A. Mayanovic, A.J. Anderson, W.A. Bassett, and I.M. Chou. On the formation and structure of rare-earth element complexes in aqueous solutions under hydrothermal conditions with new data on gadolinium aqua and chloro complexes. *Chemical Geology*, 239(3-4) :266–283, April 2007.

[156] R.A. Mayanovic, S. Jayanetti, A.J. Anderson, W.A. Bassett, and I.M. Chou. The structure of Yb^{3+} aquo ion and chloro complexes in aqueous solutions at up to 500°C and 270 MPa. *Journal of Physical Chemistry A*, 106(28) :6591–6599, 2002.

[157] C. Da Silva, O. Proux, J.L. Hazemann, J. James-Smith, D. Testemale, and T. Yamaguchi. X-ray absorption spectroscopy study of solvation and ion-pairing in aqueous gallium bromide solutions at supercritical conditions. *Journal of Molecular Liquids*, In Press, Corrected Proof, Available online 16 July 2008.

[158] A.M. Mohammed, H.H. Loeffler, Y. Inada, K. Tanada, and S. Funahashi. Quantum mechanical/molecular mechanical molecular dynamic simulation of zinc(II) ion in water. *Journal of Molecular Liquids*, 119 :55–62, May 2005.

[159] P. Lagarde, A. Fontaine, D. Raoux, A. Sadoc, and P. Migliardo. EXAFS studies of strong electrolytic solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 72(5) :3061–3069, 1980.

[160] K.S. Vahvaselkä, R. Serimaa, and M. Torkkeli. Determination of liquid structures of the primary alcohols methanol, ethanol, 1-propanol, 1-butanol and 1-octanol by X-ray scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 28(2) :189–195, April 1995.

[161] S. Sarkar and R.N. Joarder. Molecular clusters and correlations in liquid methanol at room temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 99(3) :2032–2039, 1993.

[162] Y. Tamenori, K. Okada, O. Takahashi, S. Arakawa, K. Tabayashi, A. Hiraya, T. Gejo, and K. Honma. Hydrogen bonding in methanol clusters probed by inner-shell photoabsorption spectroscopy in the carbon and oxygen K-edge regions. *The Journal of Chemical Physics*, 128(12) :124321, 2008.

[163] I.Y. Shilov, B.M. Rode, and Vladimir A. Durov. Long range order and hydrogen bonding in liquid methanol : A monte carlo simulation. *Chemical Physics*, 241 :75–82, February 1999.

[164] T. Yamaguchi, C.J. Benmore, and A.K. Soper. The structure of subcritical and supercritical methanol by neutron diffraction, empirical potential structure refinement, and spherical harmonic analysis. *The Journal of Chemical Physics*, 112(20) :8976–8987, 2000.

[165] K. Yoshida, N. Yamamoto, S. Hosokawa, A.Q.R. Baron, and T. Yamaguchi. Collective dynamics of sub- and supercritical methanol by inelastic X-ray scattering. *Chemical Physics Letters*, 440 :210–214, June 2007.

[166] D.S. Bulgarevich, K. Otake, T. Sako, T. Sugeta, Y. Takebayashi, C. Kamizawa, D. Shintani, A. Negishi, and C. Tsurumi. Hydrogen bonding in supercritical methanol studied by infrared spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 116(5) :1995–2003, 2002.

[167] T. Ebukuro, A. Takami, Y. Oshima, and S. Koda. Raman spectroscopic studies on hydrogen bonding in methanol and methanol/water mixtures under high temperature and pressure. *The Journal of Supercritical Fluids*, 15 :73–78, May 1999.

[168] Y. Hiejima, Y. Kajihara, H. Kohno, and M. Yao. Dielectric relaxation measurements on methanol up to the supercritical region. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(46) :10307–10320, 2001.

[169] V.A. Durov and I.Y. Shilov. Modeling of supramolecular structure and dielectric properties of methanol from melting point to supercritical state. *Journal of molecular Liquids*, 136(3) :300–309, December 2007.

[170] Y. Inada, H. Hayashi, K. Sugimoto, and S. Funahashi. Solvation structures of manganese(II), iron(II), cobalt(II), nickel(II), copper(II), zinc(II), and gallium(III) ions in methanol, ethanol, dimethyl sulfoxide, and trimethyl phosphate as studied by EXAFS and electronic spectroscopies. *Journal of Physical Chemistry A*, 103(10) :1401–1406, 1999.

[171] C.J. Thompson, K.P. Faherty, K.L. Stringer, and R.B. Metz. Electronic spectroscopy and photodissociation dynamics of Co^{2+}–methanol clusters : $Co^{2+}(CH_3OH)_n$ (n= 4–7). *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 :814–818, 2005.

[172] E.C. Ihmels, J. Safarov, E. Hassel, and J. Gmehling. (p, ρ, T) properties, and apparent molar volumes Vϕ of $ZnBr_2$ in methanol at T = (298.15 to 398.15) K and pressures up to p = 40 MPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37 :1318–1326, December 2005.

[173] J.T. Safarov. Investigation of the vapor pressure p of zinc bromide or zinc chloride solutions with methanol by static method. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38 :304–311, March 2006.

[174] A.M. Awwad and A.H. Al-Dujaili. Density, refractive index, permittivity, and related properties for n-formylmorpholine + ethyl acetate and + butanone at 298.15 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 46(6) :1349–1350, 2001.

[175] A. Kawski, B. Kuklinski, and P. Bojarski. Excited state dipole moments of N,N-dimethylaniline from thermochromic effect on electronic absorption and fluorescence spectra. *Chemical Physics*, 320(2-3) :188–192, January 2006.

[176] A. Sadoc, A. Fontaine, P. Lagarde, and D. Raoux. Local order study of zinc bromide solutions in ethyl acetate by exafs. *Journal of the American Chemical Society*, 103(21) :6287–6290, 1981.

[177] M. Nicolas and E. Dartyge. Small-angle X-ray scattering by nonaqueous concentrated electrolytes : lithium perchlorate and zinc bromide in ethyl acetate. *Journal of the American Chemical Society*, 104(26) :7403–7406, 1982.

[178] J.J. Rehr and R.C. Albers. Theoretical approaches to X-ray absorption fine structure. *Reviews of Modern Physics*, 72(3) :621–654, July 2000.

[179] P.A. Lee, P.H. Citrin, P. Eisenberger, and B.M. Kincaid. Extended X-ray absorption fine structure – its strengths and limitations as a structural tool. *Reviews of Modern Physics*, 53(4) :769–806, October 1981.

[180] E.A. Stern. Theory of the extended X-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 10(8) :3027–3037, October 1974.

[181] F.W. Lytle, D.E. Sayers, and E.A. Stern. Extended X-ray-absorption fine-structure technique. II. experimental practice and selected results. *Physical Review B*, 11(12) :4825–4835, June 1975.

[182] E.A. Stern, D.E. Sayers, and F.W. Lytle. Extended X-ray-absorption fine-structure technique. III. determination of physical parameters. *Physical Review B*, 11(12) :4836–4846, June 1975.

[183] A.L. Ankudinov, B. Ravel, J.J. Rehr, and S.D. Conradson. Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of X-ray-absorption near-edge structure. *Physical Review B*, 58(12) :7565–7576, September 1998.

[184] G. Beni and P.M. Platzman. Temperature and polarization dependence of extended X-ray absorption fine-structure spectra. *Physical Review B*, 14(4) :1514–1518, August 1976.

[185] O. Proux, X. Biquard, E. Lahera, J.-J. Menthonnex, A. Prat, O. Ulrich, Y. Soldo, P. Trevisson, G. Kapoujyan, G. Perroux, P. Taunier, D. Grand, P. Jeantet, M. Deleglise, J.-P. Roux, and J.-L. Hazemann. Fame : a new beamline for X-ray absorption investigations of very-diluted systems of environmental, material and biological interests. *Physica Scripta*, T115 :970–973, 2005.

[186] O. Proux, V. Nassif, A. Prat, O. Ulrich, E. Lahera, X. Biquard, J.J. Menthonnex, and J.L. Hazemann. Feedback system of a liquid-nitrogen-cooled double-crystal monochromator : design and performances. *Journal of Synchrotron Radiation*, 13(Part 1) :59–68, January 2006.

[187] D. Aberdam. SEDEM, a software package for EXAFS data extraction and modelling. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(Part 5) :1287–1297, September 1998.

[188] B. Ravel and M. Newville. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS : data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4) :537–541, July 2005.

[189] P. D'Angelo, A. Di Cicco, A. Filipponi, and N. V. Pavel. Double-electron excitation channels at the Br K edge of HBr and Br_2. *Physical Review A*, 47(3) :2055–2063, March 1993.

[190] P.J. Merkling, R. Ayala, J.M. Martínez, R.R. Pappalardo, and E.S. Marcos. Interplay of computer simulations and X-ray absorption spectra in the study of the bromide hydration structure. *The Journal of Chemical Physics*, 119(13) :6647–6654, 2003.

[191] R. Ayala, J.M. Martínez, R.R. Pappalardo, and E. SanchezMarcos. Theoretical study of the microsolvation of the bromide anion in water, methanol, and acetonitrile : Ion-solvent vs solvent-solvent interactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 104(12) :2799–2807, 2000.

[192] E. Burattini, P. D'Angelo, E. Giglio, and Nicolae V. Pavel. EXAFS study of probe molecules in micellar solutions. *Journal of Physical Chemistry*, 95(20) :7880–7886, 1991.

[193] K.A. Evans, J. Mavrogenes, and M. Newville. The effect of CO_2 on the speciation of bromine in low-temperature geological solutions : an XANES study. *Journal of Synchrotron Radiation*, 14(2) :219–226, March 2007.

[194] T. Takamuku, K. Nakamura, M. Ihara, H. Wakita, and T. Yamaguchi. Raman-scattering and X-ray-diffraction studies on zinc(II) bromide solutions in methanol and n,n-dimethylformamide in the temperature-range

77-333 K. *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, 49(12) :1119–1130, December 1994.

[195] T. Takamuku, M. Ihara, T. Yamaguchi, and H. Wakita. Raman-spectroscopic and X-ray-diffraction studies on concentrated aqueous zinc(II) bromide solution at high-temperatures. *Zeitschrift für Naturforschung Section A-A Journal of Physical Sciences*, 47(3) :485–492, March 1992.

[196] G.R. Castro. Optical design of the general-purpose Spanish X-ray beamline for absorption and diffraction. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(3) :657–660, May 1998.

[197] D. Bobicz, O. Kristiansson, and I. Persson. Reactivity of five- and six-coordinated solvates. A complex formation and crystallographic study of the nickel(II) bromide and iodide systems in dimethyl sulfoxide and N,N'-dimethylpropyleneurea. *Journal Of The Chemical Society-Dalton Transactions*, 22 :4201–4205, 2002.

[198] D. Lundberg, A.S. Ullstrom, P. D'Angelo, D. Warminska, and I. Persson. On the complex formation of iron(III) bromide in the space-demanding solvent N,N'-dimethylpropyleneurea and the structure of the trisbromoiron(III) complex in solution and crystalline state. *Inorganica Chimica Acta*, 360(8) :2744–2750, May 2007.

[199] H. Bluhm, D.F. Ogletree, C.S. Fadley, Z. Hussain, and M. Salmeron. The premelting of ice studied with photoelectron spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(8) :L227–L233, 2002.

[200] M. Cavalleri, H. Ogasawara, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson. The interpretation of X-ray absorption spectra of water and ice. *Chemical Physics Letters*, 364(3-4) :363–370, October 2002.

[201] S. Myneni, Y. Luo, L.Å. Näslund, M. Cavalleri, L. Ojamäe, H. Ogasawara, A. Pelmenschikov, P. Wernet, P. Väterlein, C. Heske, Z. Hussain, L.G.M. Pettersson, and A. Nilsson. Spectroscopic probing of local hydrogen-bonding structures in liquid water. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(8) :L213–L219, 2002.

[202] K. Tohji and Y. Udagawa. Novel approach for structure analysis by X-ray Raman scattering. *Physical Review B*, 36(17) :9410–9412, December 1987.

[203] K. Tohji and Y. Udagawa. X-ray Raman scattering as a substitute for soft-X-ray extended X-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 39(11) :7590–7594, April 1989.

[204] Y. Mizuno and Y. Ohmura. Theory of X-ray Raman scattering. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22(2) :445–&, 1967.

[205] T. Susuki. X-ray Raman scattering. experiment.I. *Journal of the Physical Society of Japan*, 22(5) :1139–&, 1967.

[206] F. Gel'mukhanov and H. Agren. Resonant X-ray Raman scattering. *Physics Reports-Review Section of Physics Letters*, 312(3-6) :91–330, May 1999.

[207] A. H. Compton. A quantum theory of the scattering of X-rays by light elements. *Physical Review*, 21(5) :483–502, May 1923.

[208] A. Sommerfeld. Concerning the shape of the compton lines (from a letter to A.H. Compton). *Physical Review*, 50(1) :38–40, July 1936.

[209] Y. Garreau. *Densité électronique du magnésium et de son hydrure MgH_2 étudiée par diffusion Compton du rayonnement synchrotron.* Thèse de doctorat, Université de Paris 6, Paris, 1989.

[210] HERCULES (Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems). *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter studies*, volume 1, Theory, Instruments and Methods. Les éditions de physique, Springer-Verlag, 1993.

[211] R.H. Pratt. Tutorial on fundamentals of radiation physics : interactions of photons with matter. *Radiation Physics and Chemistry*, 70(4-5) :595–603, July 2004.

[212] U. Bergmann, P. Glatzel, and S.P. Cramer. Bulk-sensitive XAS characterization of light elements : from X-ray Raman scattering to X-ray Raman spectroscopy. *Microchemical Journal*, 71(2-3, Sp. Iss. SI) :221–230, April 2002.

[213] J.-L. Hazemann, O. Proux, V. Nassif, H. Palancher, E. Lahera, C. Da Silva, A. Braillard, D. Testemale, M.-A. Diot, I. Alliot, W. Del Net, A. Manceau, F. Gélébart, M. Morand, and Shukla. A. High-resolution spectroscopy on an X-ray absorption beamline. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(2), March 2009.

[214] Center for X-ray Optics and Advanced Light Source. X-ray data booklet. Disponible sur : http ://xdb.lbl.gov/.

[215] M. O. Krause and J. H. Oliver. Natural widths of atomic K and L levels, K alpha X-ray lines and several KLL Auger lines. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 8(2) :329–338, 1979.

[216] A. Menzel, S. Benzaid, M. O. Krause, C. D. Caldwell, U. Hergenhahn, and M. Bissen. Natural widths in open-shell atoms : The K absorption spectrum of atomic oxygen. *Physical Review A*, 54(2) :R991–R994, August 1996.

[217] S. Huotari, F. Albergamo, G. Vanko, R. Verbeni, and G. Monaco. Resonant inelastic hard X-ray scattering with diced analyzer crystals and position-sensitive detectors. *Review of Scientific Instruments*, 77(5), May 2006.

[218] M. Krisch and F. Sette. X-ray Raman scattering from low Z materials. *Surface Review and Letters*, 9(2) :969–976, April 2002.

[219] A. Braillard. *Développement d'un spectromètre X à l'aide de cristaux analyseurs courbes.* Projet de fin d'études, École Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques, Besançon, June 2006.

[220] A. Guinier. *Théorie et technique de la radiocristallographie (2e édition). Partie I à IV.* Dunod (Paris), 1956.

[221] J.P. Eberhart. *Structural and Chemical Analysis of Materials. X-ray, electron and neutron diffraction. X-ray, electron and ion spectrometry. Electron microscopy.* John Wiley & Sons, LTD, 1991.

[222] E. Collart, A. Shukla, F. Gélébart, M. Morand, C. Malgrange, N. Bardou, A. Madouri, and J.-L. Pelouard. Spherically bent analyzers for resonant inelastic X-ray scattering with intrinsic resolution below 200 meV. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4) :473–478, July 2005.

[223] S. Huotari, F. Albergamo, G. Vanko, R. Verbeni, and G. Monaco. Resonant inelastic hard X-ray scattering with diced analyzer crystals and position-sensitive detectors. *Review of Scientific Instruments*, 77(5), May 2006.

[224] C. Masciovecchio, U. Bergmann, M. Krisch, G. Ruocco, F. Sette, and R. Verbeni. A perfect crystal X-ray analyser with meV energy resolution. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 111(1-2) :181–186, April 1996.

[225] P. Wernet, D. Testemale, J.-L. Hazemann, R. Argoud, P. Glatzel, L.G.M. Pettersson, A. Nilsson, and U. Bergmann. Spectroscopic characterization of microscopic hydrogen-bonding disparities in supercritical water. *The Journal of Chemical Physics*, 123(15) :154503, 2005.

[226] D. Prendergast and G. Galli. X-ray absorption spectra of water from first principles calculations. *Physical Review Letters*, 96(21) :215502, 2006.

[227] R. Veysseyre. *Statistique et probabilités pour l'ingénieur.* Dunod, 2001.

[228] Model fitting within FIT2D. Disponible sur : http ://www.esrf.fr/-computing/scientific/FIT2D/MF/model.html.

[229] Scilab home page. Disponible sur : http ://www.scilab.org/.

[230] L. Lamport. *LaTeX : A Document Preparation System.* Addison-Wesley, second edition, 1994.

Résumé

L'eau diffère des autres solvants grâce au rôle particulier de la liaison hydrogène. Plus particulièrement, les études présentées dans ce manuscrit illustrent la persistance de la liaison hydrogène dans les solutions aqueuses supercritiques, en particulier entre 647 et 773 K et 22,1 et 40 MPa. Une étude vibrationnelle par spectroscopie Raman optique sur des mélanges d'eau et d'eau deutérée permet d'observer d'une part des vibrateurs majoritaires dont la fréquence est celle de la molécule isolée, et d'autre part la signature de vibrateurs minoritaires toujours reliés par liaison hydrogène aux autres molécules. Notre étude par diffusion X aux petits angles sur de l'eau et de l'eau additionnée d'ions (notamment LiBr et CsBr) montre que ces liaisons hydrogène devraient être présentes dans des zones de densité de type liquide, zones dont la taille et le contraste augmentent avec la présence des ions et le numéro atomique du cation. Ces ions restent solvatés à l'intérieur des zones de haute densité, grâce à des valeurs « locales » plus fortes de la permittivité diélectrique, ce que nous avons démontré grâce à une étude par spectroscopie d'absorption X du complexe $ZnBr_2$ dans des solvants de polarité fixe, mais de permittivité diélectrique variable (eau, méthanol et acétate d'éthyle). Ce manuscrit se termine par une perspective scientifique et technique concernant des mesures de l'eau au seuil K de l'oxygène par diffusion Raman inélastique X à haute température et haute pression.

Abstract

The main difference between water and other solvents comes frome the special role of the hydrogen bond. More precisely, we study the persistence of hydrogen bond in supercritical aqueous solution, particularly between 647 and 773 K and 22.1 and 40 MPa. A vibrational study by Raman spectroscopy on mixtures of water and heavy water allow us to observe on one side numerous oscillators whose frequency is the one of the isolated molecule and on the other side a few oscillators linked by hydrogen bounds to other molecules. Our study by small angle X-ray scattering on water and water with ions added (such as LiBr and CsBr) shows that those hydrogen bonds should be present in high density inhomogeneities, whose size and contrast increases with the presence of ions and the atomic number of the cation. These ions are still solvated in high density area, thanks to higher "local" values of the dielectric permittivity. This fact has been demonstrated by a study by X-ray absorption spectroscopy of $ZnBr_2$ in solvent with a fixed value of polarity but variable dielectric permittivity (water, methanol and ethyl acetate). The manuscript ends with a perspective of scientific and experimental study of the oxygen K edge of water by X-ray Raman scattering ath high temperature and high pressure.

Mots clés – Keywords

Solution aqueuse supercritique, liaison hydrogène, eau lourde, autoclave haute température – haute pression, fluctuations locales de densité, méthanol, acétate d'éthyle, permittivité diélectrique, spectroscopie Raman optique, diffusion X aux petits angles, spectroscopie d'absorption X, diffusion Raman inélastique X.

Supercritical aqueous solution, hydrogen bond, heavy water, high temperature – high pressure cell, local density fluctuations, methanol, ethyl acetate, dielectric permittivity, Raman spectroscopy, small angle X-ray scattering, X-ray absorption spectroscopy, X-ray Raman scattering.