

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/278637453>

Mécanismes de structuration de silices hybrides auto-assemblées

Article · September 2009

CITATION

1

READS

91

1 author:



[Gaëlle Creff](#)

University of Nice Sophia Antipolis

41 PUBLICATIONS 448 CITATIONS

SEE PROFILE



Mécanismes de structuration de silices hybrides auto-assemblées

Gaelle Creff

► To cite this version:

Gaelle Creff. Mécanismes de structuration de silices hybrides auto-assemblées. Material chemistry. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2009. French. <tel-00656670>

HAL Id: tel-00656670

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00656670>

Submitted on 4 Jan 2012

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

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

ACADÉMIE DE MONTPELLIER

Université Montpellier II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université de Montpellier II
pour le titre de
Docteur de l'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux

Formation Doctorale : Matériaux

École Doctorale : Information, Structures et Systèmes (I2S)

MÉCANISMES DE STRUCTURATION DE SILICES HYBRIDES AUTO-ASSEMBLÉES

présentée et soutenue publiquement
par

Gaëlle CREFF

Le 29 Septembre 2009.

JURY

V. LORMAN
C. SANCHEZ
P. MESINI
P. ROY
J-M GUENET
J-L. BANTIGNIES
J-L. SAUVAJOL
M. WONG CHI MAN

Professeur, Université Montpellier II
Directeur de Recherche, Université Pierre et Marie Curie
Chargé de Recherche, Université de Strasbourg
Directeur de Recherche, Synchrotron SOLEIL
Directeur de Recherche, Université de Strasbourg
Professeur, Université Montpellier II
Directeur de Recherche, Université Montpellier II
Directeur de Recherche, E.N.S.C.M Montpellier

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

ACADÉMIE DE MONTPELLIER

Université Montpellier II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THÈSE

présentée à l'Université de Montpellier II
pour le titre de
Docteur de l'UNIVERSITÉ MONTPELLIER II

Spécialité : Milieux Denses et Matériaux

Formation Doctorale : Matériaux

École Doctorale : Information, Structures et Systèmes (I2S)

MÉCANISMES DE STRUCTURATION DE SILICES HYBRIDES AUTO-ASSEMBLÉES

présentée et soutenue publiquement
par

Gaëlle CREFF

Le 29 Septembre 2009.

JURY

V. LORMAN
C. SANCHEZ
P. MESINI
P. ROY
J-M GUENET
J-L. BANTIGNIES
J-L. SAUVAJOL
M. WONG CHI MAN

Professeur, Université Montpellier II
Directeur de Recherche, Université Pierre et Marie Curie
Chargé de Recherche, Université de Strasbourg
Directeur de Recherche, Synchrotron SOLEIL
Directeur de Recherche, Université de Strasbourg
Professeur, Université Montpellier II
Directeur de Recherche, Université Montpellier II
Directeur de Recherche, E.N.S.C.M Montpellier

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Directeur de thèse
Co-directeur de thèse
Invité

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (LCVN) de l'Université Montpellier 2 et en collaboration avec le laboratoire des Architectures Moléculaires et des Matériaux Nanostructurés (AM₂N) situé sur le campus de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier. Je tiens donc tout d'abord à remercier messieurs Walter Kob et Jean-Louis Sauvajol, directeurs de recherche au CNRS, qui se sont succédés à la direction du LCVN, pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en m'accueillant au sein de leur laboratoire. Je tiens également ici à remercier Jean-Louis Sauvajol pour son encadrement en tant que co-directeur de thèse.

Je remercie messieurs Clément Sanchez, directeur de recherche au CNRS et Philippe Mesini, chargé de recherche au CNRS, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être les rapporteurs de ce travail. Mes remerciements vont également à madame Pascale Roy et monsieur Jean-Michel Guenet, directeurs de recherche au CNRS, pour avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineurs. Je tiens également à remercier le professeur Vladimir Lorman qui a accepté de présider ce jury.

Le travail présenté dans les pages qui vont suivre n'aurait pu aboutir sans le concours de nombreuses personnes exceptionnelles dont les conseils, l'aide et les compétences m'ont été extrêmement précieux...

J'attache une importance particulière à remercier mon directeur de thèse, Jean-Louis Bantignies, professeur à l'Université Montpellier 2, pour son encadrement, sa disponibilité, ses conseils, ses encouragements dans les périodes difficiles et pour la confiance qu'il m'a accordée durant ces années de thèse. Ce fût un réel plaisir, et une chance certaine d'avoir pu apprendre et évoluer scientifiquement à ses côtés.

J'ai également eu l'occasion de travailler en collaboration avec de nombreuses personnes qui ont grandement contribué à la qualité de ce travail. Un grand merci donc à Robert Almairac et à Christophe Blanc pour leur patience, pour le temps qu'ils m'ont accordé et pour toutes les connaissances qu'ils m'ont apportées, respectivement en diffraction des rayons X et en microscopie optique et diffusion de lumière! Merci à Michel Wong Chi Man, Xavier Cattoen, Carole Carcel du laboratoire AM₂N ainsi qu'à Guilhem Arrachart, pour leur aide précieuse dans l'élaboration des précurseurs et pour m'avoir

permis de garder contact avec le monde de la chimie. Merci à Patrick Hermet pour les calculs ab initio. Merci à Claire Levelut ainsi qu'à Julien Haines qui m'ont initié aux mesures sous hautes pressions. Merci également à Philippe Dieudonné et à David Maurin.

Merci à Cathie Turc, Christophe Chaubet, Yves Lachaud, Éric Anglaret, Julien Vienot et Jean-Pierre Gomez, qui ont accompagné mes premiers pas en tant qu'enseignante.

Je tiens également à remercier chaleureusement l'ensemble des ingénieurs, techniciens et administratifs du laboratoire (Éric Alibert, Jérôme Barbat, Sylviane Finucci, Doris Mesnard, Geneviève Lieutard, Christophe Art, Pascal Martinez, Bruno Colaïocco...) pour leur aide et pour leur disponibilité.

Bien sûr je n'oublie pas tous les thésards et post-doc, passés ou présents, rencontrés tout au long de ces quatre années passées à Montpellier : Vincent, Claire, Giovanni, Caro Simona, Camilo, Fabienne, Monika, Mouna, Yuki, Denise, Seema, Chris, Simon, Sébastien, Romain, Matthieu, Chadi, Joëlle, Nadia...et tous les autres! Une pensée particulière pour ceux qui se trouvent actuellement en phase de rédaction. Courage, c'est la dernière ligne droite!!

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	9
CHAPITRE I	
État de l'art : silices hybrides structurées et mécanismes de croissance organisée	15
Introduction	17
I. Les silices hybrides organiques-inorganiques	18
I-1. Le procédé sol-gel, une voie d'élaboration privilégiée	18
I-1.1. Contexte historique et principe	18
I-1-2. Quelques mises en forme usuelles et applications	20
I-2. Les différentes classes d'hybrides et leurs applications	20
I-2-1. Classe I : composés caractérisés par de faibles interactions entre composantes organiques et inorganiques	21
I-2-2. Classe II : composés caractérisés par de fortes interactions entre composantes organiques et inorganiques	22
II-3. Les polysilsesquioxanes pontés organisés	23
I-3-1. Organisation par utilisation de tensioactifs	23
I-3-2. Organisation par utilisation de propriétés d'auto-assemblage au niveau de la sous structure organique	24
II. Description des principaux mécanismes de la croissance organisée en solution	27
II-1. Nucléation	27
II-1-1. Notion de sursaturation	28
II-1-2. Nucléation homogène	30
II-1-3. Nucléation hétérogène	33
II-2. Croissance limitée : diffusion et attachement	36
II-2-1. Diffusion des molécules en solution	36
II-2-2. Attachement des molécules	38
II-2-2-1. Croissance par germination bidimensionnelle	39
II-2-2-2. Croissance par spirale	40
II-3. Évolution de la suspension : phénomènes d'agglomération, d'agrégation et mûrissement	42
Conclusion	46
CHAPITRE II	
Étude vibrationnelle et structurale d'un système hybride dérivé de l'uréidopyrimidinone	51
Introduction	53

I. État des lieux sur les propriétés physico-chimiques du système hybride précurseur UPY/Matériau UPY (MUPY)	55
I-1. Précurseur : UPY	55
I-2. Matériau : MUPY	57
II. Caractérisation du précurseur monosylilé dérivé de l'uréidopyrimidinone par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	59
II-1. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	59
II-2. Comportement du précurseur en température	64
II-2-1. Protocole expérimental	64
II-2-2. Résultats et discussion	65
II-2-2-1. Vibrations intramoléculaires : moyen infrarouge (4000-450 cm ⁻¹)	66
II-2-2-2. Vibrations intermoléculaires : lointain infrarouge (450-40 cm ⁻¹)	73
II-3. Calculs <i>ab initio</i> : Attribution des modes IR	75
II-3-1. Description du code de calcul utilisé	75
II-3-2. Résultats et discussion	76
III. Description des propriétés physico-chimiques du matériau	87
III-1. Attribution des modes infrarouges	87
III-2. Résolution de la structure cristalline	92
Conclusion	102

CHAPITRE III

Étude des mécanismes d'auto-assemblage de silices hybrides mono et bisylilées : influence des liaisons hydrogènes

105

Introduction

107

I. Étude du mécanisme de croissance du dérivé monosylilé de l'uréidopyrimidinone (UPY/MUPY)	109
I-1. Microscopie optique sous lumière polarisée	109
I-1-1. Protocole expérimental	109
I-1-2. Résultats et discussion	111
I-1-2-1. Étude morphologique du matériau en solution	111
I-1-2-2. Influence des différents paramètres expérimentaux sur les cinétiques d'apparition, de croissance et sur la morphologie finale des objets	115
a) Étude de l'effet de la filtration du milieu réactionnel	115
b) Étude de l'influence de différents paramètres cinétiques (pH, concentration et température) sur les temps d'apparition et de croissance des sphérules	119
I-2. Diffusion de la lumière	123
I-2-1. Principe de la technique	123
I-2-1-1. Diffusion dynamique : DLS (Dynamic Light Scattering)	124
I-2-1-2. Diffusion statique : SLS (Static Light Scattering)	126
I-2-2. Protocole expérimental	129

I-2-3. Résultats et discussion	130
I-2-3-1. Étude en dynamique (Évolution de la taille des objets en fonction du temps : $D = f(t)$)	131
I-2-3-2. Étude en statique	135
a) Étude du facteur de forme des objets : $I = f(\theta)$	135
b) Effet de la dilution du milieu réactionnel	137
I-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	139
I-3-1. Protocole expérimental	146
I-3-2. Résultats et discussion	147
I-3-2-1. Suivi des interactions faibles	147
I-3-2-2. Suivi de la réaction d'hydrolyse	150
I-3-2-3. Suivi de la réaction de polycondensation	156
II. Étude du mécanisme de croissance à partir du précurseur bisylilé comportant un groupement phénylène encadré par deux groupements urées	160
II-1. Présentation du système précurseur/matériau	160
II-1-1. État des lieux sur les propriétés physico-chimiques du système	160
II-1-1-1. Précurseur BP	160
II-1-1-2. Matériau BP	161
II-1-2. Étude vibrationnelle théorique :	
Attribution des modes infrarouges par le calcul	162
II-2. Suivi in situ de la synthèse sol-gel du composé	167
II-2-1. Microscopie optique sous lumière polarisée	167
II-2-2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps	169
II-2-3. Diffusion de la lumière	174
II-3-1. Protocole expérimental	174
II-3-2. Résultats et discussion	174
Conclusion	176
 CHAPITRE IV	
Influence des modes de séchage sur une silice hybride auto-assemblée : réponse à une contrainte extérieure, la pression	183
Introduction	185
I. Influence des différents modes de séchages sur le matériau final	186
I-1. Diffraction des rayons X	186
I-2. RMN du silicium en phase solide	190
I-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	191
II. Étude du mode de séchage sous pression dans l'infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$)	194
II-1. Protocole expérimental	194
II-1-1. Montage	194
II-1-2. Évaluation de la pression sur l'échantillon	196
II-2. Résultats et discussion	198
II-2-1. Suivi de la sous structure organique	201
II-2-1-1. Liaisons hydrogènes	201

II-2-1-2. Chaînes hydrophobes	205
II-2-1-3. Groupements phénylènes	207
II-2-2. Suivi du réseau inorganique	209
Conclusion	213
CONCLUSION GÉNÉRALE	217
ANNEXES	223
Annexe A : Bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité	225
Annexe B : Bases théoriques pour le calcul <i>ab initio</i> des spectres infrarouges	237
Annexe C : Paramètres DFT utilisés pour le calcul de la réponse infrarouge du précurseur dérivé de l'uréidopyrimidinone	247
Annexe D : Positions des monomères dans la maille pour les deux orientations du groupe d'espace n°14	249
Annexe E : Principe du spectromètre à transformée de Fourier	251

Introduction générale

Les composés hybrides connaissent un développement important associé à l'expansion dans les années 80 du procédé sol-gel¹ dit de chimie douce. Cette méthode de synthèse qui a lieu à température et pression ambiantes permet dans le cas qui nous intéresse ici d'envisager l'association des propriétés d'une matrice inorganique à celles d'un réseau organique plus fragile.

Les polysilsesquioxanes font partie de cette famille et ont été décrits pour la première fois au tout début des années 90². Ces composés font l'objet d'une approche dite « bottom-up » qui consiste à former à partir d'une brique moléculaire élémentaire, des assemblages supramoléculaires auto-organisés. Ils sont synthétisés par voie sol-gel à partir de molécules organiques liées à un ou plusieurs groupements alkoxysilanes par des liaisons Si-C très stables. Cette approche permet une meilleure distribution de l'organique au sein de la matrice inorganique et la faible réactivité de la liaison Si-C autorise l'incorporation d'une grande variété de molécules organiques. Originellement ce type de matériaux a été synthétisé pour obtenir un meilleur contrôle de la porosité (taille, forme) des matériaux inorganiques amorphes². L'association des propriétés des sous-structures organique et inorganique a rapidement permis le développement de nombreuses applications industrielles innovantes dans des domaines très variés³ (matériaux pour l'optique, le photovoltaïque, biomatériaux,...). C'est dans ce contexte que le contrôle de l'organisation structurale de ces composés à différentes échelles est nécessaire de façon à améliorer leurs propriétés. L'organisation supramoléculaire permet par exemple d'obtenir un meilleur contrôle de la porosité des matériaux en termes de morphologie, de taille ou de distribution des pores. L'utilisation récente de tensioactifs comme molécules structurantes externes⁴ a permis d'aller vers un meilleur contrôle de la périodicité et de l'uniformité des tailles de pores ainsi que de la morphologie de ces composés. Il a fallu néanmoins attendre 2002 pour obtenir le premier exemple de matériaux mésoporeux hybrides (sans ajout de tétraéthoxysilane, TEOS ou de tétraméthoxysilane, TMOS) avec des parois de pores cristallisées⁵. Une autre possibilité consiste à utiliser des précurseurs organosilylés comportant un fragment organique susceptible de s'auto-associer via des interactions faibles de type π -stacking, liaisons

¹ Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press : Boston, MA, **1990**.

² a) Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W., *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 572; b) Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1990**, 63, 281, c) Corriu, R.J.P.; Moreau, J.J.E.; Thépot, P.; Wong Chi Man, M., *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1217-1224.

³ Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M., *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559.

⁴ Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature.*, **1992**, 359, 710-712.

⁵ Inagaki S., Guan S., Ohsuna T., Terasaki O., *Nature*, **2002**, 416 (6878), 304.

hydrogènes ou bien encore interactions hydrophobes⁶. L'utilisation de ce type d'interactions au sein même des précurseurs permet la formation d'assemblages supramoléculaires au cours de la synthèse sol-gel conduisant à un matériau auto-organisé.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit porte sur ce deuxième type de silsesquioxanes organisés. Un grand savoir-faire empirique a été développé depuis quelques années⁷ sur l'organisation de ces composés au cours de leur formation en phase hétérogène ou homogène. La compréhension des mécanismes physiques contrôlant leur structuration reste néanmoins encore aujourd'hui une question largement ouverte concernant les mécanismes d'organisation supramoléculaire en phase homogène. C'est dans ce cadre que s'est inscrit mon travail de thèse dont les résultats sont présentés ici.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres distincts.

Le premier chapitre est consacré à une brève présentation bibliographique du sujet. Les nanosilices hybrides, leurs méthodes de synthèse et les différents moyens de structuration connus y sont décrits. Les principaux mécanismes à l'origine de la croissance organisée en solution sont rappelés dans la deuxième partie de ce chapitre.

Le deuxième chapitre porte sur une étude détaillée du système précurseur / matériau : UPY / MUPY. Le précurseur est un dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone qui présente la particularité de s'auto-assembler en dimères via quatre liaisons hydrogènes intermoléculaires. Cette organisation en dimères est conservée en solution. Nous présentons une étude vibrationnelle infrarouge originale du précurseur qui compare les données expérimentales et les données théoriques sur la base de calculs *ab initio*. Ce travail permet de quantifier l'influence de la liaison hydrogène intermoléculaire sur la dynamique infrarouge dans le moyen et le lointain infrarouge dans les composés hybrides UPY/MUPY. La résolution de la structure du matériau hybride en phase solide est établie dans la deuxième partie de ce chapitre à partir de données de diffraction des rayons X.

⁶ Boury B., Corriu R.J.P., Le Strat V., Delord P., Nobili M., *Angew. Chem.*, **1999**, 38, 3172.

⁷ a) Moreau J.J.E., Vellutini L., Wong Chi Man M., Bied C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1509-1510; b) Moreau J.J.E., Vellutini L., Wong Chi Man M., Bied C., *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 1594-1599; c) Moreau J.J.E., Pichon B.P., Arrachart G., Wong Chi Man M., Bied C., *New. J. Chem.*, **2005**, 29, 653-658;

Les résultats détaillés dans le troisième chapitre du manuscrit sont dédiés à l'étude des mécanismes d'auto-assemblage en phase homogène de silices hybrides durant la synthèse sol-gel. L'influence des interactions par liaisons hydrogènes intermoléculaires en solution entre molécules de précurseur au cours de la structuration est étudiée. Nous nous intéressons à deux systèmes hybrides : (a) le système UPY / MUPY qui permet de s'affranchir des interactions par liaisons hydrogènes au cours de la structuration, (b) le second système BP / MBP qui expose des urées susceptibles d'organiser par interactions par liaisons hydrogènes les molécules de précurseur en phase homogène. Nous présentons une étude expérimentale basée sur le suivi *in situ* multi-échelles de la synthèse. Plusieurs techniques de caractérisation sont couplées : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, la diffusion de la lumière en modes statique et dynamique et enfin la microscopie optique sous lumière blanche et polarisée. Cette approche permet de suivre en parallèle l'évolution temporelle morphologique du composé (microscopie optique et diffusion de lumière) et l'évolution à une échelle moléculaire des interactions covalentes et non covalentes (spectroscopie infrarouge) au cours de la synthèse. Elle permet également de préciser le poids relatif des interactions covalentes et non covalentes pendant l'organisation du matériau. Un modèle de la croissance organisée de ce type de nanomatériaux est proposé en fin de chapitre.

Dans un quatrième chapitre nous nous intéressons aux mécanismes de séchage des matériaux obtenus précédemment en solution. L'étape de séchage est connue pour altérer de façon dramatique la structure du composé hybride. Nous exposons les résultats issus d'une étude portant sur l'influence des différentes méthodes de séchage (étuve ou lyophilisateur) sur la structure finale de tels composés. Après avoir présenté des résultats sur l'influence du séchage sur la polycondensation, les liaisons hydrogènes et la structure, une étude en pression des composés est réalisée. Elle nous donne accès à l'évolution de l'ordre local et mésoscopique du matériau en fonction du mode de séchage en réponse à une contrainte mécanique isostatique.

Chapitre I

Silices hybrides structurées et mécanismes de croissance organisée

État de l'art

INTRODUCTION

La voie sol-gel représente un procédé de synthèse privilégié pour l'élaboration de composés hybrides organiques-inorganiques tels que des silices hybrides puisqu'il permet en réalisant la synthèse dans des conditions dites de chimie douce (à température et pression ambiantes) de contrôler la structuration du matériau. Le couplage des propriétés liées à chacune des deux composantes ouvre des perspectives pour de nombreuses applications.

La voie sol-gel est connue pour conduire le plus souvent à des structures amorphes. Différentes approches permettent néanmoins d'arriver à une certaine structuration des matériaux. L'utilisation de molécules externes (surfactants) représente un moyen d'obtenir une structuration à l'échelle moléculaire. Mais l'organisation peut également être induite par l'utilisation d'agents structurants internes. Dans ce cas, ce sont les propriétés d'auto-assemblage s'exprimant au niveau de la composante organique des molécules de précurseur en phase homogène ou hétérogène qui permettent la structuration du matériau au cours de la synthèse sol-gel.

C'est à cette dernière classe de composés, les polysilsesquioxanes, que nous nous intéressons. Nous travaillons en particulier sur la compréhension des mécanismes de structuration qui conduisent en phase homogène après dissolution du précurseur cristallin, à l'obtention d'un composé hybride qui présente une organisation supramoléculaire. Nous verrons que les mécanismes s'apparentent pour partie à des concepts de nucléation-croissance type « cristallisation de Van der Waals » et que la spécificité des synthèses étudiées provient de la mise en place de processus irréversibles associés à la polycondensation.

Après avoir présenté, dans une première partie, le procédé sol-gel, les silices hybrides synthétisées à partir de ce procédé d'élaboration et en particulier les polysilsesquioxanes à l'origine de cette étude, nous rappellerons dans la deuxième partie de ce chapitre bibliographique, les principaux mécanismes à l'origine de la nucléation-croissance organisée en solution.

I. Les silices hybrides organiques-inorganiques

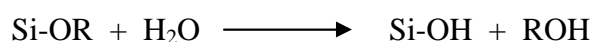
I-1. Le procédé sol-gel, une voie d'élaboration privilégiée

I-1-1. Contexte historique et principe

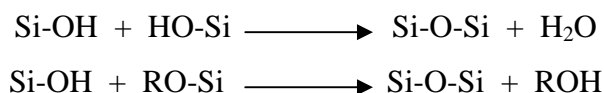
Le premier exemple de synthèse sol-gel remonte au milieu des années 1800. J.J. Ebelman, un chimiste français montre alors que « sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide »¹. Les premières applications industrielles utilisant ce procédé voient le jour dans les années 1930² mais il faudra attendre le début des années 1980 pour voir grandir l'intérêt de la communauté scientifique vis-à-vis de cette voie d'élaboration³.

Cette méthode de synthèse est dite de chimie douce puisqu'elle a lieu à température et à pression ambiante. Elle permet l'obtention d'une grande variété de matériaux de nature différente. Elle s'apparente à la synthèse des polymères et met en jeu des réactions simples d'hydrolyse et de polycondensation en solution de précurseurs moléculaires³.

Dans le cas de la silice, par exemple, on utilise des précurseurs de type alkoxysilane : Si(OR)_4 . Ces derniers initialement placés en solution en présence d'eau et d'un catalyseur conduisent dans un premier temps à la formation de fonctions silanols réactives. C'est l'hydrolyse qui représente l'étape d'initiation :



Ces composés intermédiaires réagissent ensuite spontanément entre eux pour former des ponts siloxanes au cours de la réaction de polycondensation. Cette seconde étape de la synthèse dite étape de propagation permet la formation d'espèces de plus en plus polycondensées conduisant à des particules de silice colloïdale formant un « sol ». La réaction se poursuit par piégeage du solvant et par création d'un réseau tridimensionnel à viscosité infinie, appelé « gel » :



La compétition des cinétiques de ces deux réactions tient un rôle important dans l'organisation du matériau (taille et distribution des pores dans le cas de la silice) et donc dans le contrôle de ses propriétés finales. Elle peut être influencée par de nombreux paramètres tels que la température, le rapport de concentration des réactifs ($\text{Si}(\text{OR})_4 / \text{H}_2\text{O}$), la nature du solvant, et surtout l'acidité du milieu (contrôlée par la présence du catalyseur). La réaction d'hydrolyse est en effet d'autant plus favorisée que le milieu réactionnel est acide ou basique. En solution neutre la vitesse de l'étape d'hydrolyse est minimum. La réaction de polycondensation dépend du point isoélectrique qui représente le point de neutralité des espèces hydrolysées en solution. Pour la silice il se situe à un pH proche de 2. Pour cette valeur du pH, la vitesse de polycondensation est minimum.

Après cette première étape rapide d'hydrolyse polycondensation, le gel de silice subit un vieillissement pouvant s'étaler de quelques heures à plusieurs jours, au cours duquel la polycondensation se poursuit, augmentant la capacité de résistance du gel aux contraintes mécaniques. L'étape suivante de la synthèse consiste à éliminer le solvant du réseau tridimensionnel formé par séchage. Lors de cette manipulation le matériau est soumis à d'importantes tensions pouvant provoquer de nombreuses fractures au sein du réseau poreux formé pendant la polycondensation⁴. Le séchage en conditions hypercritiques (c'est-à-dire à une température et pression auxquelles la tension superficielle du solvant est nulle) permet de préserver les pores du composé pour former un aérogel. On peut ensuite procéder à la déshydratation (ou stabilisation chimique) du composé en éliminant les fonctions Si-OH de surface pour aboutir à un solide stable. Ce solide peut, si nécessaire, être densifié par chauffage à haute température pour conduire à un xérogel. Les pores sont alors détruits et l'on atteint une densité du même ordre que celle des verres de silice obtenus par fusion.

Les propriétés des matériaux élaborés par ce procédé et donc leurs applications potentielles dépendent de façon importante de la nature de leurs différents composants mais également de leur organisation. La synthèse sol-gel est utilisée pour la synthèse de matériaux purement inorganiques, d'oxydes métalliques ou encore de composés hybrides organiques-inorganiques. Dans ce dernier cas, elle est particulièrement intéressante puisqu'elle permet d'envisager l'association des propriétés d'une matrice inorganique à celles de molécules

organiques plus fragiles⁵. Les composantes organiques apportent au matériau des propriétés particulières : optiques⁶, électriques⁷, réactivité chimique ou biochimique⁸. La sous-structure inorganique confère au composé une stabilité thermique et mécanique⁹. Elle permet de modifier son indice optique¹⁰ ou bien d'apporter elle-même des propriétés électrochimiques¹¹, électroniques ou magnétiques.

Le procédé sol-gel permet d'accéder à une grande variété de mise en forme en jouant par exemple sur le temps de vieillissement du gel ou sur le séchage.

I-1-2. Quelques mises en forme usuelles et applications

Les films et les couches minces représentent des mises en forme très courantes. Avant la phase de gélification, le sol fluide ou solution est en effet idéal pour la préparation de films principalement par « dip-coating »¹² (trempage) ou « spin-coating »¹³ (centrifugation). Les couches minces et les films représentent les premières applications commerciales de la technologie sol-gel^{14, 15, 16, 17}. Les gels poreux et les membranes, caractérisés par une surface spécifique élevée et des pores de petite taille, possèdent des propriétés utilisées pour des applications comme la filtration et la séparation¹⁸, la catalyse¹⁹ ou la chromatographie²⁰. Les poudres, enfin, sont le résultat d'un séchage traditionnel du gel en étuve ou à l'air libre^{21,22}. Elles sont utilisées pour des applications en électronique comme superconducteurs à hautes températures²³, ou bien encore pour le piégeage de déchets radioactifs²⁴.

I-2. Les différentes classes d'hybrides et leurs applications

Parmi les matériaux hybrides on distingue deux classes générales de composés dépendant du type d'interactions existant entre le réseau inorganique et la partie organique.

Dans les deux paragraphes qui suivent nous considérons l'incorporation de composantes organiques au sein d'un réseau inorganique. Les descriptions des différentes méthodes sont également valables pour le piégeage de molécules inorganiques au sein d'une matrice organique.

I-2-1. Classe I : composés caractérisés par de faibles interactions entre composantes organique et inorganique

Les matériaux de la classe I sont caractérisés par des interactions faibles de type Van der Waals, liaison hydrogène ou bien encore de type hydrophile-hydrophobe entre sous-structures organiques et inorganiques. On distingue deux approches pour l'élaboration de ces composés :

- Les molécules organiques peuvent être piégées au sein de la matrice inorganique²⁵ au cours de l'élaboration sol-gel du réseau inorganique (figure 2). C'est le cas de certains chromophores organiques qui sont encapsulés au sein de matrices sol-gel amorphes pour des applications en optique²⁶. Un autre exemple concerne des polymères associés à un réseau inorganique qui voient leurs propriétés mécaniques renforcées, ou bien encore de façon plus récente de molécules biologiques : anticorps, enzymes ou bactéries, qui emprisonnées conservent leur activité biologique^{27,28}.

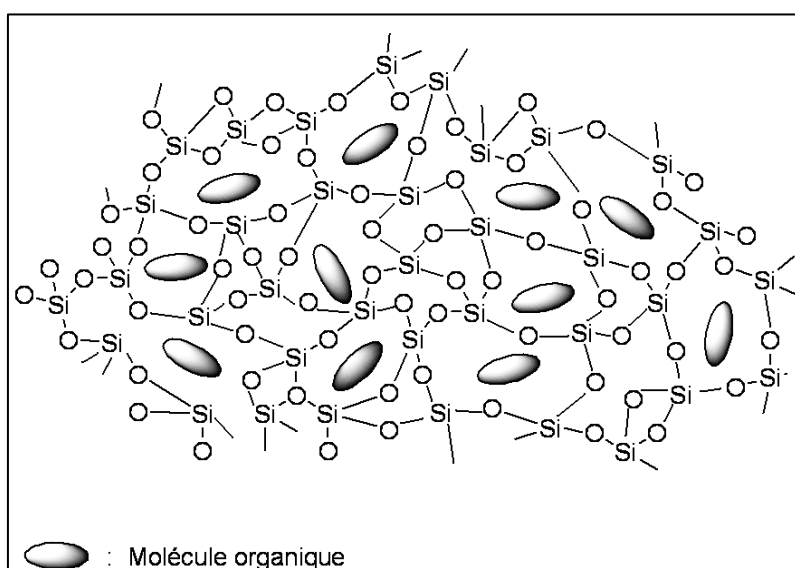


Figure 2 : Molécule organique encapsulée au sein d'un réseau silicate

- Elles peuvent également être simplement adsorbées à la surface d'une matrice inorganique poreuse (taille des pores de l'ordre de 10 à 100 Å) synthétisée au préalable par voie sol-gel. L'imprégnation a lieu par immersion du réseau inorganique poreux dans une solution de monomères polymérisables, de molécules organiques ou bio-organiques (colorants, enzymes, porphyrines, etc). Les applications sont variées : capteurs, microsphères de silice fluorescentes²⁹, scintillateurs³⁰...

I-2-2. Classe II : composés caractérisés par de fortes interactions entre composantes organique et inorganique

Les matériaux de classe II correspondent à des systèmes au sein desquels les composantes organique et inorganique sont liées par des liaisons chimiques fortes : covalente ou iono-covalente. Deux méthodes de production existent pour cette classe de réseaux :

- la formation séquentielle du réseau organique dans la matrice du réseau inorganique formé au préalable. Ce dernier doit être fonctionnalisé pour faciliter l'extension de la composante organique. On peut par exemple réaliser des polymérisations organiques sur des surfaces inorganiques fonctionnalisées³¹.
- la formation « simultanée » des deux réseaux à partir de précurseurs moléculaires présentant les deux fonctionnalités organique et inorganique. C'est dans ce groupe que se trouve la famille des polysilsesquioxanes (Figure 3).

Les hybrides silsesquioxanes ont été décrits pour la première fois au tout début des années 90^{5, 32}. Ils sont facilement synthétisés par voie sol-gel à partir de molécules organiques liées à un ou plusieurs groupements alcoxysilanes par des liaisons Si-C non hydrolysables. Cette approche permet une meilleure distribution de l'organique au sein de la matrice inorganique que pour les hybrides de classe I. La faible réactivité de la liaison Si-C autorise l'incorporation d'une grande variété de molécules organiques^{33,34,35}.

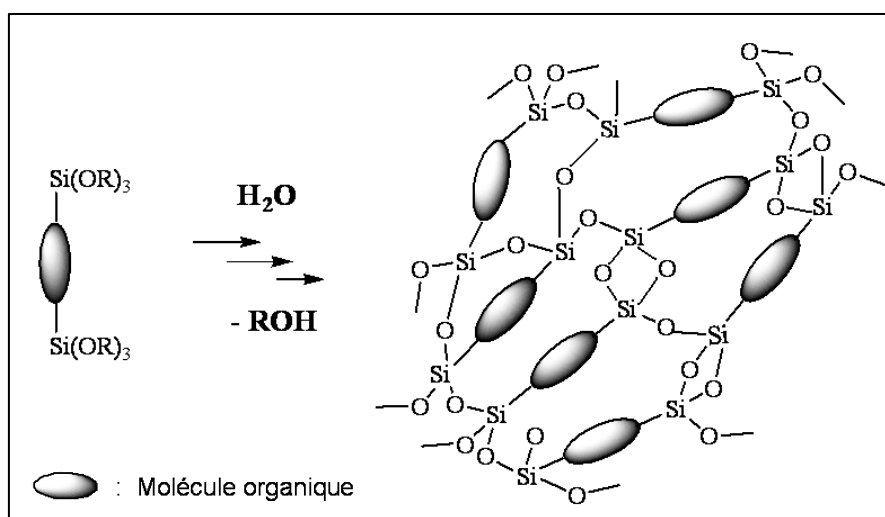


Figure 3 : Silice hybride de type polysilsesquioxane

Ce type de composés a permis le développement de nombreuses applications industrielles innovantes dans des domaines aussi variés que l'optique non linéaire³⁶,

l'électroactivité³⁷, la catalyse hétérogène^{38,39,40}, l'extraction en phase solide⁴¹, l'hydrophobie⁴² et le contrôle de la porosité des matériaux⁴³.

Dans ce contexte, l'organisation des ces composés à différentes échelles - microscopique (<10 nm), mésoscopique (10-1000 nm) et macroscopique (>1 μm) - est rapidement apparue nécessaire de façon à améliorer leurs propriétés.

Cependant le contrôle de leur structuration est longtemps resté compliqué en raison du grand nombre de paramètres (nature du précurseur, conditions expérimentales : température, concentration, qualité du solvant, mode de séchage,...) régissant la réaction sol-gel et conduisant le plus souvent à des matériaux de type amorphe.

I-3. Les polysilsesquioxanes pontés organisés

I-3-1. Organisation par utilisation de tensioactifs

L'utilisation de tensioactifs⁴⁴ comme agents structurants est principalement utile pour la préparation de matériaux inorganiques mésoporeux. Elle a permis un meilleur contrôle de la périodicité et de l'uniformité des tailles de pores ainsi que de la morphologie des composés (obtention de barreaux hexagonaux, de cubes, de tubes hélicoïdaux,...)^{45,46}. Les premières études sur les PMOs (Periodic Mesoporous Organosilicas) datent de 1999^{47,48} et ont été menées par trois groupes différents. La très grande variété d'espaceurs organiques inclus dans les précurseurs et les différentes conditions de synthèse utilisées : nature du surfactant, acidité du milieu ont conduit à l'élaboration d'organosilices mésoporeuses possédant des fonctionnalités variées (chimique, électrique ou optique) mais il a fallu attendre 2002 et les travaux d'Inagaki⁴⁹ pour obtenir le premier exemple de matériaux mésoporeux avec des parois de pores cristallisées.

Une autre méthode d'organisation des composés hybrides consiste à s'affranchir de l'utilisation d'agents structurants externes en intégrant au sein même de la sous-structure organique des groupements possédant des propriétés d'auto-assemblage. Cette approche intéresse actuellement de nombreuses équipes de recherche et est au centre de mon travail de thèse. Ces travaux sont résumés dans le paragraphe suivant.

I-3-2. Organisation par utilisation de propriétés d'auto-assemblage au niveau de la sous structure organique

L'élaboration de silices hybrides par synthèse sol-gel, à partir de précurseurs trialkoxysilanes pontés $[(R'O)_3-Si-R-Si-(OR')_3]$ (R et R' représentent les sous-structures organiques) s'est très largement développée depuis le début des années 90. Mais il a fallu attendre le début des années 2000 et les travaux du professeur Corriu, pour voir apparaître la possibilité d'une organisation locale au sein de tels xérogels⁵⁰ sans utilisation d'agents structurants externes tels que les tensioactifs. Ils mettent en évidence par diffraction des rayons X pour plusieurs composés la présence de larges signaux attribuables à la longueur de l'espaceur organique. Pour ces composés, l'auto-organisation a lieu en phase homogène c'est-à-dire en solution. Les précurseurs utilisés présentent des groupements organiques pontant (R) au moins deux atomes de silicium (Figure 5). La structure est figée par la mise en place irréversible des ponts siloxanes Si-O-Si. L'organisation au sein de ces matériaux est malgré tout encore très différente de celle rencontrée dans les réseaux cristallins.

C'est à la même époque que cette équipe s'intéresse à une autre façon de synthétiser les silices hybrides organisées à partir de précurseurs organosilanes pontés^{51,52}. Ils choisissent de réaliser une hydrolyse-polycondensation acide des précurseurs en phase solide. Les xérogels obtenus présentent une périodicité plus importante que les mêmes composés obtenus en solution. En revanche le degré de polycondensation pour les matériaux obtenus en phase solide est moins important en raison de la difficulté des molécules d'eau à diffuser dans le système. Les chercheurs de cette même équipe rapportent ainsi la formation de matériaux possédant un ordre à longue distance avec une organisation lamellaire⁵³.

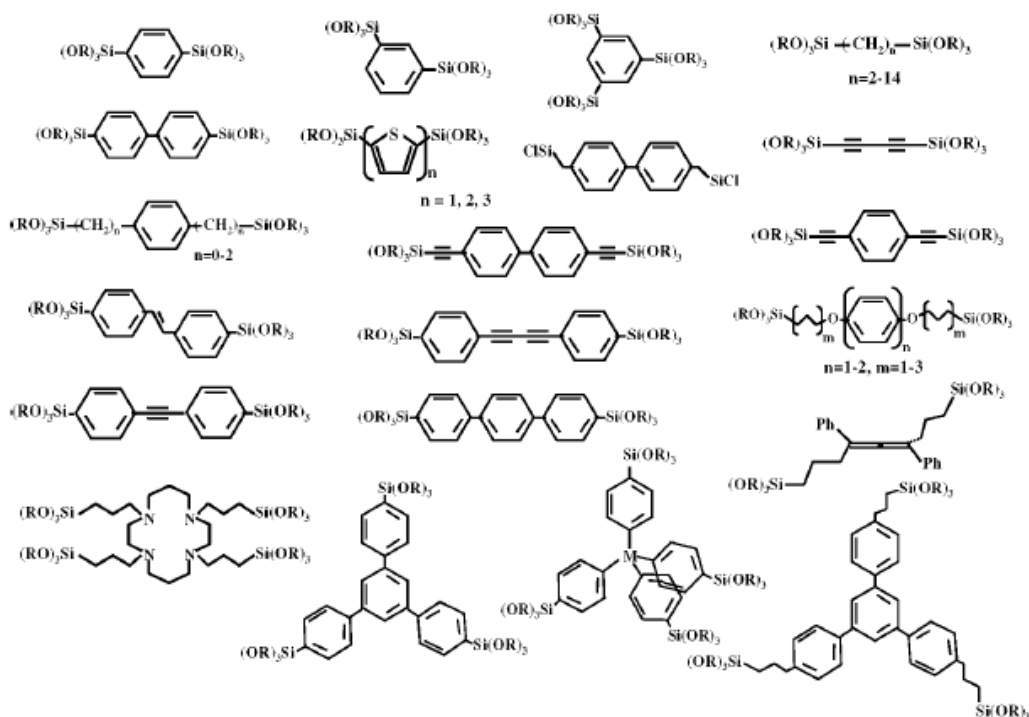


Figure 5 : précurseurs organo-pontés utilisés pour la synthèse de matériaux hybrides auto-organisés.

Parallèlement l'équipe du professeur Moreau⁵⁴ utilise la capacité des groupements urée à former des liaisons hydrogènes pour renforcer les interactions intermoléculaires (Figure 6). Ils obtiennent ainsi des polysilsesquioxanes pontés structurés par hydrolyse-polycondensation en solution en milieu acide ou basique. Différentes morphologies sont obtenues : fibres hélicoïdales, tubes, sphères ou encore structures lamellaires avec un ordre lamellaire à longue distance^{55,56,57,58,59,60}. Deux approches de synthèse sont ici privilégiées : la première en phase homogène (hélices et lamellaires), la seconde en phase hétérogène (tubes, sphères).

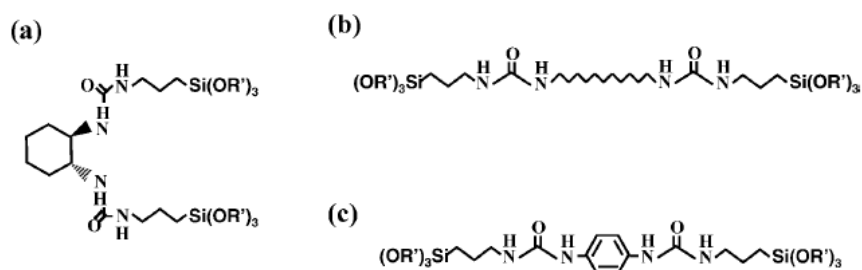


Figure 6 : précurseurs présentant des capacités d'auto-association via des liaisons hydrogènes inter-urées.

L'équipe du professeur Corriu⁶¹ et des chercheurs du laboratoire des sciences chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226)⁶² rapportent que des dérivés silylés du tétrathiafulvalène (TTF), substitués via un espaceur contenant une fonction carbamate, par deux ou quatre groupements trialkoxysilyles hydrolysables conduisent à la formation de matériaux hybrides auto-organisés. Dans ce cas, les liaisons hydrogènes qui s'expriment au niveau des groupements carbamates jouent un rôle primordial au niveau de l'auto-organisation.

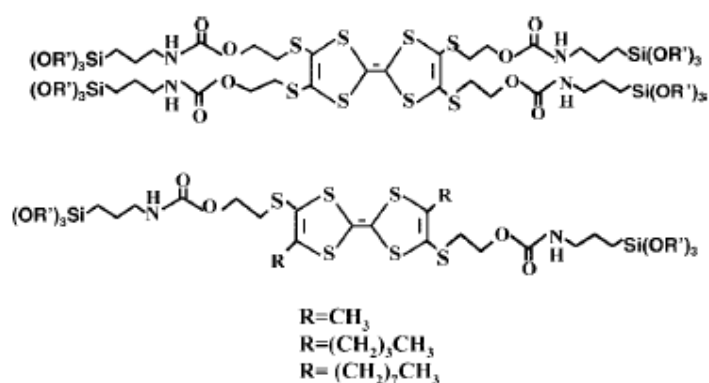


Figure 7 : Précurseurs dérivés du TTF.

D'autres laboratoires couplent l'action des liaisons hydrogènes avec des interactions de type π - π -stacking pour réaliser la synthèse de gels dérivés de la porphyrine⁶³.

La synthèse de silices structurées peut également avoir lieu en milieu basique comme l'a démontré le professeur Inagaki en synthétisant des silices hybrides possédant une structure lamellaire cristalline à partir de précurseurs bisilylés comportant un ou deux groupements phényle⁶⁴.

Plus récemment l'auto-organisation d'une nouvelle famille de polysilsesquioxanes pontants contenant au sein de l'espaceur organique des chaînes hydrophobes pendantes a été rapportée⁶⁵.

Il existe également quelques exemples d'auto-organisation à partir de précurseurs monosilylés⁶⁶. L'équipe de Kuroda⁶⁷ rapporte la formation d'hybrides multicouches obtenus par hydrolyse-polycondensation de précurseurs de type alkyltriméthoxysilanes ou alcoxytrichlorosilanes. Néanmoins l'utilisation de précurseurs monosilylés conduit le plus

souvent à des composés moins bien structurés que ceux obtenus à partir de précurseurs polysilylés. En résumé la nature des interactions non covalentes entre sous-structures organiques des précurseurs apparaît comme un paramètre majeur pour contrôler les mécanismes d'auto-assemblage des silices hybrides.

L'élaboration des composés hybrides organisés décrits dans cette première partie fait appel à la croissance en phase homogène ou hétérogène de matériaux hybrides présentant une organisation supramoléculaire. Si les mécanismes d'auto-assemblage des polysilsesquioxanes en phase hétérogène semblent assez bien compris⁶⁸, la compréhension de ces mécanismes en phase homogène est encore une question largement ouverte en particulier concernant la compétition d'interactions covalentes et non-covalentes au cours de la structuration. Nous nous intéressons dans la suite de la thèse uniquement aux mécanismes de structuration en phase homogène. Nous rappelons dans la partie qui suit les principaux mécanismes à l'origine de la croissance organisée en solution.

II. Description des principaux mécanismes de la croissance organisée en solution

La cristallisation des corps purs est un changement d'état qui, à partir d'une phase liquide ou gazeuse, conduit à un solide présentant une structure régulière et organisée. Les principales étapes de la cristallisation en solution pour un mélange sont présentées en détail dans cette seconde partie du chapitre : nucléation de germes cristallins, croissance du cristal limitée par la diffusion des molécules dans la solution et les barrières d'attachement à la surface du cristal (également à l'origine du processus de germination cristalline) et enfin évolution du système.

II-1. Nucléation

La nucléation qui est à l'origine de la formation d'un cristal se produit, dans le cas des corps purs, à la suite d'une modification d'un paramètre expérimental comme la température ou bien la pression. Dans le cas des mélanges la modification de la concentration ou bien

encore l'ajout d'un sel peuvent être à l'origine de l'apparition de cristaux en solution sous la forme de germes de nucléation possédant un rayon r . L'apparition du cristal se produit alors lorsque l'énergie libre du composé en solution devient équivalente à celle du composé en phase solide cristallisée.

On distingue différents mécanismes de nucléation⁶⁹. Lorsque les germes grandissent directement à partir de la solution mère, on parle de nucléation primaire. Cette nucléation primaire peut être homogène ou hétérogène (dans le cas où les germes se forment sur les parois du cristalliseur ou sur des particules solides étrangères en suspension). En se développant les cristaux peuvent également être eux-mêmes à l'origine d'une nucléation dite secondaire. On distingue alors la nucléation secondaire surfacique dont l'origine est un mécanisme d'arrachement de germes en surface des cristaux et la nucléation secondaire de contact qui résulte de la libération de particules de tailles microscopiques suite à des chocs lorsque la suspension est dense.

Dans les parties suivantes nous ne traiterons que les cas de la nucléation primaire homogène et hétérogène.

II-1-1. Notion de sursaturation

L'équation de Kelvin définit dans le cas général la pression de vapeur saturante à la surface d'une goutte liquide dans un environnement gazeux :

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 \cdot \gamma_{g,l} \cdot V}{r \cdot k \cdot T} \quad (1)$$

où P et P_0 représentent respectivement la pression de vapeur saturante sur une surface courbe et plane, $\gamma_{g,l}$ la tension interfaciale entre liquide et gaz, V le volume du système et r le rayon de la goutte.

Dans le cas d'un cristal dans une solution de concentration C , l'équation de Kelvin fait intervenir la solubilité C^* de la solution :

$$\ln \frac{C}{C^*} = \frac{2 \cdot \gamma_{g,l} \cdot V}{r \cdot k \cdot T} \quad (2)$$

où r représente alors dans ces conditions le rayon du cristal, $\gamma_{g,l}$ est ici la tension interfaciale entre germe et liquide, V est le volume du système cristal + solution.

D'après l'équation de Gibbs-Duhem, à température constante on peut écrire que : $\Delta\mu = V.\Delta P$.

D'autre part, $\Delta P = \frac{2.\gamma_{g,l}}{r}$ (équation de Young-Laplace). On a donc bien $\ln \frac{C}{C^*} = \frac{\Delta\mu}{k.T}$ (1).

La sursaturation est à l'origine du phénomène de nucléation. La sursaturation absolue est définie comme la différence entre la concentration C de la solution avant la nucléation (et qui peut se maintenir tout au long de la cristallisation) et la concentration à saturation C^* , c'est-à-dire la solubilité qui dépend fortement des conditions expérimentales (température, pression, pH, etc). Le degré de sursaturation $\beta = C/C^*$ permet de définir la force motrice de la cristallisation $\Delta\mu$:

$$\Delta\mu = k.T.\ln \beta \quad (3)$$

où $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique d'une molécule entre la phase sursaturée et saturée, k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et T la température du système.

La figure 9 illustre cette notion pour une cristallisation obtenue par refroidissement. Si l'on abaisse progressivement la température de la solution de concentration C_i (initialement stable à la température T_i , au point M) et que l'on franchit la courbe de solubilité, le milieu se retrouve en zone métastable et la solution est sursaturée. Plus on diminue la température et plus la sursaturation augmente (C_i constante et C^* diminue). Lorsque l'on atteint la limite de métastabilité, la nucléation se produit alors spontanément et la concentration en solution chute brutalement.

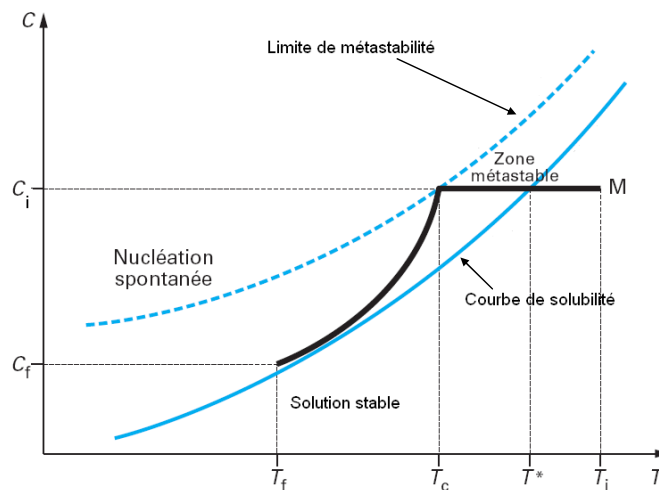


Figure 9 : Évolution de la concentration d'une solution au cours d'une nucléation obtenue par refroidissement.

Le raisonnement est identique pour une solution dont on augmenterait progressivement la concentration à température constante (cette fois-ci C_i varie tandis que C^* reste constante).

II-1-2. Nucléation homogène

En solution, les molécules diffusent au hasard et finissent par se rencontrer d'autant plus facilement que la concentration est élevée. Par additions successives de monomères (qui mettent en jeu des barrières d'attachement décrites dans le paragraphe suivant), des oligomères (dimères, trimères,...) se forment et atteignent une taille pour laquelle le qualificatif de germes cristallins peut être utilisé.

Le processus de formation de germes plus importants met en jeu une certaine enthalpie libre ΔG ou énergie libre de Gibbs. Créer un germe implique de créer un volume et une surface, ce qui met en jeu deux énergies opposées en sens. Si l'on considère, pour simplifier, que le germe qui se forme est une sphère de rayon r , alors la variation d'enthalpie libre du système est donnée par :

$$\Delta G_{\text{hom}} = - \underbrace{\frac{4.\pi.r^3}{3} \rho_n . \Delta\mu}_{\text{terme de volume}} + \underbrace{4.\pi.r^2 . \gamma_{g,l}}_{\text{terme de surface}} \quad (4)$$

avec ρ_n la densité en nombre du cristal formé, $\Delta\mu$ la différence des potentiels chimiques des molécules en solution (solution saturée) et dans le germe (solution sursaturée) et $\gamma_{g,l}$ la tension interfaciale entre le germe et le liquide.

Le premier terme correspondant à l'énergie de volume favorise la formation des germes, le second terme qui représente l'énergie de surface la défavorise. La figure 10 montre la compétition entre ces deux termes. La nucléation est d'autant plus favorisée que la sursaturation est élevée.

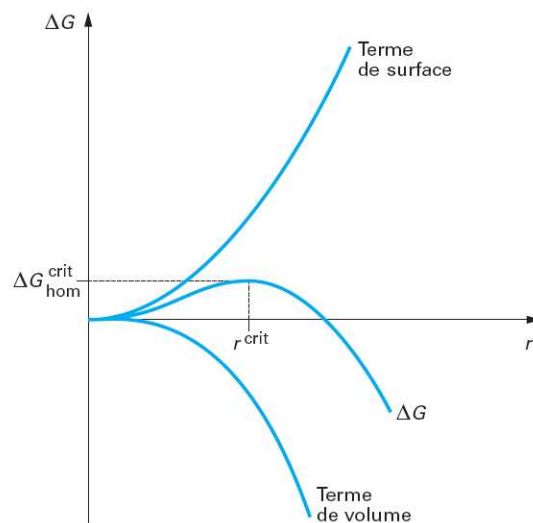


Figure 10 : Enthalpie libre d'activation de nucléation homogène en fonction du rayon du germe.

La taille du germe critique en équilibre métastable, r^{crit} , se déduit de l'expression (4) pour $\frac{\partial \Delta G_{\text{hom}}}{\partial r} = 0$:

$$r^{crit} = \frac{2 \cdot \gamma_{l,g}}{\rho_n \cdot \Delta\mu} \quad (5)$$

On en déduit que pour créer un germe ayant ce rayon critique, la barrière énergétique à franchir est l'enthalpie libre d'activation critique:

$$\Delta G_{hom}^{crit} = \frac{16 \cdot \pi \cdot \gamma_{g,l}^3}{3 \cdot (\rho_n \cdot \Delta\mu)^2} = \frac{1}{3} (4 \cdot \pi \cdot r^{crit 2} \cdot \gamma_{g,l}) \quad (6)$$

Elle est égale au tiers de l'énergie à fournir pour créer la surface du germe.

Le germe critique est en équilibre instable. Si on lui ajoute une molécule, il croît spontanément, mais si on lui retire une molécule, il se dissout spontanément, puisque dans les deux cas il y a diminution de l'enthalpie libre du système (figure 10).

La vitesse à laquelle apparaissent les germes, également appelée fréquence ou taux de nucléation, est le nombre de germes formés par unité de temps et de volume de solution. Cette fréquence J_{hom} ([nb]. m⁻³. s⁻¹) s'écrit dans le cas de la nucléation primaire homogène sous la forme du produit d'un facteur exponentiel et d'un facteur préexponentiel :

$$J_{hom} = A_{hom} \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^{crit}}{k \cdot T}\right) \quad (7)$$

avec k la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹), T la température et A_{hom} le coefficient cinétique exprimé en [nb].m⁻³.s⁻¹.

Cette expression est donnée dans le cadre du modèle classique de la nucléation.

Le facteur exponentiel représente la probabilité que l'évènement « création du germe de nucléation » survienne. Cette dernière dépend de la barrière d'activation du procédé de nucléation mais également de la température à laquelle se trouve le système. Le produit $k \cdot T$ représente l'énergie d'agitation thermique. Plus elle est élevée plus on favorise les collisions entre molécules et plus J_{hom} est importante.

Le facteur préexponentiel, A_{hom} , est le produit de trois termes : $A_{hom} = \rho \cdot Z \cdot j$, avec ρ la densité en nombre des molécules dans la solution, j la vitesse d'attachement des molécules à

la surface du cristal et Z est le facteur de Zeldovich⁷⁰. La vitesse d'attachement est limitée par un phénomène de diffusion des molécules à la surface du cristal. Si le germe de nucléation critique est assimilé à une sphère de rayon r^{crit} , son expression est donnée par : $j \approx \rho \cdot D \cdot r^{crit}$ où D est la constante de diffusion des molécules. Enfin le facteur de Zeldovich qui représente la probabilité de croissance du germe critique (ΔG_{hom}^{crit}) s'exprime en fonction du nombre de molécules en excès dans le noyau critique n^* : $Z = \frac{1}{(n^*)^{2/3}}$.

Le mécanisme de nucléation primaire homogène décrit ici est toutefois peu fréquent. Le plus souvent, il est impossible d'éliminer tout solide étranger au soluté (poussières, résidus de noir de carbone, de catalyseur, etc.) Nous sommes le plus souvent confrontés à un mécanisme de nucléation primaire de type hétérogène.

II-1-3. Nucléation hétérogène

Lorsque le germe se forme sur un substrat, comme par exemple des impuretés en solution, trois énergies interfaciales entre germe et liquide $\gamma_{g,l}$, entre substrat et liquide $\gamma_{s,l}$ et entre substrat et germe $\gamma_{s,g}$ sont mises en jeu (figure 10) : Ces énergies interfaciales sont reliées, à l'équilibre mécanique, par la relation de Young et Dupré :

$$\gamma_{s,l} = \gamma_{g,s} + \gamma_{g,l} \cdot \cos \alpha \quad (8)$$

avec α l'angle de contact du germe avec le substrat (figure 11).

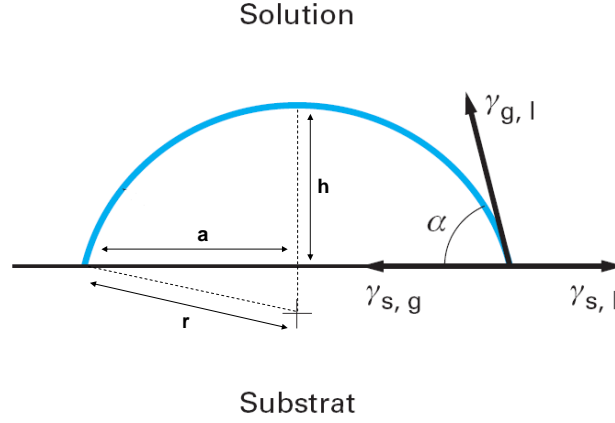


Figure 11 : Aires et énergies libres interfaciales mises en jeu dans le cas de la germination hétérogène d'un germe réalisant un angle de contact α avec le substrat.

Si l'on considère un germe de géométrie sphérique, le volume et la surface de la gouttelette déposée sur le substrat sont donnés en fonction des paramètres a et h (figure 11) :

$V = \frac{\pi.h.(3a^2 + h^2)}{6}$ et $A = \pi.(a^2 + h^2)$. On peut alors exprimer V et A en fonction de l'angle de contact α et du rayon⁷¹ r puisque $a = r.\sin \alpha$ et $h = r.(1 - \cos \alpha)$:

$$V = \frac{\pi.r^3}{3} [1 - \cos \alpha]^2 [2 + \cos \alpha] \quad (9)$$

$$A = 2.\pi.r^2 [1 - \cos \alpha] \quad (10)$$

et la variation d'enthalpie libre du système correspond comme pour la nucléation homogène (équation (4)) à un terme de surface et un terme de volume. Elle est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{\text{hét.}} = \underbrace{-\frac{\pi.r^3}{3} [1 - \cos \alpha]^2 [2 + \cos \alpha] \rho_n . \Delta \mu}_{\text{Volume}} + \underbrace{2.\pi.r^2 [1 - \cos \alpha] \gamma_{l,g} + \pi.r^2 [1 - \cos^2 \alpha] [\gamma_{s,l} - \gamma_{s,g}]}_{\text{Surface}} \quad (11)$$

Le troisième terme de l'équation correspond à l'énergie que coûte le recouvrement de la surface du substrat par le germe. Au voisinage du rayon critique de nucléation, r^{crit} , les tensions interfaciales obéissent à l'équation de Young-Dupré (5) et l'enthalpie libre s'écrit alors :

$$\Delta G_{hét.} = -\frac{\pi.r^3}{3}[1 - \cos \alpha]^2[2 + \cos \alpha]\rho_n.\Delta\mu + \pi.r^2[1 - \cos \alpha]^2.[2 + \cos \alpha]\gamma_{l,g} \quad (12)$$

Pour $\frac{\partial \Delta G_{hét.}}{\partial r} = 0$, on montre que le rayon de courbure du germe critique r^{crit} est le même que celui donné par l'équation (2) pour la nucléation homogène. La barrière énergétique à franchir est l'enthalpie libre d'activation critique de nucléation hétérogène qui est une fonction de l'angle de contact α . Sa valeur pour r^{crit} est :

$$\Delta G_{hét}^{crit} = f.\Delta G_{hom}^{crit} \quad \text{avec } f = \left[\frac{1}{2} - \frac{3}{4}\cos \alpha + \frac{1}{4}\cos^3 \alpha \right] \quad (13)$$

Le facteur f étant au maximum égal à 1, $\Delta G_{hét}^{crit}$ est donc dans la plupart des cas inférieur à l'enthalpie libre critique de nucléation homogène ΔG_{hom}^{crit} .

- Si $\alpha = 180^\circ$, germe et substrat n'ont aucune affinité et $\Delta G_{hét}^{crit} = \Delta G_{hom}^{crit}$. On est alors dans le cas d'un système non mouillant.
- Si $\alpha = 90^\circ$, alors $\Delta G_{hét}^{crit}$ ne vaut plus que $\Delta G_{hom}^{crit}/2$.
- Enfin, si $\alpha \rightarrow 0$, alors $\Delta G_{hét}^{crit} \rightarrow 0$; le système est parfaitement mouillant.

La nucléation primaire hétérogène se fera donc plus facilement que la nucléation primaire homogène et ce d'autant plus que le germe présentera plus d'affinité avec le substrat (α décroissant). La barrière énergétique à franchir pour la création des germes sur substrat est alors plus faible.

Comme pour le processus de nucléation primaire homogène la fréquence de nucléation primaire hétérogène $J_{hét}$ ([nb]. $m^{-3} \cdot s^{-1}$) est donnée par :

$$J_{hét} = A_{hét} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{hét}^{crit}}{k.T}\right) \quad (14)$$

II-2. Croissance limitée : diffusion et attachement

Nous nous intéressons dans cette deuxième partie à la phase de croissance des germes apparus au cours de la nucléation. Cette seconde étape qui consiste à incorporer les molécules en solution aux germes cristallins déjà existants ne se produit jamais à vitesse infinie. La cinétique de croissance peut-être limitée par deux phénomènes principaux :

- le temps de diffusion des molécules en solution pour venir au voisinage du germe cristallin ;
- la cinétique d'attachement des molécules en solution qui arrivent à la surface du cristal.

Ces deux phénomènes qui limitent la vitesse de croissance du cristal sont décrits dans le paragraphe suivant.

II-2-1. Diffusion des molécules en solution

De façon générale, la diffusion brownienne d'une particule en solution peut-être décrite par la première loi de Fick qui donne le flux de particules F par unité de surface en fonction du gradient de concentration (ici à une dimension) :

$$F(x) = D \cdot \frac{\partial C(x)}{\partial x} \quad (15)$$

où $C(x,t)$ représente la concentration des molécules en solution et D le coefficient de diffusion des particules. Cependant cette équation n'est valable que dans le cas où le gradient de concentration est constant avec le temps.

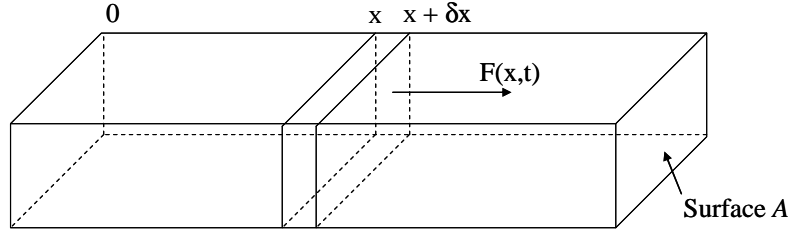


Figure 12 : Illustration de la deuxième loi de Fick.

Si la concentration varie avec le temps, la quantité de matière accumulée pendant un temps δt entre x et $(x + \delta x)$ à travers une surface A (figure 12) est donnée par : $A \cdot \delta x \cdot \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right] \cdot \delta t$ et est égale à la différence entre le flux entrant $[A \cdot F(x,t) \cdot \delta t]$ et le flux sortant $[A \cdot F(x + \delta x, t) \cdot \delta t]$. D'où, par unité de surface :

$$\begin{aligned}
 A \cdot \delta x \cdot \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right] \cdot \delta t &= A \cdot F(x,t) \cdot \delta t - A \cdot F(x + \delta x, t) \cdot \delta t \\
 \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right] &= \frac{1}{\delta x} \left[-D \cdot \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_x + D \cdot \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_{x+\delta x} \right] \\
 \left[\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} \right] &= \frac{D}{\delta x} \left[- \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_x + \left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \right)_x + \delta x \cdot \left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \right) \right] \\
 \frac{\partial C(x,t)}{\partial t} &= D \cdot \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \tag{16}
 \end{aligned}$$

Cette équation représente la deuxième loi de Fick utilisée pour décrire la diffusion brownienne de particules en solution lorsque la concentration dépend du temps.

Le coefficient de diffusion D dépend d'après la relation de Stokes Einstein du rayon r de particules sphériques qui diffusent ainsi que de la viscosité η et de la température T en solution :

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \quad (17)$$

où k_B est la constante de Boltzmann ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$).

On sait que la probabilité pour qu'une particule arrive à un point $+x$ de l'origine après un temps t de « marche » aléatoire est : $P(x,t) = \left(\frac{\tau}{2\pi \cdot l^2 \cdot t} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau \cdot x^2}{2 \cdot l^2 \cdot t} \right)$. La solution de la deuxième loi de Fick s'exprime en fonction de cette probabilité. Elle est donnée par la fonction suivante⁷² :

$$C(x,t) = C_0 \cdot \left(\frac{\tau}{2\pi \cdot L^2 \cdot t} \right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau \cdot x^2}{2 \cdot L^2 \cdot t} \right) \quad (18)$$

où C_0 est la concentration au point initial, τ le temps de diffusion pour une longueur donnée L (ici la distance entre la molécule et la surface du cristal). Rappelons que cette expression est donnée dans le cas simple d'un déplacement au hasard monodimensionnel. Pour un déplacement tridimensionnel, l'expression se complique. On trouve en remplaçant dans l'équation (19) $C(x,t)$ par son expression donnée par l'équation (21) que le temps de diffusion τ d'une molécule située à une distance L de la surface du cristal vers le cristal est donné par $\tau = \frac{L^2}{2 \cdot D}$ (dans l'hypothèse d'une marche aléatoire à une dimension). Si le temps de diffusion est faible devant la vitesse de croissance du cristal, cette dernière n'est pas ou peu affectée par la diffusion des molécules. En revanche si le temps de diffusion des molécules vers le cristal devient important (lorsque la viscosité de la solution est importante ou que la température est basse par exemple), la vitesse de croissance du cristal devient alors fortement limitée par ce phénomène de diffusion. On parle de régime « diffusionnel ».

II-2-2. Attachement des molécules

Lorsque la croissance du cristal est limitée par l'attachement des molécules à la surface du cristal, on parle de régime d'intégration « chimique ».

Sauf cas exceptionnel, le cristal est toujours limité par des faces planes F, les faces rugueuses en escaliers S ou en crans K (figure 4) disparaissant très rapidement. L'énergie à fournir pour attacher des particules sur de telles surfaces est en effet inférieure à celle que nécessite l'attachement sur des surfaces planes. On ne considère donc ici que les théories développées pour les faces planes, qui poussent par extension latérale de couches, soit par un mécanisme de croissance par germination bidimensionnelle (face Fa ; figure 13), soit par un mécanisme de croissance par dislocation avec développement d'une spirale de croissance (face Fb ; figure 13). Le premier cas concerne les cristaux parfaits et possède une enthalpie libre d'attachement importante. Le second qui est beaucoup plus courant, concerne celui des cristaux qui présentent des dislocations et possède une barrière d'activation d'attachement plus faible.

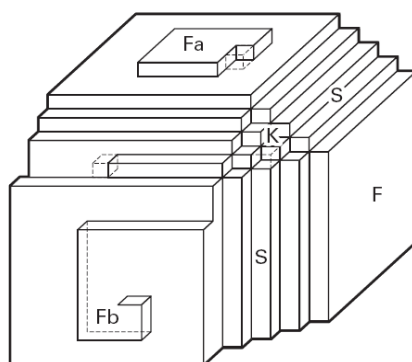


Figure 13 : représentation schématique d'un cristal exhibant des faces planes (F), en escaliers (S) ou en crans (K)

I-2-2-1. Croissance par germination bidimensionnelle

Lorsque les faces du cristal sont parfaitement plates, les molécules en solution ne trouvent aucun site préférentiel pour se fixer. Après avoir migré par diffusion superficielle, plusieurs d'entre elles se rencontrent et coalescent pour former un germe bidimensionnel. L'enthalpie libre de formation de ce germe 2D s'exprime de la même manière que l'enthalpie libre de formation du germe de nucléation (2) à la différence que l'expression de l'enthalpie du germe 2D possède un terme de surface et un terme de longueur. Comme dans le cas de la nucléation, la germination 2D est d'autant plus facilitée que la sursaturation est importante.

La vitesse de croissance d'une face par ce type de mécanisme dépend de la fréquence à laquelle les germes 2D sont formés. Si la germination est mononucléaire, la vitesse d'étalement des germes est importante et l'on peut supposer que chaque germe recouvre entièrement la surface avant qu'un autre n'apparaisse. La vitesse de croissance est alors directement proportionnelle à la fréquence de germination. Dans le cas où la germination est polynucléaire, plusieurs germes apparaissent simultanément sur la surface et la vitesse de croissance est donnée par des expressions plus complexes.

II-2-2-2. Croissance par spirale

C'est le mécanisme de croissance le plus courant puisque la plupart des cristaux ne sont le plus souvent pas exempts de défauts comme par exemple des dislocations.

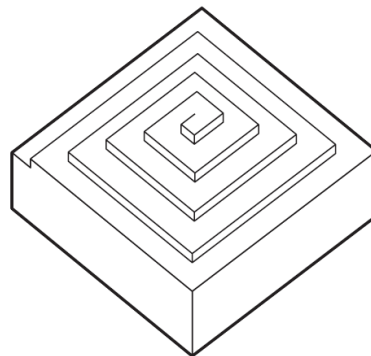


Figure 14 : mécanisme de croissance par spirale à partir d'une dislocation dans le cristal.

La vitesse de croissance des « marches » de la spirale (figure 14) dépend des processus mis en jeu (diffusions volumique et superficielle, désolvatation, absorption, etc). Si on considère que c'est la diffusion superficielle des molécules qui limite la croissance alors la vitesse sera contrôlée par la sursaturation.

Lorsque les enthalpies libres d'activation de ces différents mécanismes de croissance sont trop importantes, l'attachement des molécules devient limitant pour la croissance du cristal et le soluté s'accumule à la surface du cristal. La vitesse de croissance du cristal est alors limitée par la vitesse d'attachement des molécules à sa surface.

Dans l'hypothèse où l'attachement et la diffusion des molécules n'influencent pas la vitesse de croissance du cristal, celle-ci reste malgré tout limitée par l'affinité des molécules avec le solvant. Classiquement, le taux de croissance du cristal en solution dépend alors de la probabilité de trouver une molécule proche de la surface du cristal dans un volume a^3 (a représentant la taille de la molécule). Celle-ci dépend de la concentration de la solution et vaut $a^3 \cdot C$. Si l'on suppose que la molécule doit franchir une barrière énergétique $E_{désolv.}$ (énergie de désolvatation nécessaire à la molécule pour « quitter » le solvant) on montre que la vitesse de croissance du cristal peut s'écrire⁷³ :

$$J_+ = a \cdot \nu \cdot a^3 \cdot C \cdot \exp\left(-\frac{E_{désolv.}}{k.T}\right) \quad (19)$$

où C est la concentration de la solution et ν est la fréquence de vibration de la molécule.

La littérature⁷⁴ fournit des valeurs de $E_{désolv.}$ comprises entre 40 et 100 kJ.mol⁻¹.

Mais il faut également prendre en compte la dissolution possible du cristal. Pour une concentration proche de la solubilité : $C = C^*$, on a : $J_+ = J_-$ avec J_- , la vitesse de dissolution du cristal. On peut donc écrire que la vitesse réelle de croissance du cristal est :

$$J_{croiss.} = J_+ - J_- = \nu \cdot a^4 \cdot \exp\left(-\frac{E_{désolv.}}{k.T}\right) \cdot (C - C^*) \quad (20)$$

or $\Delta\mu = k.T \cdot \ln \frac{C}{C^*}$ (1), d'où $C = C^* \cdot \exp\left(\frac{\Delta\mu}{k.T}\right) \approx C^* \cdot \left(1 + \frac{\Delta\mu}{k.T}\right)$, pour $\Delta\mu$ faible. Pour de faibles sursaturations on peut donc écrire :

$$J_{croiss.} = \nu \cdot a^4 \cdot C^* \cdot \frac{\Delta\mu}{k.T} \cdot \exp\left(-\frac{E_{désolv.}}{k.T}\right) \quad (21)$$

II-3. Évolution de la suspension : phénomènes d'agrégation et mûrissement.

Dans le modèle classique de cristallisation, on considère la croissance comme un processus simple d'amplification au cours duquel des nuclei stables grossissent (figure 15-a) sans induire de changements structuraux dans le volume ou à la surface du cristal. La croissance de monocristaux peut également avoir lieu suivant un processus d'assemblage mésoscopique, par agrégation d'entités nanocristallines formées préalablement par nucléation-croissance (figure 15-b). Ce procédé se produit par coalescence de nanoparticules primaires en agrégats colloïdaux, souvent de taille uniforme, puis par réarrangement structural interne⁷⁵.

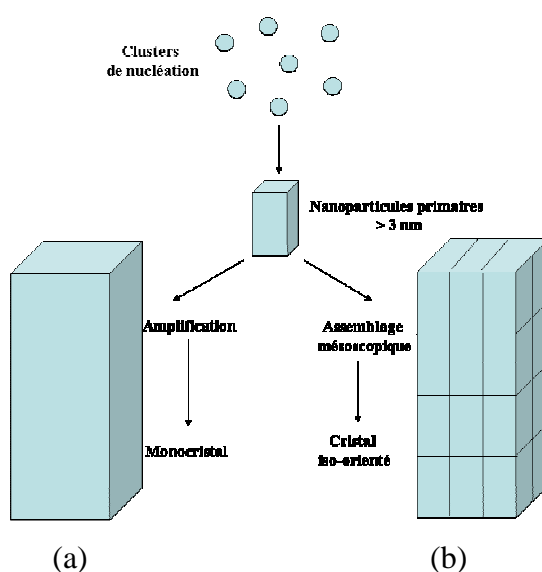


Figure 15 : différents mécanismes de croissance des monocristaux

La cristallisation mettant en jeu l'agrégation est très fréquente pour les solides tels que les oxydes métalliques⁷⁶ qui contiennent des ions métalliques pouvant facilement polymériser pour former des clusters en solution aqueuse. Les nanoparticules résultantes possèdent des charges de surface très sensibles aux variations de pH et aux forces ioniques. La neutralisation des espèces de surface par transformation des centres hydroxy (-OH) en ponts oxo (-O-) libère des protons ce qui réduit la charge de surface des nanoparticules dispersées à des valeurs proches du point isoélectrique induisant une agrégation colloïdale, qui sous conditions appropriées peut se produire en concurrence avec la cristallisation.

La croissance contrôlée d'un monocristal continu à partir de nanocristaux agrégés nécessite que les particules primaires s'alignent et s'interconnectent le long d'un axe cristallographique commun. Des études ont montré que des chaînes de particules de TiO₂

alignées cristallographiquement sont produites sous conditions hydrothermales proches des conditions de floculation et du point isoélectrique par attachement orienté de nanocristaux préformés⁷⁷.

Un phénomène de mûrissement dit mûrissement isotherme d'Ostwald peut également affecter les cristaux de Van der Waals initialement formés. Il représente une des causes majeures de l'évolution dans le temps de la distribution en taille d'une population de particules solides dans un milieu liquide. Il a été décrit pour la première fois en 1901 par le chimiste allemand Wilhelm Ostwald qui a observé l'augmentation de taille progressive des gros grains d'un mélange diphasique au détriment des petits au cours du temps. Il est défini ci-dessous au travers de l'évolution de la sursaturation au cours de la cristallisation (figure 15).

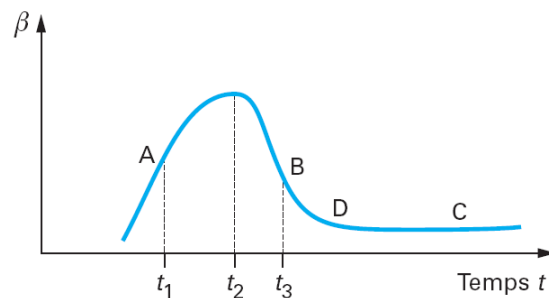


Figure 16 : évolution de la sursaturation au cours de la cristallisation

Nous avons déjà vu que la cristallisation débute lorsque la sursaturation atteint un niveau suffisant (au point A). Si la nucléation n'est pas trop importante, la sursaturation peut encore augmenter un peu, passer par un maximum puis chuter rapidement. La nucléation se poursuit jusqu'en B alors que la croissance qui commence immédiatement après le début de la nucléation va se poursuivre jusqu'en C. Le mûrissement isotherme d'Ostwald peut débiter en C et se prolonger bien au-delà de la phase de croissance. Lorsque celle-ci touche à sa fin, la concentration de la solution est revenue à la valeur de la solubilité C^* et on se trouve en présence en solution de nombreux cristaux formés à des moments différents et donc avec des tailles différentes. La valeur de la solubilité C^* correspond alors à un équilibre entre la solution et les grands cristaux. Les petits cristaux sont dans ce cas défavorisés et condamnés à se dissoudre. Le soluté est ensuite récupéré par les gros cristaux qui vont continuer à croître.

CONCLUSION

Ce chapitre nous a permis dans une première partie de présenter les polysilsesquioxanes élaborés par voie sol gel étudiés dans cette thèse. Ils représentent une famille des silices hybrides organiques-inorganiques constitués, pour les précurseurs, d'une sous-structure organique liée de façon covalente à une structure inorganique constituée de triéthoxysilanes. Ces polysilsesquioxanes sont obtenus par auto-assemblage des molécules de précurseurs en solution. Le rôle clef de la compétition des interactions non covalentes et covalentes au cours de la structuration est la clef de la maîtrise de la nanostructuration des composés en solution. Nous exposons ensuite dans ce chapitre les notions fondamentales théoriques de nucléation croissance classiques en solution qui seront utilisées de façon extensive au chapitre 3 pour comprendre les mécanismes de structuration de ces composés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- ¹ Ebelmen J. J., *Ann.*, **1846**, 57, 331.
- ² a) Geffcken W., Berger E., *German Patent*, **1939**, 736, 411; b) Schroeder H., *Phys Thin Film*, **1969**, 5, 87-141.
- ³ Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press : Boston, MA, **1990**.
- ⁴ A. Vergnès, *Étude structurale et propriétés d'auto-organisation dans des gels hybrides organique-inorganique à base de silicium*, **2002**, thèse de doctorat.
- ⁵ Sanchez C., Ribot F., *New. J. Chem.*, **1994**, 18, 1007-1047.
- ⁶ a) Avnir D., Levy D., Reisfield R., *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 5956; b) Mackenzie J. D., Ulrich D. R., *Sol-Gel Optics I*, Ed., Proc. SPIE 1328, SPIE, Washington, D.C., **1990**; c) Mackenzie J. D., Ulrich D. R., *Sol-Gel Optics II*, Ed., Proc. SPIE 1758, SPIE, Washington, D.C., **1992**; d) Dunn B., Zink J.I., *J. Mater. Chem.*, **1991**, 1(6), 903.
- ⁷ Kramer S.J., Colby M.W., Mackenzie J.D., Mattes B.R., Kaner R.B. in *Chemical Processing of Advanced Materials*, Hench L.L., West J.K., Eds., Wiley, New York, **1992**, p.737.
- ⁸ a) Braun S., Rappoport S., Zusman R., Avnir D., Ottolenghi M., *Mater. Lett.*, **1990**, 10, 1; b) Ellerby L.M., Nishida C.R., Nishida F., Yamanaka S.A., Dunn B., Valentine J.S., Zink J.I., *Science*, **1992**, 255, 1113; c) Yamanaka S.A., Nishida F., Ellerby L.M., Nishida C.R., Dunn B., Valentine J.S., Zink J.I., *Chem. Mater.*, **1992**, 4(3), 495; d) Audebert P., Demaille C., Sanchez C., *Mater. Chem.*, **1993**, 5, 911.
- ⁹ a) Wilkes G.L., Orler B., Huang H.H., *Polymer Prep.*, **1985**, 26(2), 300; b) Sur G.S., Mark J.E., *Europ. Polym. J.*, **1985**, 21(12), 1051; c) Morikawa A., Iyoku Y., Kakimoto M., Imai Y., *J. Mater. Chem.*, **1992**, 2(7), 679.
- ¹⁰ a) Schmidt H., Seiferling B., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1986**, 73, 739; b) Wang B., Wilkes G.L., Smith C.D., McGrath J.E., *Polym. Commun.*, **1991**, 32, 400.
- ¹¹ a) Judeinstein P., Livage J., Zarudiansky J.A., Rose R., *Solid State Ionics*, **1988**, 28-30, 1722; b) Nabavi M., Doeuff S., Sanchez C., Livage J., *Mater. Sci. Eng.*, **1989**, B3, 203.
- ¹² Scriven L.E. in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds, Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., **1988**), pp. 717-729.
- ¹³ Bornside D.E., Macosko C.W., Scriven L.E., *J. Imaging Tech.*, 13, **1987**, 122-129.

-
- ¹⁴ Geffcken W., Berger E., Deutsches Reichspatent 736411, **1939**, May 6, assigned to Jeaner Glaswerke Schott and Gen., Jena.
- ¹⁵ Dislich H., Hussmann E., *Thin Solid Films*, **1981**, 77,129.
- ¹⁶ Livage J. in *Transformation of Organometallics into Common and Exotic Materials : Design and Activation*, NATO ASI Series E, no. 141, ed. R.M. Laine (Martinus Nijhoff, Dordrecht , **1988**), pp. 250-255.
- ¹⁷ Pantano C.G., Brow R.K., Carman L.A. in *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, ed. L.C. Klein (Noyes, Park Ridge, N.J., **1988**), p.110.
- ¹⁸ Matijevic E., *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 22-29.
- ¹⁹ Bunker B.C., Peden C.H.F., Tallant D.R., Martinez S.L., Turner G.L. in *Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds, Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., **1988**), p.105.
- ²⁰ Supryniewicz A., Buszewski B., Lodkowski R., Dawidowicz A.L., *J. Chromatogr.*, **1988**, 446, 347-357.
- ²¹ Matijevic E., *Acc. Chem. Res.*, **1981**, 14, 22-29.
- ²² Bauer R., European Patent App. 85106752.0, 0168606 A2, May 31, **1985**.
- ²³ *Better Ceramics Through Chemistry III*, Eds, Brinker C.J., Clark D.E., Ulrich D.R. (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, Pa., **1988**), p.373; 385; 831.
- ²⁴ Vance E.R., *J. Mater. Sci.*, **1986**, 21, 1413-1416.
- ²⁵ Avnir D., Klein L.C., Levy D., Schubert U., and Wojcik A.B., in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* ed., Z. Rappoport and Y. Apeloig ; John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **1998**, vol. 2, p. 2317.
- ²⁶ a) Brusatin G., Abbotto A., Beverina L., Pagani G.A., Casalboni M., Sarcinelli F., Innocenzi P., *Adv . Funct. Mater.*, **2004**, 12, 1160-1166. b) Lebeau B., Sanchez C., *Current Opinion in Solid State & Materials Science.*, **1999**, 1, 11-23.
- ²⁷ a) Nassif N., Roux C., Coradin T., Rager M.-N., Bouvet O.M.M., Livage J., *J. Mater. Chem.*, **2003**, 13, 203-208. b) Nassif N., Roux C., Coradin T., Bouvet O.M.M., Livage J., *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 2264-2268.
- ²⁸ Chen, Z.; Samuelson, L. A. ; Akkar, J.; Kaplan, D. L.; Gao, H.; Kumar, J.; Marx, K. A.; Tripathy, S. K.; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 1779-1783. b) Tian, D.; Dubois, P.; Grandfield, C.; Jérôme, R.; Viville, P.; Lazzaroni, R.; Brédas, J. L. ; Leprince, P. *Chem. Mater.* **1997**, 9, 871-874. c) Li, Y.; Yip, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 12756-12757.

-
- ²⁹ Pope E.J.A. in *Sol-Gel Optics II*, Mackenzie J.D., ed., Proc. SPIE 1758, SPIE Washington, D.C., **1992**, p.360.
- ³⁰ Hench L.L. et al in *Sol-Gel Optics I*, Mackenzie J.D., Ulrich D.R., eds., Proc. SPIE 1328, SPIE Washington, D.C., **1990**, p.230; 94.
- ³¹ a) Hoebbel D., Pitsch I., Heidemann D., Jancke H., Hiller W., *Z. Anorg. All. Chem.*, **1990**, 583, 133; b) Hoebbel D., Pitsch I., Heidemann D., *Z. Anorg. All. Chem.*, **1991**, 592, 207; c) Ribot F., Banse F., Sanchez C., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1992**, 271, 45; d) Bonhomme C, Henry M., Livage J., *J. Non-Cryst. Solids*, **1993**, 159, 22 ; e) Judenstein P., *Chem. Mater.*, **1991**, 3, 4.
- ³² a) Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W., *Chem. Mater.*, **1989**, 1, 512; b) Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700-6710.
- ³³ a) Corriu R.J.P., Moreau J.J.E., Thépot, P., Wong Chi Man M., *Chem. Mater.*, **1992**, 4, 1217-1224. b) Corriu R.J.P., Leclercq D., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1420-1436. c) Corriu R.J.P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1376-1398. d) Boury B., Corriu R.J.P., *Chem. Commun.*, **2002**, 795-802.
- ³⁴ a) Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 6700-6710. b) Loy D.A., Shea K.J., *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1431-1442. c) Shea K.J., Loy D.A., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, 707-716.
- ³⁵ a) Moreau J.J.E., Wong Chi Man M., *Coord. Rev.*, **1998**, 178-180, 1073-1084. b) Gomez-Romero P., Sanchez, C., *Functional Hybrid Materials*, Eds. Wiley-VCH, **2004**.
- ³⁶ a) Oviatt Jr. H.W., Shea K.J., Kalluri S., Shi Y., Steier W. H., Dalton L. R., *Chem. Mater.* **1995**, 3, 493-498. b) Lebeau B., Brasselet S., Zyss. J., Sanchez C., *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1012-1020.
- ³⁷ Corriu R. J. P., Moreau J. J. E., Thépot P., Wong Chi Man M., Chorro C., Lère-Porte J.-P., Sauvajol J.-L., *Chem. Mater.*, **1994**, 5, 640-649.
- ³⁸ Shea K.J., Loy D.A., *Chem. Mater.*, **2001**, 19, 3306-3319.
- ³⁹ a) Adima A., Moreau J.J.E., Wong Chi Man M., *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2331-2333. b) Adima A., Moreau J.J.E., Wong Chi Man M., *Chirality*, **2000**, 12, 411-420; c) Brethon A., Moreau J.J.E., Wong Chi Man M., *Tetrahedron Asymmetry.*, **2004**, 15, 495-502, d) Elias X., Pleixats R., Wong Chi Man M., Moreau J.J.E. *Adv. Synth. & Catal.*, **2006** 348, 751-762. e) Trilla M., Borja G., Pleixats R., Wong Chi Man M., Bied C., Moreau J.J.E. *Adv. Synth. & Catal.*, **2008**, 350, 2566-2574. f) Benyahya S., Monnier F., Taillefer M., Wong Chi Man M. , Bied C., Ouazzani F. *Adv. Synth. & Catal.* **2008**, 350, 2205-2208

-
- ⁴⁰ Lindner E., Schneller T., Auer F., Mayer H.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2154-2174.
- ⁴¹ a) Broudic J.-C., Conocar O., Moreau J. J. E., Meyer D., Wong Chi Man M., *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2283-2285. b) Bourg S., Broudic J.-C., Conocar O., Moreau J.J.E., Meyer D., Wong Chi Man M., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 491-499. c) Meyer D., Conocar O., Moreau J., Wong Chi Man M., *PCT Int. Appl.*, **1999**, WO9921654; d) Meyer D.J.M, Bourg S., Conocar O., Broudic J.-C., Moreau J. J.E., Wong Chi Man M. *Comptes Rendus Chimie* **2007**, 10, 1001-1009.
- ⁴² Ameduri B., Boutevin B., Moreau J.J.E., Moutaabbid H., Wong Chi Man M., *J. Fluorine Chem.*, **2000**, 104, 185-194.
- ⁴³ a) Chevalier P.M., Corriu R.J.P., Moreau J.J.E., Wong Chi Man M., *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, **1997**, 8, 603-607. b) Chevalier P., Corriu R.J.P., Delord P., Moreau J.J.E., Wong Chi Man M., *New. J. Chem.*, **1998**, 22, 423-433.
- ⁴⁴ a) Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature.*, **1992**, 359, 710-712. b) Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge C. T., Scmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10834-10843.
- ⁴⁵ Clavier G.M., Pozzo J.L., Bouas-Laurent H., Liere C., Roux C., Sanchez C., *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1725-1730.
- ⁴⁶ a) Jung J.H., Onoi Y., Hanabusa K., Shinkai S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5009. b) Jung J.H., Kobayashi H., Van Bommel K.J.C., Shinkai S., Shimizu T., *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 1445-1447. c) Kobayashi S., Hamasaki N., Suzuki M., Kimura M., Shirai H., Hanabusa K., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 6550-6551.
- ⁴⁷ a) Asefa T., MacLachlan M.J., Coombs N., Ozin G.A., *Nature*, **1999**, 402, 867-871. b) Melde B.J., Holland B.T., Blanford C.F., Stein A., *Chem. Mater.*, **1999**, 11, 3302-3308. c) Inagaki S., Shiyu G., Yoshiaki F., Tetsu O., Osamu T., *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9611-9614; e) Wang W., Zhou W., Sayari A., *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 4886-4889.
- ⁴⁸ Goletto V., Bled A.-C., Trimmel G., Wong Chi Man M., Woo H.-G., Durand D., Babonneau F., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **2002**, 726, 123-128.
- ⁴⁹ Inagaki S., Guan S., Ohsuna T., Terasaki O., *Nature*, **2002**, 416 (6878), 304.
- ⁵⁰ a) Boury B., Corriu R.J.P., Le Strat V., Delord P., Nobili M., *Angew. Chem.*, **1999**, 38, 3172-3175; b) Boury B., Corriu R.J.P., Delord P., Le Strat V., *J. Non Cryst. Solid.*, **2000**, 265, 41-50 ; c) Ben, F.; Boury, B.; Corriu, R.J.P.; Le Strat, V., *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 3249; d)

Ben, F.; Boury, B.; Corriu, R.J.P., *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1081-1084; e) Boury B., Corriu R.J.P., *Chem. Commun.*, **2002**, 795-802; f) Lerouge F., Cerveau G., Corriu R. J. P., *New J. Chem.*, **2006**, *30*, 1364-1376.

⁵¹ Boury B., Ben F., Corriu R.J.P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2853-2856.

⁵² Muramatsu H., Corriu R.J.P., *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 854.

⁵³ Cerveau G., Chappellet S., Corriu R.J.P., *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 1905-1909.

⁵⁴ Moreau J.J.E., Vellutini L., Wong Chi Man M., Bied C., Bantignies J-L., Dieudonné P., Sauvajol J-L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7957-7958.

⁵⁵ Moreau J.J.E., Vellutini L., Wong Chi Man M., Bied C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 1509-1510.

⁵⁶ Moreau J.J.E., Vellutini L., Wong Chi Man M., Bied C., *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 1594-1599.

⁵⁷ Moreau J.J.E., Vellutini L., Wong Chi Man M., Bied C., Dieudonné P., Bantignies J-L., Sauvajol J-L., *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 1527-1537.

⁵⁸ Moreau J.J.E., Pichon B.P., Wong Chi Man M., Bied C., Pritzkow H., Bantignies J-L., Dieudonné P., Sauvajol J-L., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 203-206.

⁵⁹ Moreau J.J.E., Pichon B.P., Bied C., Wong Chi Man M., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 3929-3936.

⁶⁰ Moreau J.J.E., Pichon B.P., Arrachart G., Wong Chi Man M., Bied C., *New. J. Chem.*, **2005**, *29*, 653-658.

⁶¹ Cerveau G., Corriu R. J. P., Lerouge F., Bellec N., Lorcy D., Nobili M., *Chem. Commun.*, **2004**, 396.

⁶² Bellec N., Lerouge F., Pichon B. P., Cerveau G., Corriu R. J. P., Lorcy D., *Eur. J. Org. Chem.*, **2005**, 136.

⁶³ Kishida T., Fujita N., Sada K., Shinkai, S., *Langmuir*, **2005**, *21*, 9432.

⁶⁴ Okamoto K., Goto Y., Inagaki S., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4136.

⁶⁵ Romeo H. E., Fanovich M. A., Williams R. J. J., Matejka L., Plestil J., Brus J., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1435.

⁶⁶ a) Parikh A. N., Schivley M. A., Koo E., Seshadri K., Aurentz D., Mueller K., Allara D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 3135; b) Shimojima A., Sugahara Y., Kuroda K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4528; d) Shimojima A., Mochizuki D., Kuroda K., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3603; e) Shimojima A., Umeda N., Kuroda K., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3610; f) Shimojima A., Kuroda K., *Langmuir*, **2002**, *18*, 1144; g) Fujimoto Y., Shimojima A., Kuroda K., *Chem.*

Mater., **2003**, *15*, 4768; h) Menea B., Takahashi M., Innocenzi P., Yoko T., *Chem. Mater.*, **2007**, *19*, 1946; i) Carlos L. D., Bermudez V. D., Amaral V. S., Nunes S. C., Silva N. J. O., Ferreira R. A. S., Rocha J., Santilli C. V., Ostrovskii D., *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 341.

⁶⁷ a) Shimojima A., Muchizuki D., Kuroda K., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3603; b) Shimojima A., Umeda N., Kuroda K., *Chem. Mater.*, **2001**, *13*, 3610; c) Shimojima A., Kuroda K., *Langmuir*, **2002**, *18*, 1144; d) Fujimoto Y., Shimojima A., Kuroda K., *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4768.

⁶⁸ Moreau, J.J.E.; Vellutini, L.; Bied, C.; Wong Chi Man, M., *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, **2004**, *32*, 63-67.

⁶⁹ a) Kaschiev D., *Nucleation : Basic theory with applications.*, **2001**, Butterworth-Heinemann, Oxford; b) Mersmann A., *Crystallization Technology Handbook.*, **2001**, 2nd edition, Marcel Dekker, New York; c) Mullin J.W.; *Crystallization.*, **2001**, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.

⁷⁰ Wegener P. P., *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 2479.

⁷¹ Hunter R. J., *Foundations of Colloid Science*, **2002**, 2nd edition, Oxford University Press, p107.

⁷² Hunter R. J., *Foundations of Colloid Science*, **2002**, 2nd edition, Oxford University Press, p28-29.

⁷³ Hutter J., University of Western Ontario, Department of Physics and Astronomy,
<http://www.physics.uwo.ca/~hutter/p570/phys570.html>.

⁷⁴ a) Mersmann A., *Crystallization Technology Handbook.*, **2001**, 2nd edition, Marcel Dekker, New York; b) Mullin J.W., *Crystallization.*, **2001**, 4th edition, Butterworth-Heinemann, Oxford.

⁷⁵ Jongen N., Bowen P., Lemaître J., Valmalette J.C., Hofmann H., *J. Colloid Interface Sci.*, **2000**, *226*, 189-198.

⁷⁶ a) Matijevic E., Sheiner P., *J. Colloid Interface Sci.*, **1978**, *63*, 509-524; b) Hsu W.P., Ronnquist L., Matijevic E., *Langmuir*, 1988, *4*, 31-37; c) Lee S.H., Her Y.S., Matijevic E., *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *186*, 193-202.

⁷⁷ Penn R.L., Banfield J.F., *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1999**, *63*, 1549-1557.

Chapitre II

Étude vibrationnelle et structurale d'un système hybride dérivé de l'uréidopyrimidinone

INTRODUCTION

Nous nous intéressons dans ce chapitre à l'étude des propriétés vibrationnelles et structurales d'un système hybride précurseur/matériau, dérivé de l'uréidopyrimidinone dont les propriétés d'auto-assemblage en phase homogène sont étudiées en détail au chapitre 3. La capacité de cette molécule à former des liaisons hydrogènes intermoléculaires en fait un espaceur organique particulièrement intéressant pour la synthèse de silices hybrides auto-organisées. L'uréidopyrimidinone dimérise via quatre liaisons hydrogènes à l'état solide comme en solution et peut exister sous deux formes tautomères différentes que sont la 4[1H]-pyrimidinone et le pyrimidinol¹ (figure 1). Cette organisation en dimères permet de s'affranchir d'interactions par liaisons hydrogènes lors de la mise en place de l'organisation supramoléculaire du matériau hybride obtenu par voie sol-gel.

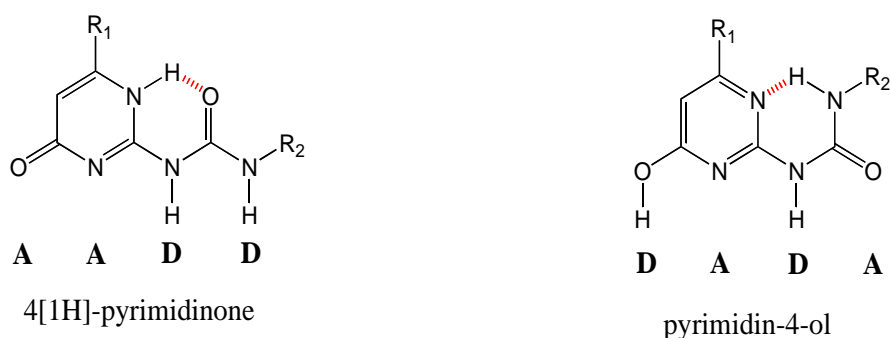


Figure 1 : les deux formes tautomères de l'uréidopyrimidinone² ; dans notre cas $R_1 = \text{CH}_3$ et $R_2 = (\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{OEt})_3$.

Le précurseur monosilylé dérivé de l'uréidopyrimidinone (noté UPY) a fait l'objet d'une étude détaillée dans le cadre de la thèse de Guilhem Arrachart². Après un bref rappel des résultats précédemment obtenus, nous présentons une étude vibrationnelle originale du précurseur. Une attribution détaillée des vibrations intramoléculaires du précurseur est essentielle pour la compréhension des processus d'auto-assemblage envisagés par la suite. Un calcul *ab initio* des phonons actifs en spectroscopie infrarouge de la molécule de précurseur

isolée et en cluster est réalisé. Cette étude théorique permet de quantifier l'influence des interactions intermoléculaires (liaisons hydrogènes) sur les modes internes du précurseur. Un assignement des bandes infrarouges est proposé sur la base de ce calcul et est utilisé ensuite de façon extensive au chapitre 3 lors de l'étude *in situ* des propriétés d'auto-assemblage du matériau par spectroscopie infrarouge.

L'étude structurale du matériau (noté MUPY) est présentée ensuite sur la base de données expérimentales obtenues par diffraction des rayons X.

I. État des lieux sur les propriétés physico-chimiques du système hybride précurseur UPY/Matériau UPY (MUPY).

L'étude du couple UPY/MUPY a été détaillée dans la cadre de la thèse de Guilhem Arrachart². Cette première partie résume les principaux résultats obtenus dans le cadre de ce travail.

I-1. Précurseur : UPY

Le précurseur considéré est un dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone qui peut exister sous deux formes tautomères différentes : la forme cétonique et la forme énolique (figure 1). Des expériences menées en spectroscopie infrarouge et RMN ¹³C à l'état solide et en solution permettent de mettre en évidence la présence préférentielle de la forme tautomère cétonique de la molécule (Figure 2).

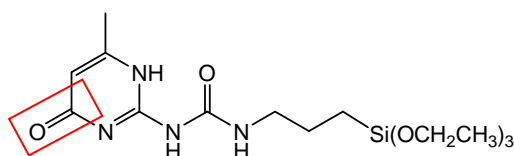


Figure 2 : UPY sous sa forme tautomère cétonique.

En outre, l'étude RMN ¹H à l'état solide et en solution du précurseur monosilylé montre l'existence de dimères formés de deux monomères cétoniques via quatre liaisons hydrogènes (figure 3) aussi bien à l'état solide qu'en solution. Cette organisation intermoléculaire est semblable à celle de la molécule d'uréidopyrimidinone².

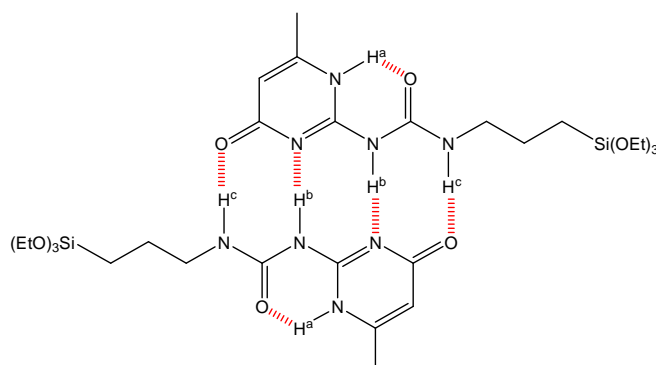


Figure 3 : Organisation du précurseur sous forme de dimère via quatre liaisons hydrogènes.

À l'état solide le composé se trouve sous la forme d'une poudre blanche polycristalline. La structure correspond à un réseau trigonal (paramètres de maille : $a = b = 35,5 \text{ \AA}$ et $c = 7,808 \text{ \AA}$; groupe d'espace R-3). Les dimères (figure 4-a)) s'assemblent par six pour former des rosettes (figure 4-b)) selon le plan (a ; b) qui s'empilent ensuite pour former une phase colonnaire (figure 4-c)).

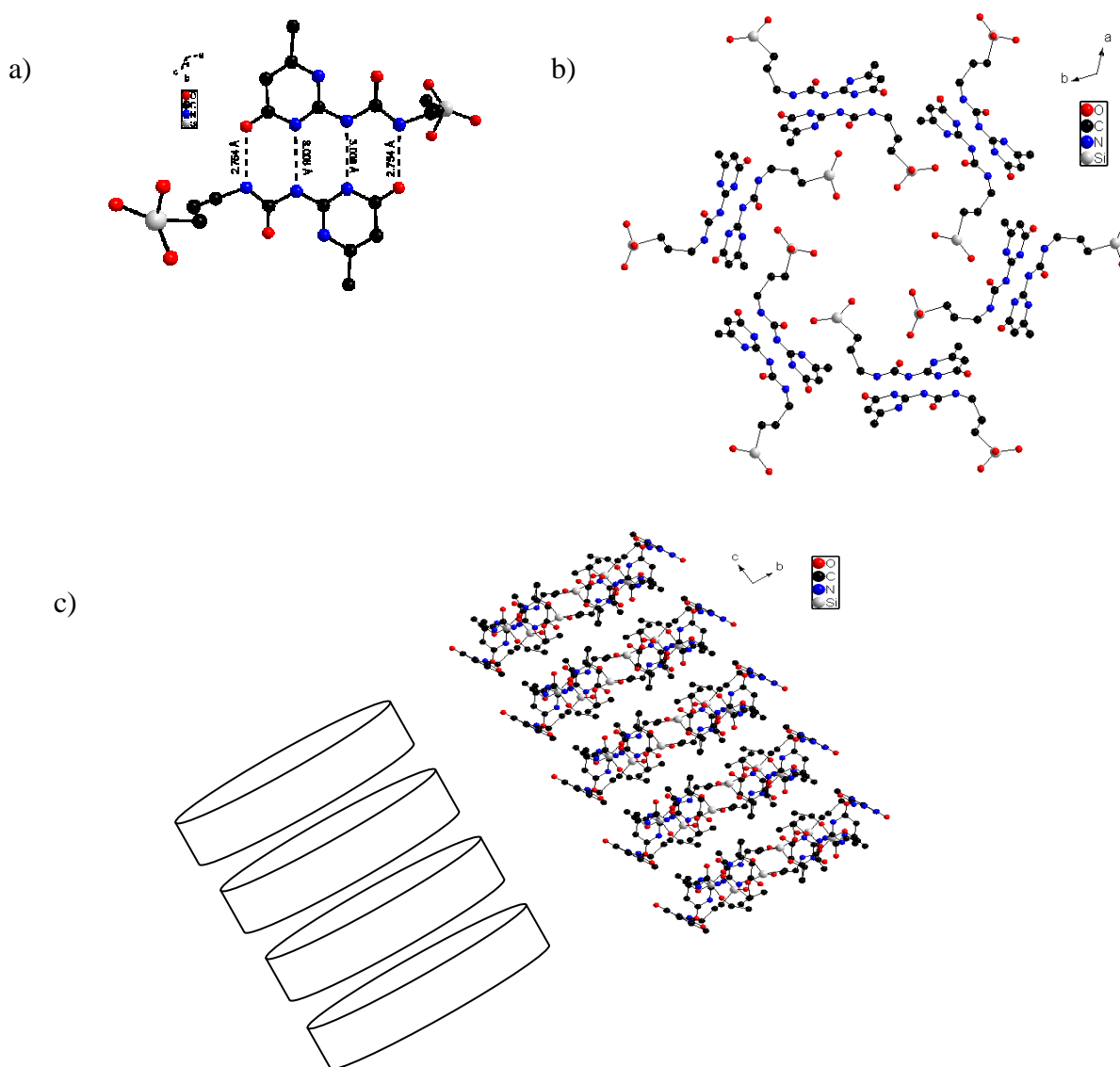


Figure 4 : organisation du précurseur à l'état solide ; a) dimère ; b) rosette ; c) empilement colonnaire.

Cette organisation en phase colonnaire est retrouvée à plus grande échelle comme le montrent les clichés réalisés en microscopie électronique à balayage (figure 5).

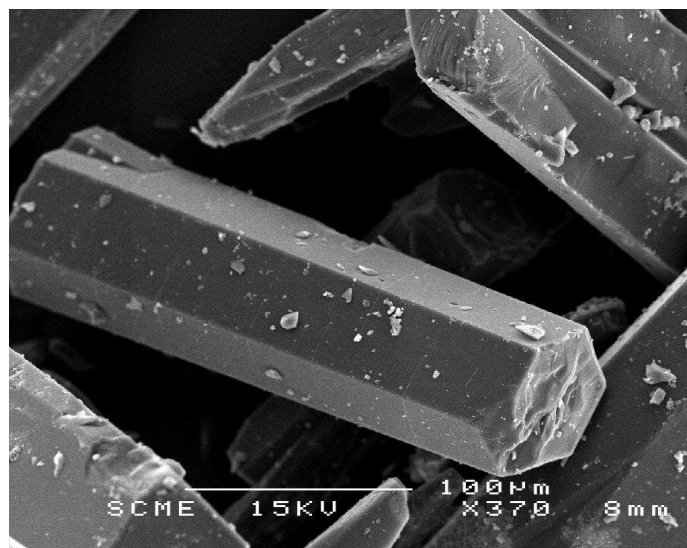


Figure 5 : Cliché MEB du précurseur.

I-2. Matériau : MUPY

La synthèse du matériau hybride est réalisée en solution par voie sol-gel à température ambiante et en milieu acide ($\text{pH} \sim 2$). La réaction est initiée après dissolution totale du précurseur dans du tétrahydrofurane (THF) par ajout d'eau et d'acide chlorhydrique. Les proportions molaires utilisées pour la synthèse sont les suivantes : UPY : 1, H_2O : 180, HCl : 0.1. Le rapport volumique eau/THF est de 1/1. Le passage en solution dans le THF conduit à la destruction de la phase colonnaire et des rosettes. Les dimères sont quant à eux conservés.

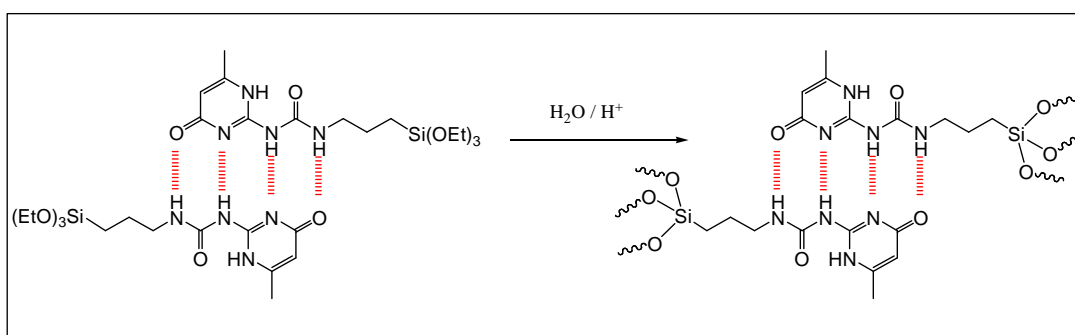


Figure 6 : Synthèse du matériau.

L'hydrolyse-polycondensation du précurseur conduit au matériau en solution. Le composé final est obtenu après élimination du solvant soit par lyophilisation soit par passage à l'étuve. L'influence des phénomènes de séchage fait l'objet d'une étude approfondie dans le chapitre 4.

La RMN²⁹Si à l'état solide permet de déterminer un taux de polycondensation pour le composé de l'ordre de 70%.

Les études réalisées par RMN¹H et spectroscopie infrarouge sur le composé final permettent de mettre en évidence la présence comme pour le précurseur des dimères et de la forme préférentielle cétonique. En outre, les résultats de diffraction des rayons X montrent que le matériau possède une organisation lamellaire à longue distance (longueur de cohérence : 285 Å).

L'organisation lamellaire se retrouve à plus grande échelle sur les clichés de microscopie électronique à balayage (figure 7) sur lesquels on peut noter la présence de plaques agglomérées.

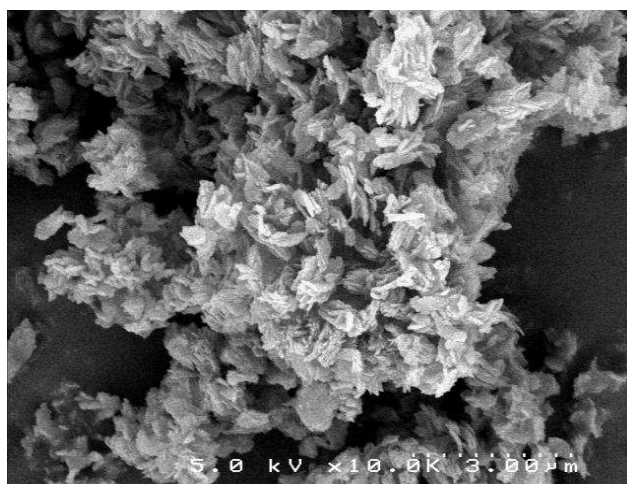


Figure 7 : Cliché de MEB du matériau final.

Cependant, la structure cristallographique du matériau reste une question ouverte au début de cette thèse. La résolution de la structure sur la base des données de diffraction des rayons X est un des objectifs de ce chapitre 2. Les résultats sont présentés en fin de chapitre.

II. Caractérisation du précurseur monosilylé dérivé de l'uréidopyrimidinone par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II-1. Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge permet de rendre compte des vibrations moléculaires. Ces vibrations peuvent aller du simple mouvement couplé de deux atomes d'une molécule diatomique à des mouvements plus complexes de chacun des atomes d'une molécule polyatomique. Les molécules à N atomes possèdent $3N$ degrés de liberté, dont trois représentent les mouvements de translation de la molécule et trois autres sont les mouvements de rotation de la molécule. Les $3N - 6$ degrés de liberté restants donnent le nombre de modes vibrationnels de la molécule.

Dans le cas d'une molécule diatomique les vibrations moléculaires d'élongation unidimensionnelle suivant un axe x peuvent être décrites simplement suivant un modèle d'oscillateur harmonique. Pour de petits déplacements des atomes autour de leur position d'équilibre le long de l'axe de la liaison, les forces de rappel exercées sur les noyaux sont proportionnelles au déplacement x (loi de Hooke). Le principe fondamental de la dynamique permet alors d'écrire que :

$$F_r = -k.x = \frac{\partial V^2}{\partial x^2} . x = \mu . \frac{\partial^2 x}{\partial t^2} \quad (1)$$

où μ est la masse réduite du système : $\mu = \frac{m_1.m_2}{m_1 + m_2}$, V l'énergie potentielle de la molécule et

k est la constante de raideur de la force de rappel F_r . La solution de cette équation différentielle classique est sinusoïdale de la forme: $x = x_0.\sin(2.\pi.\nu_0.t + \theta)$ où θ est un angle de phase arbitraire. La fréquence propre de vibration d'élongation du système ν_0 dépend de la constante de raideur k de la liaison et de la masse réduite μ :

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2)$$

ou encore si l'on introduit les nombres d'onde : $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

On voit ici que plus la constante de force interne d'une liaison est importante, plus la vibration correspondante est déplacée vers les grands nombres d'ondes. Dans le cas où la constante de force interne d'une vibration est affaiblie, du fait d'interactions intermoléculaires avec une liaison hydrogène, on s'attend à un déplacement de la vibration intramoléculaire correspondante vers les petits nombres d'ondes donc vers les petites fréquences. C'est ce qui est observé expérimentalement.

Dans cette approche, chaque mode de vibration est harmonique. L'énergie potentielle de vibration des noyaux V est parabolique (figure 8-a).

Une description quantique de cet oscillateur permet de définir les niveaux d'énergie vibrationnelle du système dans l'hypothèse harmonique :

$$V_i = h\nu_0 \cdot \left(n_i + \frac{1}{2} \right) \text{ avec } n_i = 1, 2, \dots \quad (3)$$

où h est la constante de Planck, ν_0 est la fréquence fondamentale et n est le nombre quantique de vibration.

En réalité l'énergie potentielle en fonction de la distance interatomique r est limitée d'une part par une asymptote horizontale qui correspond à l'énergie de dissociation de la molécule et d'autre part par une asymptote verticale qui traduit l'interpénétrabilité des nuages électroniques (courbe de Morse ; figure 8-b). Dans ces conditions l'équation (3) n'est valable que pour les niveaux d'énergie les plus bas. Pour décrire correctement les niveaux d'énergie les plus hauts, on rajoute des termes d'anharmonicité et l'expression des niveaux d'énergie vibrationnelle devient :

$$V_i = h\nu_0 \cdot \left[\left(n_i + \frac{1}{2} \right) + A \left(n_i + \frac{1}{2} \right)^2 - B \left(n_i + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \right] \text{ avec } \Delta n_i = \pm 1, 2, 3 \dots \quad (4)$$

A, B, \dots sont les coefficients d'anharmonicité.

On peut exciter une vibration d'un seul quantum ($n_i = 1$) à partir du niveau vibrationnel fondamental (figure 8-a). Ces vibrations fondamentales sont les transitions les plus intenses. Cette règle peut être violée dans le cas de résonances de Fermi ou de Darling-Dennison qui sont les plus courantes. Si on excite simultanément plusieurs quanta de vibrations on obtient des transitions vibrationnelles qui sont beaucoup plus faibles en intensité (bandes de combinaison où deux vibrations ($\nu_a + \nu_b$) sont excitées simultanément). Les intensités de ces derniers types de modes sont sensiblement accrues dans le cas d'un potentiel anharmonique. Dans ce chapitre on ne considère que les modes fondamentaux de vibrations.

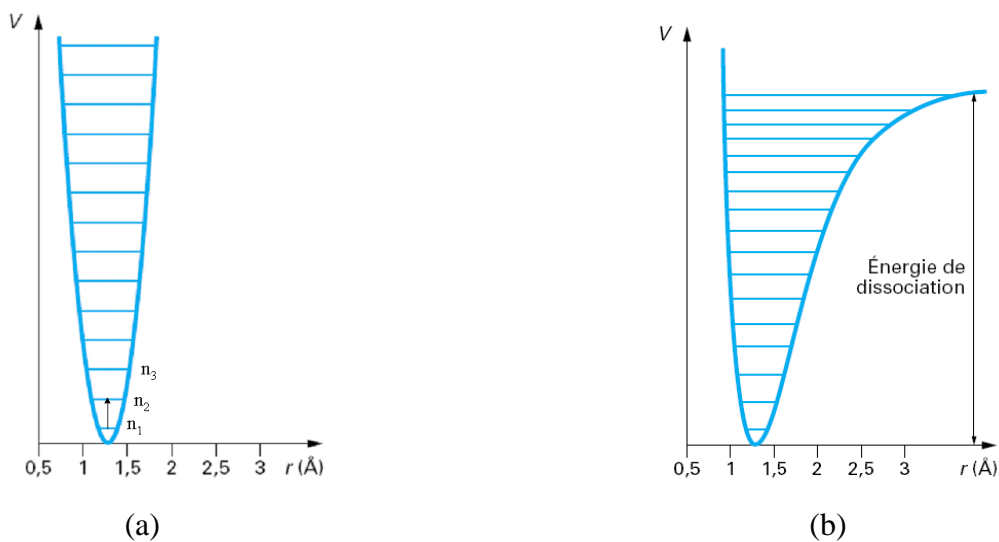


Figure 8 : Courbe d'énergie vibrationnelle et niveaux énergétiques : (a) hypothèse harmonique ; (b) hypothèse anharmonique.

La section efficace d'absorption infrarouge σ est décrite par la règle d'or de Fermi. σ est proportionnelle à $\left| \langle \Psi_f | \vec{E} \cdot \vec{M} | \Psi_i \rangle \right|^2 \delta(\nu - \nu_f + \nu_i)$. \vec{M} représente le moment dipolaire de la molécule, \vec{E} étant le champ électrique incident, Ψ_i et Ψ_f les fonctions d'onde de l'état initial et de l'état final. Le terme $\delta(\nu - \nu_f + \nu_i)$ exprime la conservation de l'énergie.

Pour deux noyaux à l'équilibre distants de r , de charges $+q$ et $-q$ le moment dipolaire vaut : $\vec{M}_0 = q \cdot \vec{r}$. Généralement, le mouvement des atomes pendant la vibration est décrit à partir des coordonnées normales Q . La molécule passe dans un état vibrationnel excité, lorsque son

moment dipolaire est modifié au cours de la vibration par interaction avec \vec{E} , c'est-à-dire lorsque $(\partial\vec{M}/\partial Q) \neq 0$. Lorsqu'un rayonnement infrarouge est absorbé par la molécule son

moment dipolaire varie tel que : $\vec{M} = \vec{M}_0 + \frac{\partial\vec{M}}{\partial Q}Q + \frac{1}{2}\frac{\partial^2\vec{M}}{\partial Q^2}Q^2 + \dots$ et l'intensité absorbée

dépend principalement de la variation de \vec{M} au premier ordre : $I \propto \left| \frac{\partial\vec{M}}{\partial Q} \right|^2$.

On voit bien ici pourquoi la spectroscopie infrarouge est particulièrement bien adaptée pour l'étude des polysilsesquioxanes qui possèdent des moments dipolaires importants tant au niveau de la partie organique que de la partie inorganique. Bien entendu les molécules ne possédant pas de moments dipolaires permanents peuvent néanmoins présenter une activité infrarouge par variation de moments dipolaires dynamiques $(\partial\vec{M}/\partial Q)$.

Les mesures spectrophotométriques dans l'infrarouge sont réalisées classiquement en absorption ou en réflexion. Elles impliquent nécessairement la propagation du rayonnement à travers une ou plusieurs interfaces. Dans la situation faisant intervenir deux milieux d'indice n_1 et n_2 (figure 9) la transmittance T est définie par le rapport I_t/I_0 de l'intensité transmise I_t à l'intensité incidente I_0 . La réflectance R est définie comme le rapport I_r/I_0 avec I_r l'intensité réfléchie. Pour tenir compte de l'absorption, l'absorptance A est définie comme la fraction d'énergie absorbée par l'échantillon telle que :

$$T + R + A = 1 \quad (5)$$

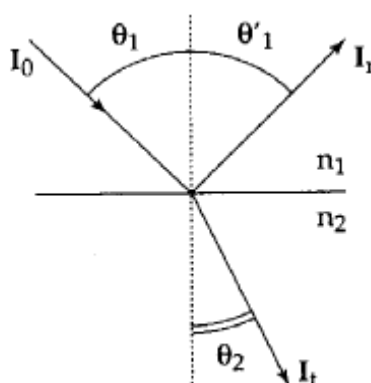


Figure 9 : Rayonnements réfléchis et transmis

L'application de la théorie de Maxwell fondée sur les équations de Fresnel permet d'établir que la réflectance R est une fonction de l'angle d'incidence θ et du rapport n_1 / n_2 . La figure 10-a illustre les relations entre les ondes polarisées perpendiculairement et parallèlement au plan d'incidence au passage de l'air à un milieu plus réfringent ($n_2 = 1.5$). La figure 10-b illustre la situation où les ondes se propagent du milieu le plus réfringent vers l'air. L'angle θ_b représente l'incidence de Brewster. Pour l'angle critique θ_c , les ondes ne peuvent plus sortir du milieu réfringent. Lorsque θ est dans le domaine $\Delta\theta$ il y a réflexion totale. Il existe dans ce cas des ondes évanescentes pénétrant dans le second milieu sur quelques fractions de longueurs d'onde. L'absorbance du second milieu conduit à un affaiblissement de l'onde évanescente et par conséquent l'onde réfléchie aussi. Ce phénomène est le fondement de la méthode ATR (Attenuated Total Reflectance) présentée et utilisée au chapitre 3.

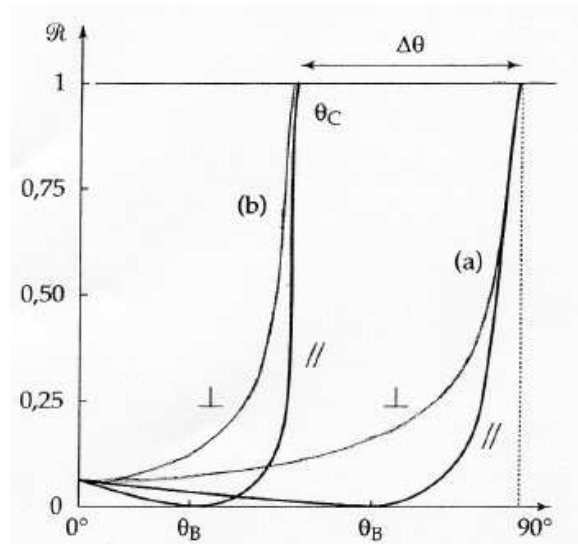


Figure 10 : Variations de la réflectance en fonction de l'angle d'incidence θ .

D'un point de vue général l'expression des propriétés optiques du milieu absorbant nécessite la détermination de l'indice complexe $\tilde{n}(\bar{\nu})$ formé en associant l'indice de réfraction réel $n(\bar{\nu})$ et le coefficient d'extinction $k(\bar{\nu})$ caractérisant le pouvoir absorbant du milieu sous la forme :

$$\tilde{n}(\bar{\nu}) = n(\bar{\nu}) + i.k(\bar{\nu}) \quad (6)$$

L'indice complexe est déterminé classiquement en infrarouge à partir de mesures en réflectance spéculaire quasi normale et nécessite l'utilisation de transformations de Kramers-

Krönig. Cette approche qui nécessite des surfaces très planes réfléchissantes n'est pas utilisée dans ce travail de thèse.

On remarquera que les phénomènes de réfraction et d'absorption sont ainsi intimement liés. La variation brutale de l'indice de réfraction au niveau d'une bande d'absorption peut induire une variation du profil d'une bande d'absorption observée, particulièrement sur le flanc basse fréquence (effet Christiansen).

Dans ce chapitre de thèse, nous négligeons les phénomènes de réflexion aux interfaces et les grandeurs expérimentales caractérisant l'absorption infrarouge sont obtenues à partir de mesures en transmission. On utilise la loi de Beer-Lambert pour exprimer le coefficient d'extinction molaire $\varepsilon(\bar{\nu})$ en fonction de la transmittance T , de la concentration c et du trajet optique l :

$$\varepsilon(\bar{\nu}).c.l = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (7)$$

On introduit ainsi l'absorbance (ou densité optique D.O.) définie par :

$$A = \varepsilon(\bar{\nu}).c.l = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right) \quad (8)$$

On représente dans ce chapitre les spectres en absorbance en fonction des nombres d'onde $\bar{\nu}$.

On utilise pour nos expériences en spectroscopie infrarouge un spectromètre interférométrique à transformée de Fourier qui couple une source polychromatique à un interféromètre de Michelson³. L'intensité du faisceau est enregistrée en fonction du déplacement du miroir mobile $I(x)$. Le passage au spectre qui conduit à l'intensité en fonction des nombres d'ondes s'effectue grâce à une transformée de Fourier.

II-2. Comportement du précurseur en température

II-2-1. Protocole expérimental

Les mesures sont réalisées sur un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier Bruker IFS 66V. Dans le domaine de l'infrarouge moyen (MIR) nous travaillons avec un

détecteur pyroélectrique de type DTGS (Deuterated Tri Glycine Sulfate) ayant une large réponse spectrale entre 4000 et 400 cm^{-1} . La source de rayonnement est constituée d'un barreau de carbure de silicium (SiC) chauffé entre 1000 et 1650 °C. On utilise une séparatrice en KBr. Les manipulations dans l'infrarouge lointain (600-40 cm^{-1}) nécessitent une configuration optique dédiée. La source est constituée d'une lampe à décharge en mercure couplée à une séparatrice en Mylar traitée avec une couche de germanium. Le détecteur est un bolomètre refroidi à l'hélium liquide (4,2 K). Les mesures basse température sont effectuées entre 290 et 10K. Un cryostat à circulation d'hélium avec des fenêtres en polyéthylène (PE) et mylar est utilisé.

Les acquisitions sont réalisées en transmission (résolution : 4 cm^{-1} ; nombre de scans : 64) sur des pastilles constituées d'un mélange du produit à analyser avec du liant choisi en fonction du domaine spectral étudié. Les pastilles pour le moyen infrarouge sont réalisées en utilisant 1 mg d'échantillon pour 300 mg de KBr. Pour l'infrarouge lointain (FIR) elles sont préparées à partir de 4 mg de précurseur pour 100 mg de polyéthylène (PE).

II-2-2. Résultats et discussion

La spectroscopie infrarouge représente un outil d'investigation particulièrement intéressant dans le domaine des composés hybrides organiques-inorganiques en raison des variations de moments dipolaires dynamiques importantes existant au sein de ce type de silices hybrides tant au niveau de la partie organique que de la partie inorganique. C'est de plus une technique facile à mettre en œuvre au laboratoire et qui donne accès à de nombreuses informations à la fois qualitatives et quantitatives à une échelle moléculaire. Elle est utilisée ici pour suivre la sensibilité des liaisons intramoléculaires et intermoléculaires au processus d'auto-assemblage en utilisant expérimentalement un paramètre variable tel que la pression ou la température.

Dans les silices hybrides, l'influence de la structure des espaceurs alkyl (parité, défauts gauche conformère,...), la force et la directionnalité des liaisons hydrogène entre urées au sein de la sous-structure organique ont été démontrées en utilisant la sensibilité des vibrations intramoléculaires dans l'infrarouge moyen (4000-450 cm^{-1}).

Nous verrons également dans le chapitre 3 que cette technique représente une sonde privilégiée pour l'étude *in situ* des mécanismes qui régissent l'auto-organisation au sein des composés hybrides.

Le spectre infrarouge de l'UPY sur l'ensemble de la gamme spectrale depuis l'infrarouge moyen ($4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$) jusqu'à l'infrarouge lointain ($450\text{-}40\text{ cm}^{-1}$) est représenté sur la figure 11. Les spectres sont enregistrés avec deux configurations optiques différentes respectivement pour l'infrarouge moyen et l'infrarouge lointain. Pour être comparables ils sont normalisés sur l'intensité d'une bande commune (ici à 526 cm^{-1}) en bordure de bande passante. Force est de constater que le dynamique vibrationnelle infrarouge est extrêmement riche en signatures spectrales. Nous discutons dans un premier temps le domaine de l'infrarouge moyen puis les signatures spectrales dans l'infrarouge lointain.

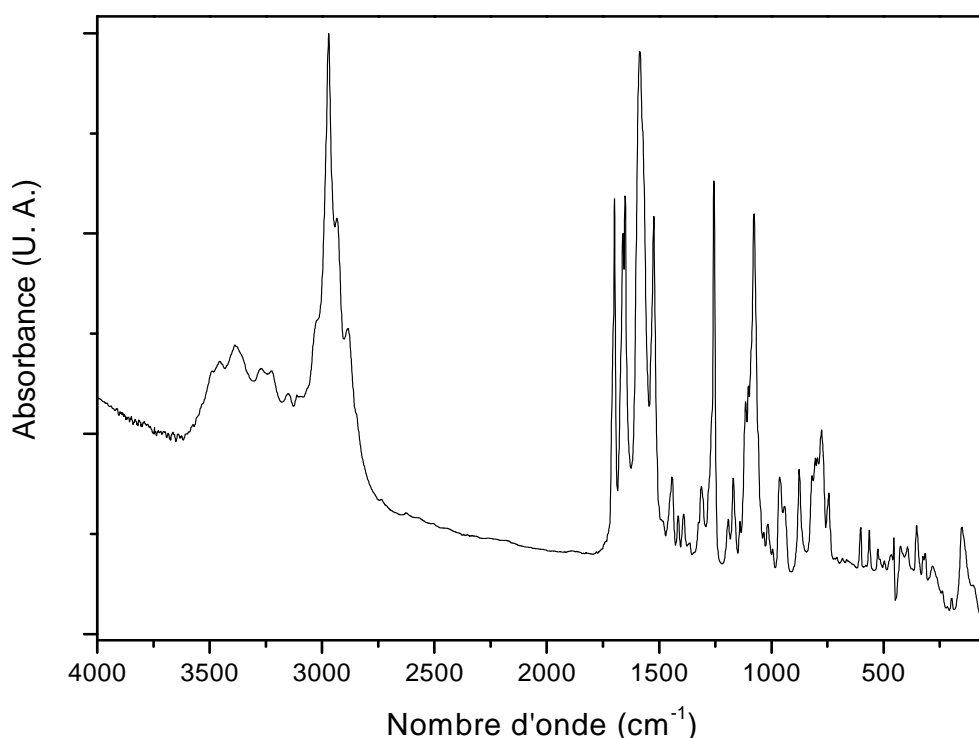


Figure 11 : Spectre du précurseur UPY à 10 K dans le moyen entre 4000 et 40 cm^{-1} .

II-2-2-1. Vibrations intramoléculaires : moyen infrarouge ($4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$)

Les spectres du précurseur dans l'infrarouge moyen ($4000\text{-}450\text{ cm}^{-1}$) où l'on sonde les vibrations intramoléculaires en fonction de la température sont représentés pour plus de clarté par région spectrale (voir ci-dessous pour la pertinence du choix des régions) sur les figures 13 à 15 en fonction de la température. La région située entre 2500 et 1750 cm^{-1} n'est pas représentée, aucun mode de vibration n'étant observé dans ce domaine. Le nombre

extrêmement important de bandes observées (voir figure 11) rend leur attribution précise très délicate. Nous pouvons néanmoins distinguer dans ce domaine de fréquences, trois régions caractéristiques où l'on peut isoler quelques bandes déterminantes pour la connaissance de notre système :

(i) la région située entre 4000 et 2500 cm^{-1} dans laquelle on retrouve les bandes d'élongation interatomiques correspondant (a) aux hydroxyles ($\nu(\text{OH})$), (b) aux NH du cycle et des urées ($\nu(\text{NH})$) au dessus de 3000 cm^{-1} et (c) aux groupements CH_2 , CH_3 (entre 2500 et 3000 cm^{-1}) des espaceurs alkyl et des groupements éthoxy liés au silicium (figure 13) ;

(ii) la région située entre 1750 et 1350 cm^{-1} dans laquelle se situent (a) les bandes attribuables aux élongations des carbonyles $\nu(\text{C}=\text{O})$ du cycle et (b) les bandes Amide 1 et 2 respectivement associées majoritairement aux vibrations d'élongation $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'urée et à un couplage des vibrations d'élongation $\nu(\text{CN})$ et de déformation $\delta(\text{NH})$ du groupement urée (figure 14) ; ces modes sont principalement responsables des interactions intermoléculaires par liaison hydrogène (figure 12) ;

(iii) la région située entre 1350 et 400 cm^{-1} dans laquelle on trouve les bandes associées aux groupes triéthoxysilanes (figure 15) ;

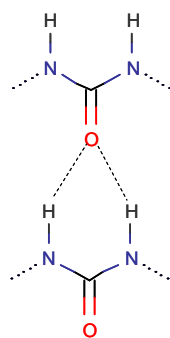


Figure 12 : Interactions intermoléculaires par liaisons hydrogènes entre urées.

A titre indicatif, une attribution plus complète des bandes observées en phase solide est proposée sur la base d'une étude bibliographique (tableau 1).

Fréquence expérimentale (cm ⁻¹) Spectre à 10 K	Gamme de fréquence correspondante dans la littérature (cm ⁻¹)	Attribution	Référence
3488; 3457; 3388; 3357; 3272; 3226; 3151; 3096	3550-3230; 3440-3200	$\nu(\text{O-H})$; $\nu(\text{N-H})$	4,5
3023	3100-300	$\nu(\text{CH})$ aromatique	4,5
2971; 2933; 2884; 2848	2972-2952; 2930-2920 ou 2936-2916; 2882-2862; 2863-2843	$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ aliphatique; $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ aromatique ou $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$ aliphatique; $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$	4,6
1698	1700-1680	$\nu(\text{C=O})$ -cycle	4
1661;1651	1670-1615	$\nu(\text{C=O})$ urée (Amide I)	4,5,7
1585	1585-1515	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{C-N})$ urée (Amide II)	4,5,7
1523	1580-1490; 1585-1515	$\delta(\text{N-H}) + \nu(\text{CN})$ cycle (Amide II)	4
1442; 1414	1480-1440/1465-1440 1480; 1400; 1480-1430	$\delta_{\text{a}}(\text{HCH})$ groupements CH_2 et CH_3 ou $\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$	4,6
1390;1363	1405-1355	$\delta_{\text{s}}(\text{HCH})$ (CH_3 -chaîne insat.)	4
1255	1350-1250	$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$ (pyrimidine)	4
1192	1260-1180	$\delta(\text{O-H})$ et $\nu(\text{C=O})$	4
1170	1170 (TEOS)	$\rho(\text{CH}_3)$ groupements triéthoxysilyles (OCH_2CH_3)	6
1115	1130-1100	$\delta(\text{C-C})$	4
1102	1106 (TEOS)	$\nu_{\text{as}}(\text{C-C+O})$; $\delta(\text{COH})$	6
1077	1090-1010	$\nu_{\text{as}}(\text{Si-O-C})$	6
1034; 1017; 994; 965; 941	1060-900	$\delta(\text{C-C})$; déformation (Si-OH)	4,6
876; 846	955-830	$\nu_{\text{s}}(\text{C-C+O})$; $\nu(\text{Si-O+C-O})$ espèces hydrolysées	4,6
814;805;776	825-775	$\nu(\text{C=C})$, $\nu(\text{C=N})$ (pyrimidine)	4
744;710 685	670 (TEOS)	$\nu_{\text{s}}(\text{SiO})$	8
666			
563			
352			
153	300-0	vibration liaison hydrogène $\nu(\text{O...H})$	9

Tableau 1 : Attribution des principaux modes de vibration du précurseur monosylilé dérivé de l'uréidopyrimidinone d'après la littérature^{4,5,6,7,8,9} (a.s. : vibration antisymétrique ; s. : vibration symétrique).

Malgré la complexité du spectre infrarouge de l'UPY, l'étude basse température de ce composé entre 290 et 10 K apporte quelques informations précieuses.

Avec la diminution de la température, un accroissement global attendu de l'intensité des raies d'absorption concomitant d'un affinement des bandes est observé. A titre d'illustration, les évolutions des positions des pics Infrarouge les plus intenses et les plus isolés sont représentées en fonction de la température en encarts des figures 13, 14 et 15.

La plupart des pics suivent un comportement pseudo-harmonique classique avec des fréquences de vibrations intramoléculaires peu ou pas affectées par la variation de la température. Certaines subissent un léger déplacement vers les grands nombres d'ondes caractéristique d'un renforcement des constantes de force intramoléculaires lorsque la température diminue. Quelques composantes connaissent un comportement pseudo-harmonique non classique discuté ci-dessous.

Concernant les vibrations d'élongation interatomiques $\nu(\text{OH})$ et $\nu(\text{NH})$ situées au dessus de 3000 cm^{-1} (tableau 1) et susceptibles d'engagement dans des interactions intermoléculaires, on note une structuration progressive du large massif centré autour de 3450 cm^{-1} (figure 13). A 10K, 8 bandes de vibration au dessus de 3000 cm^{-1} sont clairement identifiées (tableau 1). Les composantes plus libres apparaissent à plus haute fréquence que les vibrations engagées dans des interactions intermoléculaires comme par exemple des liaisons hydrogènes. Le comportement en température de ces bandes nous apporte des informations complémentaires. Les bandes engagées dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires ordonnées montrent classiquement une dépendance non usuelle à basse température avec un amollissement des constantes de force intramoléculaires caractéristique du renforcement des interactions intermoléculaires. Ici, ce type de comportement n'est pas observé. Ce résultat suggère des interactions intermoléculaires au sein d'une matrice localement désordonnée.

Les interactions de Van der Waals qui s'expriment entre groupements éthoxysilanes sont étudiées au travers de la dépendance en température des bandes d'élongation $\nu(\text{CH}_2)$ et $\nu(\text{CH}_3)$ qui se situent en dessous de 3000 cm^{-1} . Un comportement pseudo-harmonique classique attendu est observé à l'exception des pics situés à 2976 et 2890 cm^{-1} attribuables aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques des groupements méthyl (respectivement $\nu_s(\text{CH}_3)$ et $\nu_{as}(\text{CH}_3)$) en bout des groupements éthoxy liés au silicium, qui

subissent un déplacement de l'ordre de 6 cm^{-1} vers les basses fréquences avec la diminution de la température (figure 16).

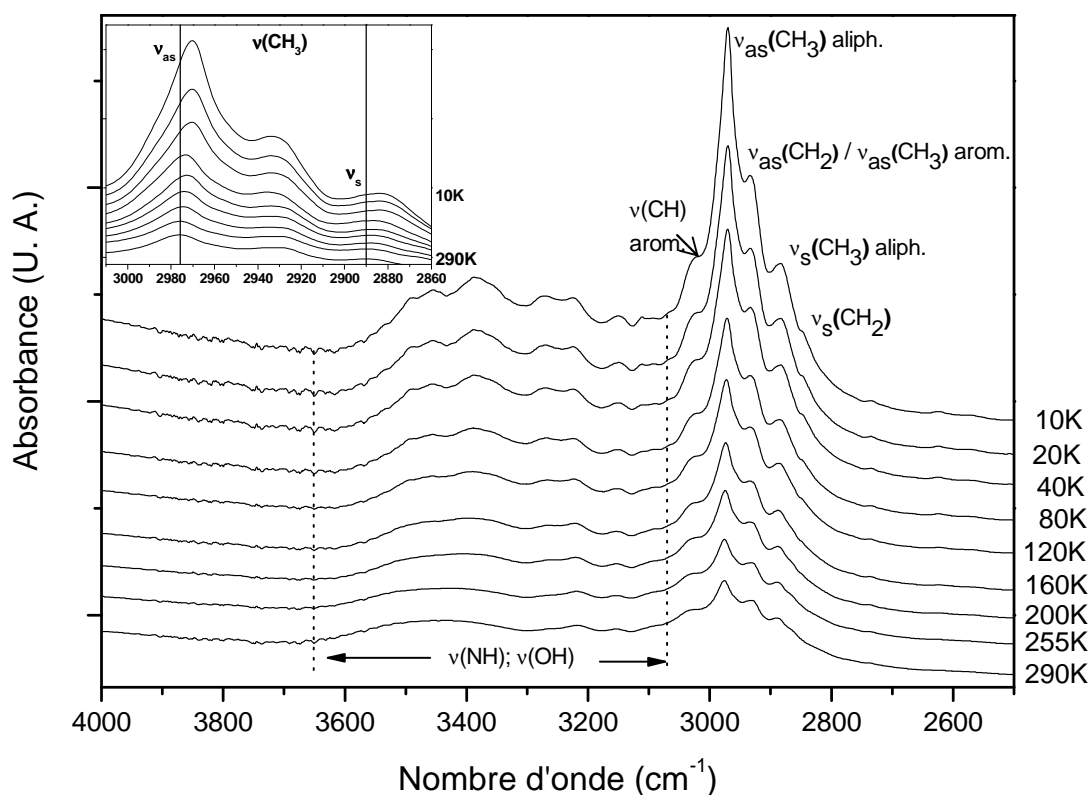


Figure 13 : Évolution du précurseur UPY en température entre 4000 et 2500 cm^{-1} (i).

Dans la région située entre 1800 et 1350 cm^{-1} (figure 14), on suit principalement les vibrations $\nu(\text{CO})_{\text{cycle}}$, Amide 1 (au dessus de 1600 cm^{-1}) et Amide 2 (en dessous de 1600 cm^{-1}) susceptibles d'engagement par liaisons hydrogènes ainsi que les modes $\nu(\text{CN})$ et $\nu(\text{CC})$ du cycle. On attend pour ces modes engagés dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires des déplacements significatifs caractéristiques du renforcement des liaisons non covalentes avec la diminution de la température. Classiquement la bande $\nu(\text{CO})$ et la bande Amide 1 subissent un déplacement vers les petits nombres d'onde lorsque les liaisons hydrogènes sont renforcées tandis que la bande Amide 2 doit subir un déplacement vers les grands nombres d'onde concomitant d'une rigidification des constantes de force, lorsque les liaisons hydrogènes sont renforcées¹⁰. La différence de position moyenne entre les bandes amide 1 et 2 est couramment utilisée comme paramètre semi-quantitatif pour évaluer le degré d'engagement des urées dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires¹¹. Or de façon surprenante les positions de ces bandes infrarouges restent identiques lorsque l'on diminue la température.

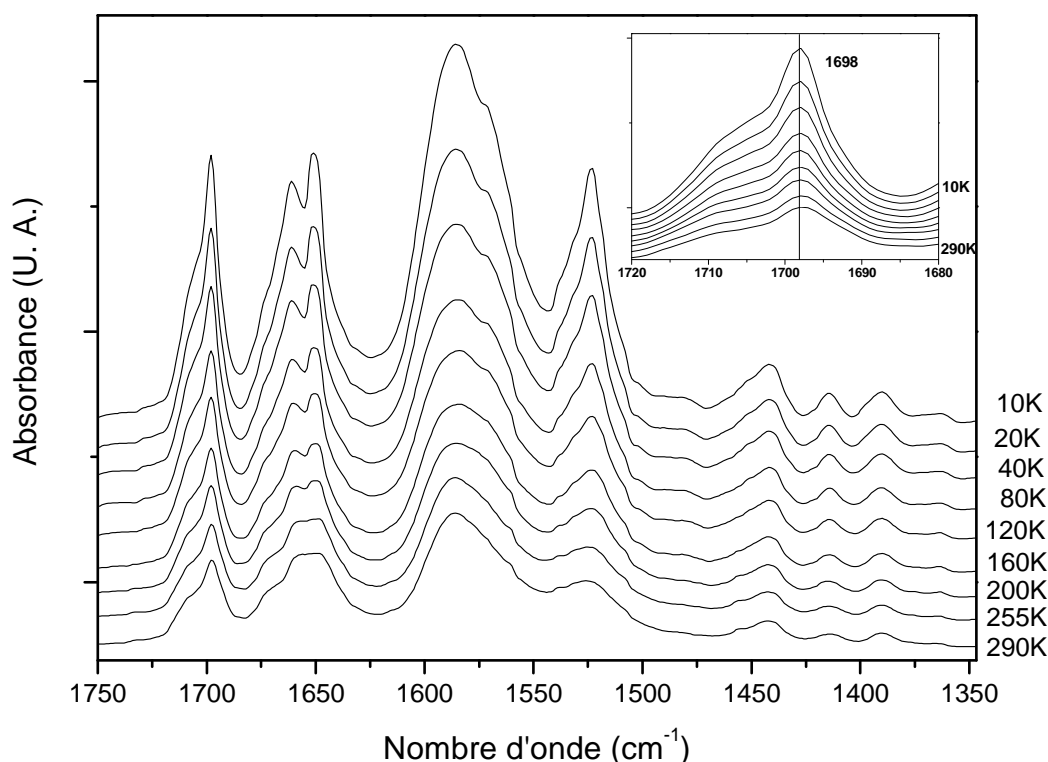


Figure 14 : Évolution du précurseur UPY en température dans la région Amide 1 et Amide 2 entre 1750 et 1350 cm^{-1} (ii).

Nous avons représenté à titre d'exemple le déplacement de la bande à 1698 cm^{-1} (figure 16). En revanche elles subissent une structuration importante avec une réduction importante de la largeur à mi-hauteur. Le large pic centré autour de 1653 cm^{-1} laisse apparaître à basse température deux contributions à 1661 et 1551 cm^{-1} . On ne peut donc pas conclure sur la base de cette étude en température au renforcement des liaisons hydrogènes intermoléculaires à basse température comme c'est le cas dans d'autres hybrides de la même famille¹². Ce point peut être mis en relation avec la nature particulière des liaisons hydrogènes « enfermées » au sein du dimère.

Enfin le suivi de la région située entre 1350 et 450 cm^{-1} (figure 15) est réalisé afin de sonder le réseau inorganique. Le nombre important de pics présents dans ce domaine rend leur attribution vibrationnelle délicate. La majorité des pics présente un comportement pseudo-harmonique classique.

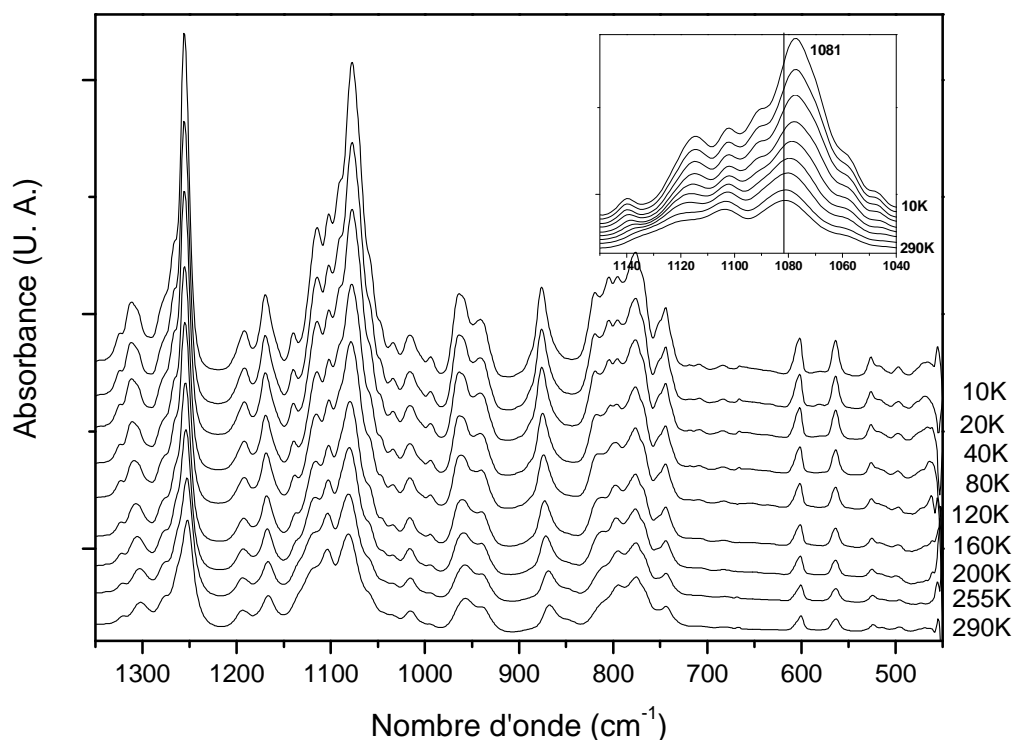


Figure 15 : Évolution du précurseur en température dans la région entre 1350 et 450 cm^{-1} (iii).

Nous avons représenté l'évolution de position de la contribution à 1081 cm^{-1} , associée aux groupements éthoxysilanes (figure 16) qui subit un déplacement pseudo harmonique non classique de 5 cm^{-1} vers les basses fréquences lorsque l'on abaisse la température. Ce comportement est à mettre en relation avec la dépendance en température des $\nu(\text{CH}_3)$ des mêmes groupements observés à haute fréquence. Une discussion détaillée de ce comportement en température apparaît très difficile sans une attribution fiable et le plus exhaustive possible des bandes expérimentales. C'est pourquoi une simulation *ab initio* du spectre infrarouge est réalisée dans la partie II-2.

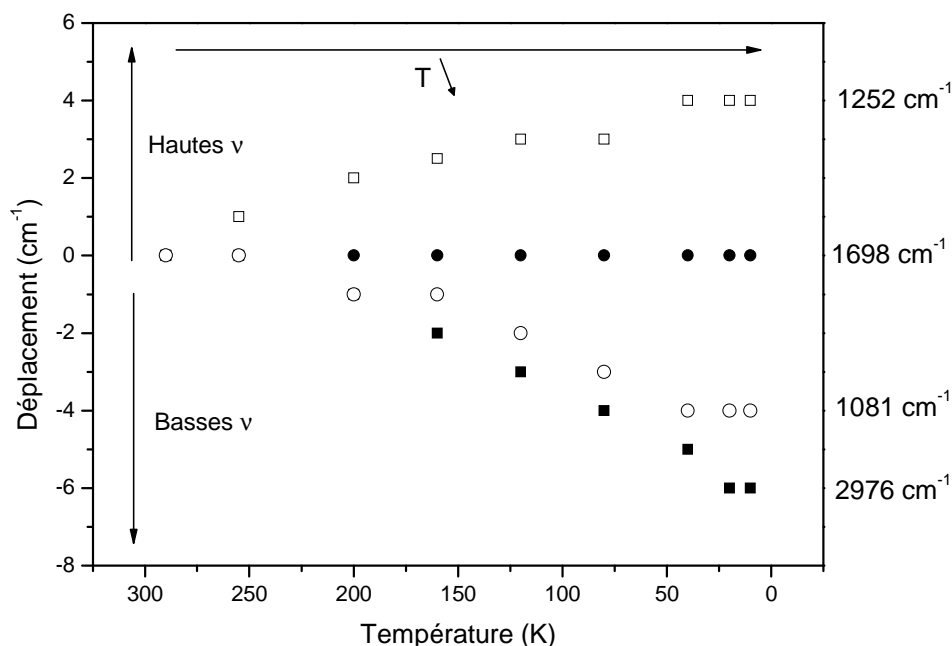


Figure 16 : Déplacement des principaux pics infrarouge en fonction de la température.

II-2-2-2. Vibrations intermoléculaires : lointain infrarouge (450-40 cm⁻¹)

Les modes actifs dans l'infrarouge lointain entre 450 et 40 cm⁻¹ (figure 17) sont caractéristiques de vibrations plus complexes dues aux déformations et librations intramoléculaires ainsi qu'à des vibrations d'origine intermoléculaire. Ici encore aucune discussion précise des résultats n'est possible sans l'aide d'une simulation complémentaire de la dynamique vibrationnelle infrarouge. Nous discutons simplement succinctement le comportement de la bande la plus intense et la plus anharmonique en température centrée autour de 142 cm⁻¹ à température ambiante. Cette bande est attribuée aux liaisons hydrogènes intermoléculaires ($\nu(\text{O}\dots\text{H})$) dans la littérature (voir tableau 1). Elle subit un déplacement de l'ordre de 9 cm⁻¹ vers les hautes fréquences à 10 K (figure 18). Ce point témoigne d'une plus grande anharmonicité des vibrations intermoléculaires par liaisons hydrogènes par rapport aux autres vibrations qui est attendue¹³ tandis que les autres bandes sont beaucoup moins sensibles à la température.

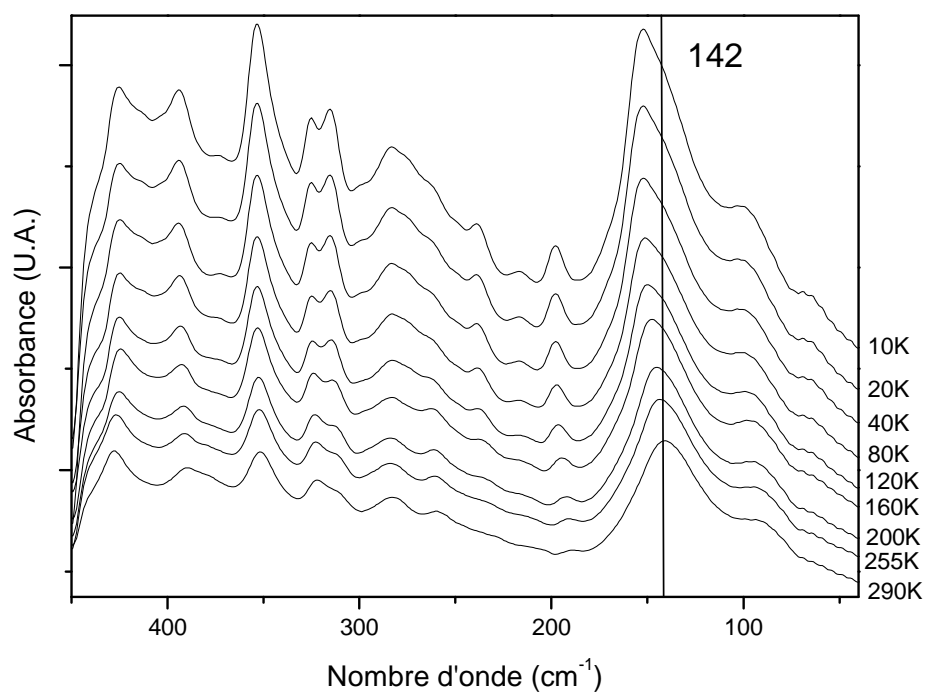


Figure 17 : Évolution du précurseur en température dans le lointain infrarouge entre 450 cm^{-1} et 40 cm^{-1} .

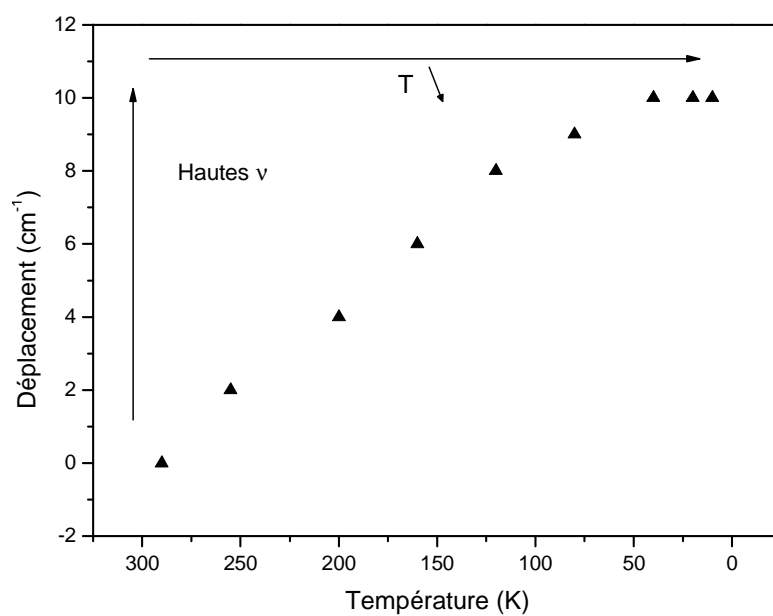


Figure 18 : Déplacement de la bande à 142 cm^{-1} en fonction de la température.

En conclusion de cette partie expérimentale succincte, l'attribution détaillée des modes infrarouges de ce précurseur dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone apparaît très difficile voir impossible d'après la littérature en particulier lorsque l'on descend vers les basses fréquences et que le nombre de pics se multiplie.

C'est pour cette raison que des calculs *ab initio* ont été menés. Ils doivent permettre une meilleure attribution des modes de vibration infrarouge pour le précurseur.

II-3. Calculs *ab initio* : Attribution des modes IR

II-3-1. Description du code de calcul utilisé

La modélisation de la réponse infrarouge nécessite la connaissance de la matrice dynamique du système ainsi que du tenseur de charges effectives de chaque atome. Le calcul de ces quantités fait l'objet de la modélisation moléculaire qui est le terme générique regroupant les méthodes permettant de simuler la réponse d'un système de particules engendrée par une excitation extérieure. Ces méthodes de modélisation sont principalement regroupées en deux grandes catégories: les méthodes quantiques ou *ab initio* (théorie de la fonctionnelle de la densité¹⁴ (DFT), Hartree-Fock¹⁵ (HF)) et les méthodes empiriques (dynamique moléculaire).

Dans les méthodes de dynamique moléculaire, on calcule le mouvement des systèmes moléculaires, ainsi que l'évolution de leur configuration spatiale et temporelle, à partir des équations de la mécanique classique. Nous avons alors une description newtonienne des mouvements. Les équations du mouvement sont intégrées numériquement à partir des forces dérivées d'un potentiel empirique qui doit être correctement paramétré. Ainsi dans ces méthodes, les corrélations électroniques sont traitées implicitement et le critère d'unicité du champ de force n'est pas établi. Il en résulte que ces méthodes sont très avantageuses en temps de calcul (les temps de calculs ne varient plus que comme N^2) mais leur grand inconvénient réside dans la mise au point du potentiel à partir d'une large gamme de données expérimentales et/ou de calcul *ab initio*. Cette phase, dite de paramétrisation, détermine de façon cruciale la qualité des simulations.

Au contraire, les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique sans utiliser de variables ajustables.

Parmi les méthodes *ab initio*, la DFT est une reformulation du problème quantique à N corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. La réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Néanmoins, sa principale limitation est son temps de calcul assez important ($\propto N^3$ où N est le nombre d'atomes du système).

Nous avons utilisé la DFT pour assigner les bandes de vibration infrarouge du précurseur monosilylé dérivé de l'uréidopyrimidinone afin d'avoir (i) à la fois un modèle de charges et un modèle dynamique suffisamment précis pour le calcul de la position des bandes infrarouges ainsi que de leur intensité (ii) un modèle transférable pour l'étude future d'autres matériaux et/ou pour le calcul d'autres spectroscopies (Raman, neutrons). Dans ce contexte, nous avons utilisé le code de DFT SIESTA qui permet grâce à son formalisme reposant sur des orbitales localisées d'avoir un bon compromis précision - temps de calcul. Néanmoins, comme le cristal du précurseur renferme un très grand nombre d'atomes (954 atomes par maille), seule une approche de type "cluster" était envisageable. Elle permet néanmoins d'étudier l'influence des interactions intermoléculaires telles que la liaison hydrogène sur la dynamique vibrationnelle infrarouge. Les formalismes utilisés dans le calcul de la réponse infrarouge ainsi que le détail des paramètres de calculs sont reportés aux annexes A, B et C respectivement.

II-3-2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus par le calcul avec le code Siesta sur une molécule isolée et sur un cluster de deux molécules sont comparés avec les spectres expérimentaux du précurseur en phase solide à 10 K et en solution dans du chloroforme (figure 19). Pour la présentation des données les spectres sont normalisés sur la bande expérimentale centrée à 1585 cm^{-1} . Dans le cas du calcul réalisé sur le cluster, les deux molécules sont prises dans la maille du précurseur de façon à ce que les liaisons hydrogènes inter urées soient favorisées (figure 20) en accord avec la conformation obtenue à partir de la structure du précurseur cristallin (voir partie I-1.)

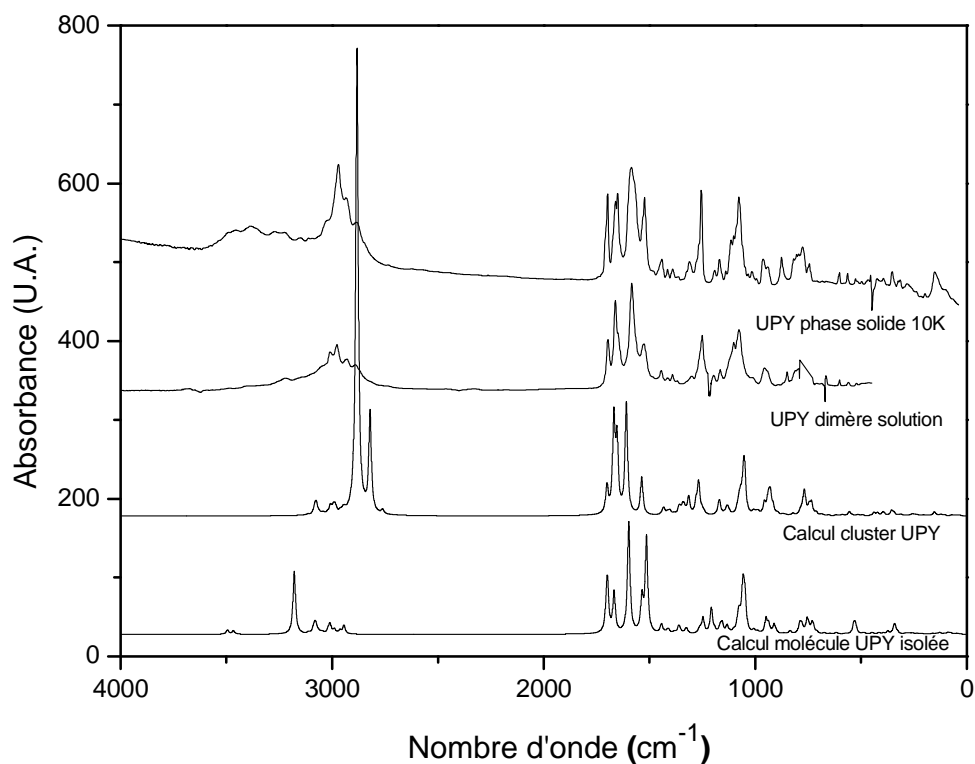


Figure 19 : Spectres vibrationnels dans le moyen et lointain infrarouge : comparaison (après normalisation - voir texte) des spectres expérimentaux en phase solide à 10K et en solution et des spectres calculés avec Siesta pour la molécule isolée et un cluster de deux molécules (Normalisation sur la bande à 1585 cm^{-1}).

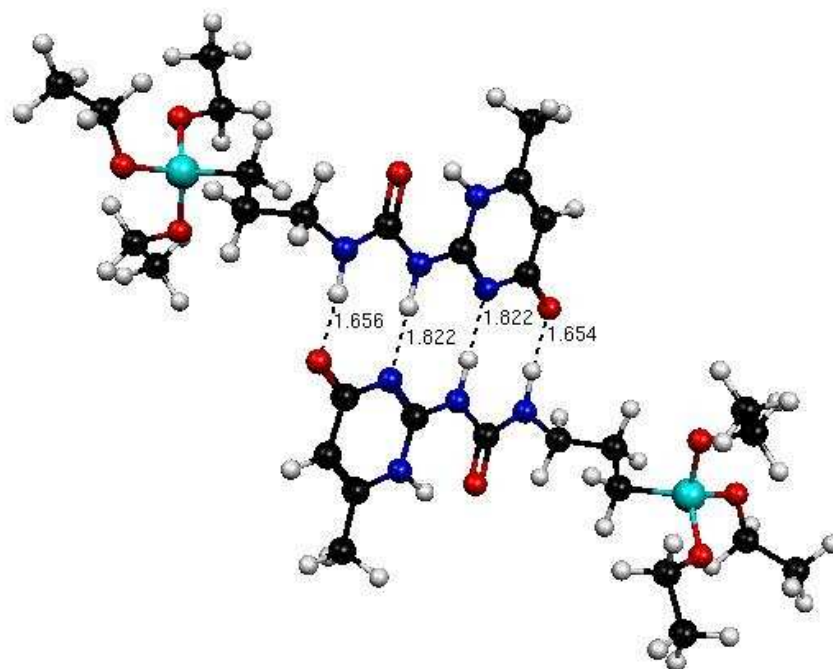


Figure 20 : Orientations des deux molécules pour les calculs effectués sur le cluster ; liaisons hydrogènes inter urées favorisées.

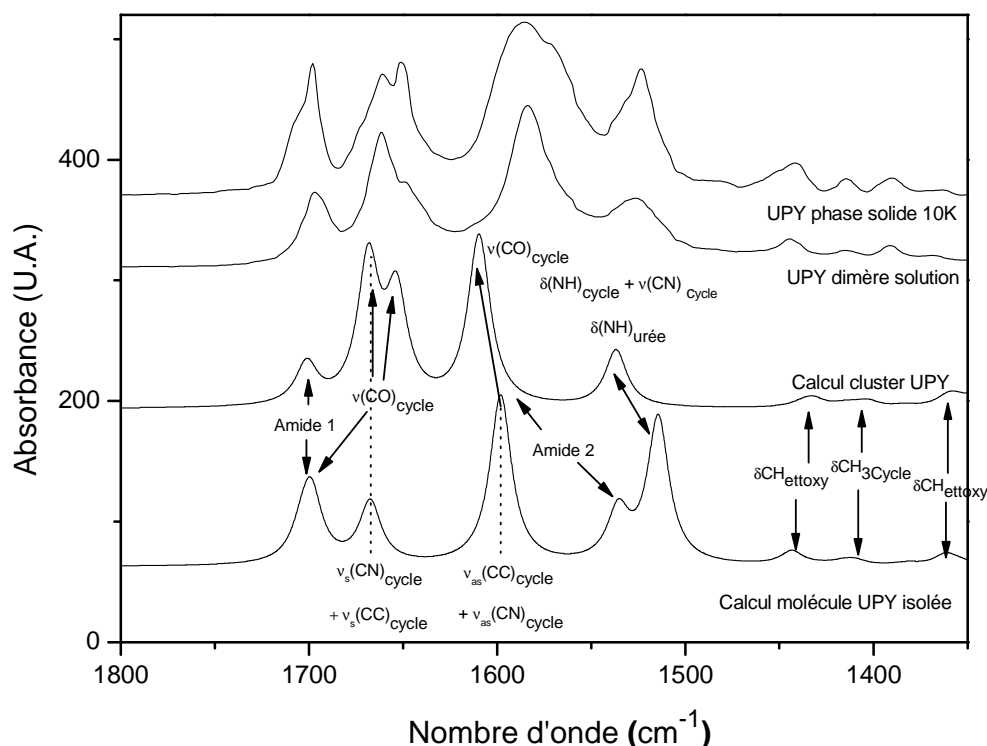


Figure 21 : Comparaison du spectre expérimental avec les spectres calculés SIESTA pour la molécule isolée et pour un cluster de deux molécules dans la région des amides 1 et 2.

La figure 21 représente les différents spectres (théoriques et expérimentaux) dans la région comprise entre 1800 et 1350 cm^{-1} caractéristique des vibrations internes engagées dans les liaisons hydrogènes (figure 12). Cette région est classiquement dominée par les amides^{10, 11} 1 et 2. La comparaison des spectres théoriques pour la molécule isolée et pour le cluster de deux molécules en interaction est réalisée. Une modification profonde de la dynamique est observée suite à la présence des interactions intermoléculaires. L'analyse détaillée des simulations montre qu'une attribution précise des modes de vibration dans cette région est extrêmement délicate étant donné que les vibrations intramoléculaires sont largement couplées (figure 22). La représentation des modes internes correspondant aux principales bandes observées par la simulation du dimère (figure 21) sont présentés sur la figure 22.

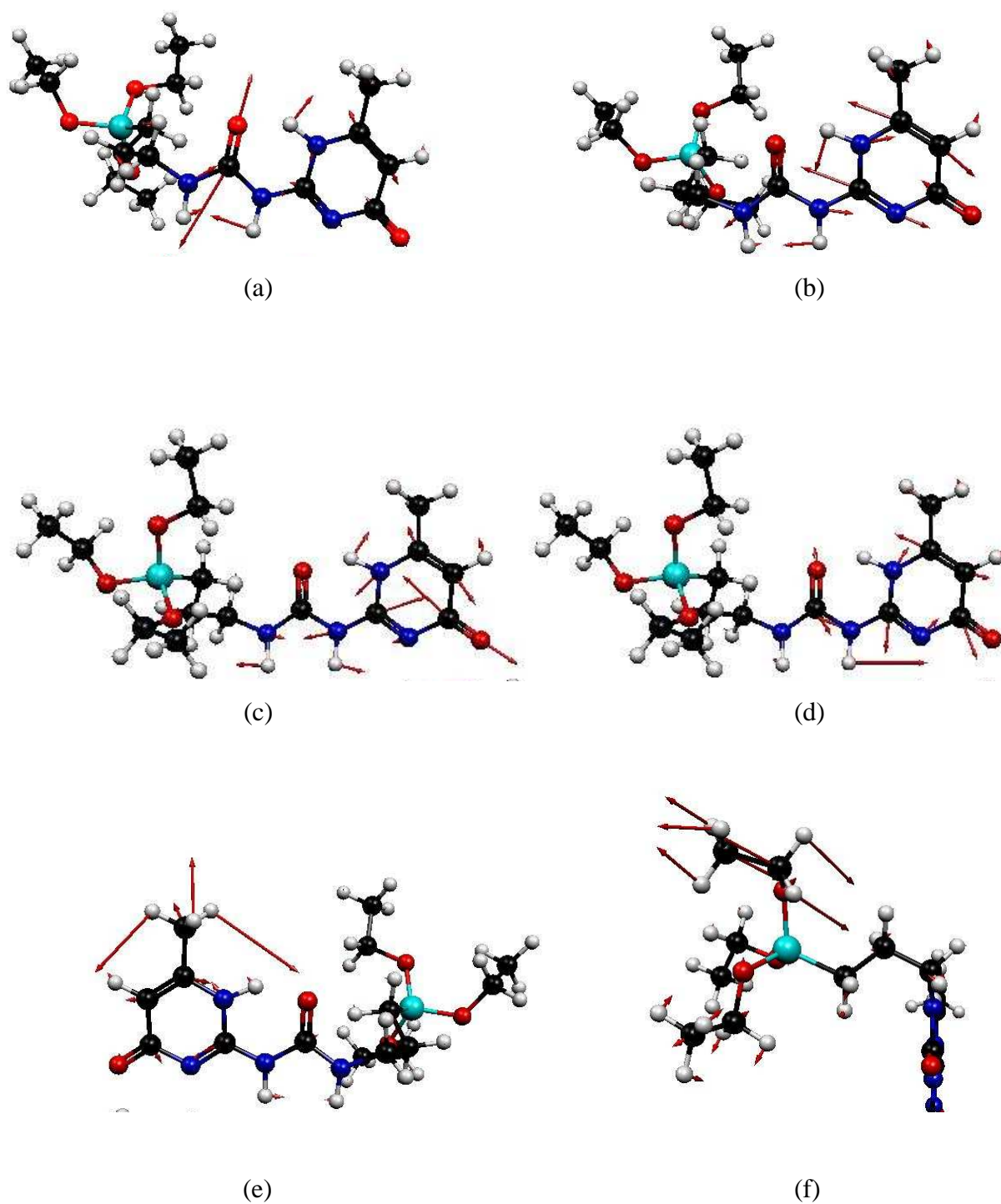


Figure 22 : mouvements relatifs des atomes pour les principales vibrations intramoléculaires situées entre 1800 et 1350 cm^{-1} à partir du calcul DFT réalisé pour le cluster de deux molécules UPY : (a) amide 1 (1702 cm^{-1}) ; (b) $\nu(\text{CC})$ et $\nu(\text{CN})$ du cycle (1668 cm^{-1}) ; (c) $\nu(\text{CO})$ du cycle (1668 et 1654 cm^{-1}) ; (d) amide 2 (1572 cm^{-1}) ; (e) $\rho(\text{CH}_3)$ du cycle (1405 cm^{-1}) ; (f) $\rho(\text{CH})$ des groupements éthoxy (1434 et 1360 cm^{-1}).

Afin de donner une idée des modes en présence, une attribution simplifiée des modes est proposée sur la figure 21 pour les deux spectres théoriques. Les attributions des principaux modes de vibration sont données en fin de partie dans le tableau 2. Si les groupements mis en mouvement dans les vibrations sont assez bien identifiés, les symétries des modes internes peuvent être en revanche très largement différentes entre les deux spectres de la molécule isolée et du dimère.

Néanmoins les attributions simplifiées sur la figure 21 s'avèrent très précieuses. La comparaison des spectres de la molécule isolée et du dimère montre :

(1) que la vibration amide 1 engagée dans une liaison hydrogène intramoléculaire avec le NH du cycle (voir figure 3) est de façon cohérente très peu sensible aux interactions intermoléculaires ce qui justifie l'utilisation de cette bande pour normaliser les spectres pour les études *in situ* sur les mécanismes d'auto-assemblage réalisées au chapitre 3;

(2) que les $\nu(\text{CO})$ du cycle s'engagent dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires ; les bandes correspondantes se déplacent vers les basses fréquences comme attendu à cause de l'affaiblissement des constantes de force intramoléculaires au profit des constantes de force intermoléculaires ;

(3) de façon concomitante, l'attribution des vibrations amide 2 montre un durcissement du mode avec un déplacement de l'ordre de 70 cm^{-1} vers les hautes fréquences ; le mode à 1514 cm^{-1} , attribué en partie à des vibrations $\delta(\text{NH})$ du groupement urée, suit de façon cohérente le même type de comportement (déplacement de l'ordre de 20 cm^{-1} vers les hautes fréquences).

(4) l'organisation en dimères conduit à un ramollissement des modes de vibration des $\delta(\text{CH})$ éthoxy ; ($\Delta\nu = 10\text{ cm}^{-1}$) autour de 1450 cm^{-1} .

Finalement un assez bon accord entre le spectre théorique du dimère et le spectre expérimental du composé UPY en solution est obtenu. Un décalage significatif de 26 cm^{-1} vers les basses fréquences de la bande à 1584 cm^{-1} sur le spectre expérimental des dimères en solution, attribuée aux vibrations amide 2 et à des vibrations d'élongation $\nu(\text{CC})$ et $\nu(\text{CN})$ du cycle est malgré tout observé. Ce point suggère que les interactions à plus longue portée (par exemple avec le solvant) influencent significativement les interactions entre premiers voisins au sein des dimères.

Lorsque le composé est en phase solide une modification profonde des intensités relatives de bandes est montrée plus particulièrement au dessus de 1550 cm^{-1} . Elle implique

des changements significatifs des répartitions de charges. Néanmoins les positions des bandes et le nombre de bandes visibles sont relativement peu affectés par rapport au composé en solution sauf au niveau de la contribution du mode amide 2.

On propose ici une attribution des bandes du précurseur en phase solide par filiation par rapport à celle réalisée pour le dimère en solution (voir tableau 2).

La région située entre 1350 et 600 cm^{-1} (figure 23) est celle dans laquelle on retrouve les vibrations intramoléculaires associées aux groupements éthoxysilanes. Les simulations numériques réalisées avec Siesta permettent d'obtenir une assez bonne corrélation avec les spectres expérimentaux tout comme dans la région des vibrations amide 1 et 2. On voit en particulier que les vibrations qui mettent en jeu les silicium ($\text{SiOCH}_2\text{CH}_3$) sont assez bien reproduites. Elles sont utilisées ensuite au chapitre 3 comme indicateur de l'hydrolyse-polycondensation lors de l'étude des cinétiques. Avec l'apparition des liaisons intermoléculaires un déplacement des $\rho(\text{CH}_3)_{\text{éthoxy}}$ vers les basses fréquences est observé ($\Delta\nu \sim 30\text{ cm}^{-1}$). Cette dépendance est surprenante dans la mesure où l'on s'attend à ce que les méthyl des groupements éthoxy soient assez peu sensibles aux liaisons hydrogènes interdimères vu leur position excentrée par rapport à la molécule. Ce déplacement est cohérent avec l'évolution sur le spectre expérimental des $\rho(\text{CH}_3)$ vers les basses fréquences lorsqu'on baisse la température (figure 15) qui est concomitant d'un renforcement des liaisons hydrogènes. À l'opposé on observe un durcissement des constantes de force associées à $\rho(\text{CH}_2)$ des chaînes alkyl lorsque les liaisons hydrogènes sont présentes du à un couplage avec les liaisons hydrogènes intermoléculaires.

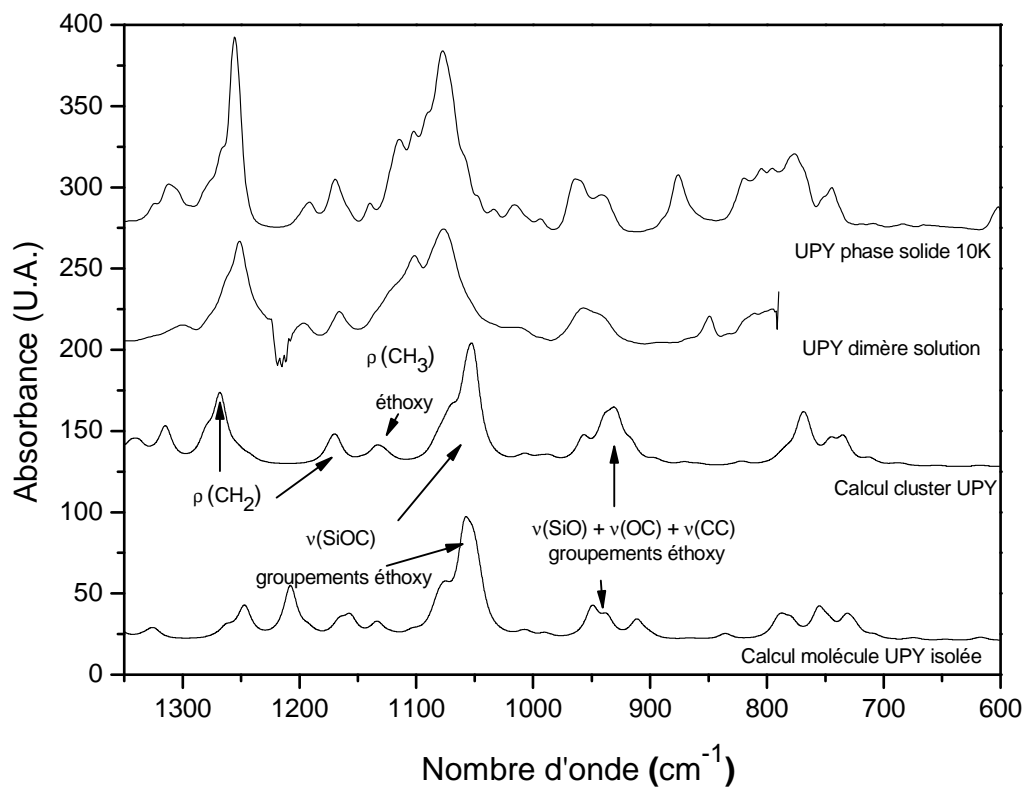


Figure 23 : Comparaison du spectre expérimental et des spectres théoriques dans la région trialkoxysilane.

La figure 24 compare les spectres calculés avec les spectres expérimentaux dans la région des vibrations d'élongation interatomiques ($3700\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$). Cette région est à l'évidence beaucoup moins bien reproduite par les calculs.

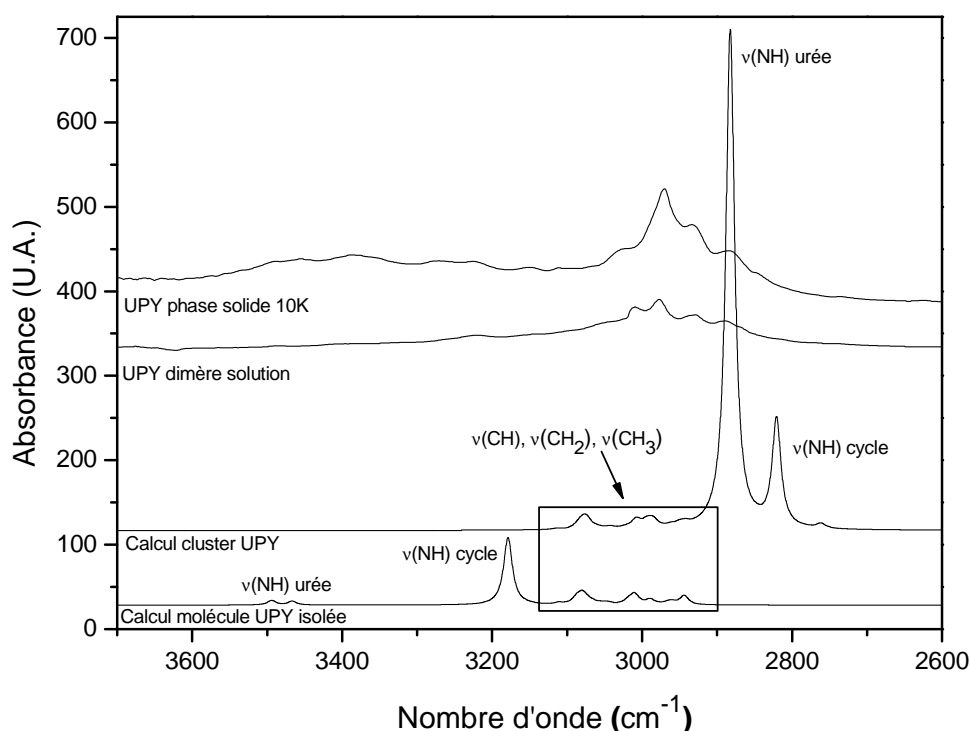


Figure 24 : Comparaison des spectres expérimentaux avec les spectres calculés SIESTA pour la molécule isolée et pour le cluster de deux molécules favorisant les liaisons hydrogènes dans la région de l'amide A.

Sur le spectre expérimental du précurseur en phase solide à 10 K on distingue deux régions : un large massif s'étendant entre 3600 et 3100 cm^{-1} et une série de pics plus intenses entre 3100 et 2800 cm^{-1} respectivement attribués dans la littérature (a) aux vibrations d'élongation de type $\nu(\text{NH})$ dans la gamme 3100-3000 cm^{-1} (et éventuellement $\nu(\text{OH})$ si le précurseur est partiellement hydrolysé) et (b) aux vibrations d'élongation de type $\nu(\text{CH})$ entre 3000 et 2800 cm^{-1} .

Dans cette région du spectre, les simulations ne permettent de reproduire correctement ni les intensités, ni les positions des bandes sur les spectres expérimentaux. Ces résultats suggèrent que les vibrations d'élongation interatomiques des groupes NH sont très sensibles à l'ordre supramoléculaire. Concernant le spectre calculé de la molécule isolée, les deux premiers pics de faible intensité situés à haute fréquence entre 3450 et 3500 cm^{-1} sont attribués aux modes de vibration d'élongation $\nu(\text{NH})$ du groupement urée libre. Le pic intense et bien défini à plus basse fréquence (2970 cm^{-1}) correspond quant à lui à la vibration $\nu(\text{NH})$ du cycle engagé par liaison hydrogène avec le groupement urée. Sur le spectre théorique du

cluster, on observe comme attendu, une disparition des $\nu(\text{NH})$ des urées libres à haute fréquence. Ces contributions apparaissent déplacées d'environ 600 cm^{-1} vers les basses fréquences avec une intensité qui diverge. L'établissement de liaisons hydrogènes affaiblissant les constantes de force des élongations interatomiques, la tendance est cohérente. L'augmentation de l'intensité signe une modification majeure de la répartition locale des charges. Sur le flanc haute fréquence des $\nu(\text{NH})$ du dimère, on observe d'abord les $\nu_s(\text{CH}_2)$ et les $\nu_s(\text{CH}_3)$ éthoxy puis les $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ alkyl et $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ éthoxy. Les vibrations $\nu(\text{CH}_3)$ du cycle apparaissent à plus haute fréquence comme attendu (voir tableau 2). À l'évidence les fréquences $\nu(\text{CH})$ calculées sont trop déplacées vers les hautes fréquences (de 50 à 100 cm^{-1}) par rapport aux fréquences expérimentales. Ce désaccord apparent pourrait s'expliquer par le fait que ces vibrations d'élongations interatomiques sont très sensibles aux interactions avec le solvant qui ne sont pas prises en compte dans la simulation.

Dans l'infrarouge lointain (figure 25) les spectres calculés sont comparés au spectre expérimental du précurseur en phase solide à 10 K (les différentes configurations expérimentales dont nous disposons au laboratoire ne permettent pas l'acquisition du spectre du précurseur en solution dans cette gamme de fréquence). L'exploitation des spectres est donc rendue difficile dans cette zone. Les bandes de vibration correspondent en effet à des modes de phonons et mettent en jeu les vibrations intermoléculaires étroitement liées à l'environnement des molécules qui est mal reproduit par les différents calculs. Comme attendu les dynamiques des spectres simulés sont radicalement différentes entre la molécule isolée et le cluster. La dynamique apparaît ici intimement liée aux interactions intermoléculaires par liaisons hydrogènes (figure 26). Les vibrations d'élongations intermoléculaires dues aux liaisons hydrogènes sont calculées à 145 cm^{-1} pour le cluster de deux molécules et situées à l'évidence à 152 cm^{-1} sur le spectre expérimental à 10 K en accord avec les positions obtenues dans la littérature^{13, 16}. Au dessus de 200 cm^{-1} on trouve principalement des modes intramoléculaires (déformations du cycle et des groupements éthoxy) très largement couplés (voir figure 25). Un relativement bon accord entre le spectre calculé du cluster et le spectre expérimental sur le nombre et la position des pics est malgré tout observé, même si les intensités ne sont respectées entre la simulation et le spectre expérimental. Cela montre encore une fois la pertinence d'une approche de simulation qui tient compte des interactions intermoléculaires type liaisons hydrogènes.

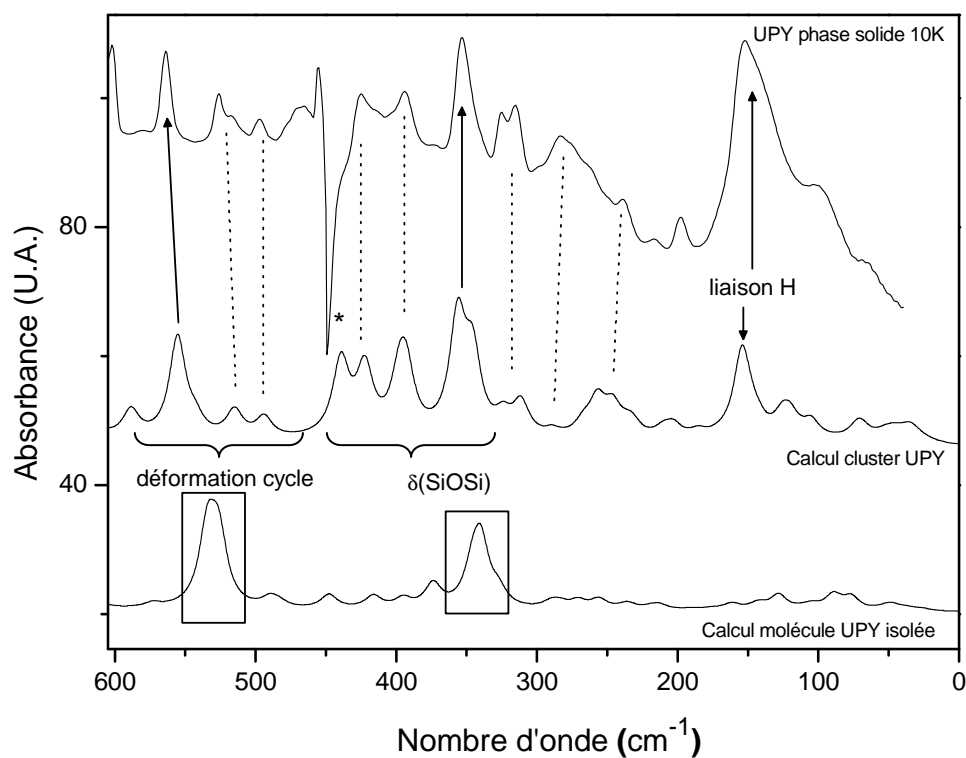


Figure 25 : Comparaison du spectre expérimental avec les simulations dans le lointain IR. La contribution marquée d'une étoile correspond à la jonction entre les spectres réalisés dans le moyen et le lointain infrarouge.

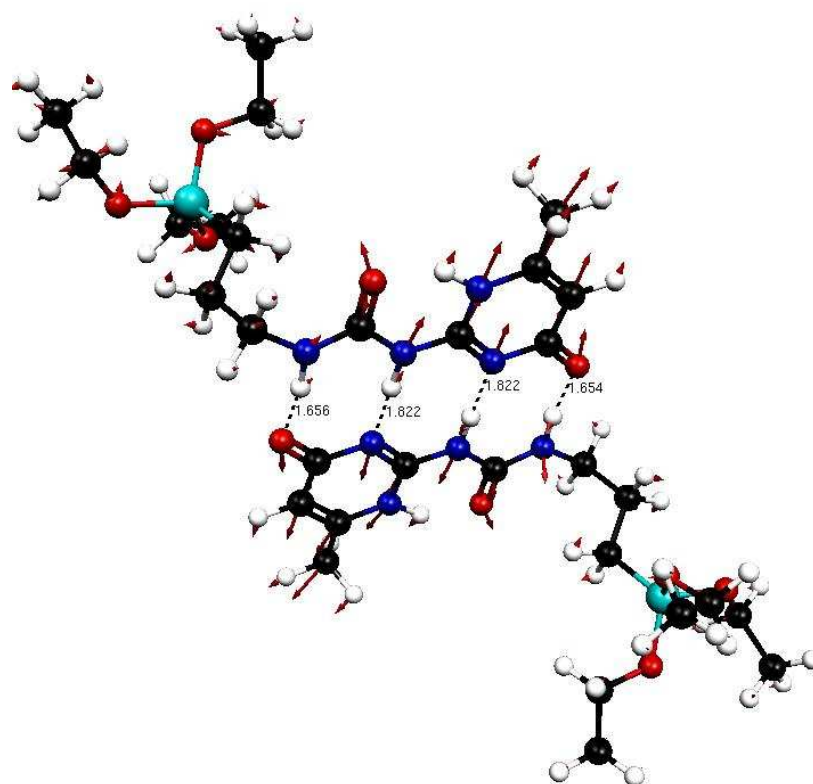


Figure 26 : vibration des liaisons hydrogènes intermoléculaires (145 cm^{-1}).

v calculée (cm-1) Siesta Molécule isolée	v calculée (cm-1) Siesta Cluster	Fréquence expérimentale (cm-1) Spectre à 10 K	Attribution calcul	Gamme de fréquence correspondante dans la littérature (cm-1)	Attribution littérature	Référence
3494	2882	3488; 3457; 3388; 3272; 3226; 3151	v(NH) urée (côté chaîne alkyl)	3550-3230; 3440- 3200	v(O-H); v(N-H) urée	4,5
3467	2847		v(NH) urée (coté cycle)			
3178	2820	2970	v(NH) cycle	3000-2960; 2930- 2920 2940-2915; 2890-2840	v _a (CH ₃); v _s (CH ₃) v _a (CH ₂); v _s (CH ₂)	4,6
3080; 3010; 2989; 2960; 2943		2971; 2933; 2884; 2848	v(CH) (groupements éthoxy, chaîne alkyl, cycle)			
1703	1702	1698	v(CO) urée	1670-1615	v(C=O) urée (Amide I)	4,5,7
1699	1668	1661	v(CO) cycle	1700-1680	v(C=O) cycle	4,5,7
1667	1654	1651	v(CC) + v(CN) cycle (s.)			
1598	1610	1585	v(CC) + v(CN) cycle (a.s.)			
1535	épaulement bande 1610	épaulement bande 1585	v(CN) urée + δ(NH) urée et cycle	1585-1515	δ(N-H) + v(C-N) urée (Amide II)	4,5,7
1514	1537	1523	v(CN) cycle + δ(NH) cycle et urée	1580-1490; 1585- 1515	δ(N-H) + v(CN) cycle	4
1443; 1412	1433	1442; 1413	δ(CH) (groupes triéthoxysilyle, chaîne alkyl, cycle)	1480-1440/1465- 1440 1480-1400; 1480-1430	δ _s (HCH) groupements CH ₂ et CH ₃ ou v(C=C), v(C=N)	4,6
			v(CC) (groupements éthoxy)	1405-1355	δ _s (HCH) (CH ₃ -chaîne insat.)	4
1360	1358	1363	δ(CH) (groupement éthoxy, chaîne alkyl)	1350-1250	v(C=C), v(C=N) (pyrimidine)	4
1324		1310	ρ(CH ₂) chaîne alkyl + v(CN) urée + v(CSi)	1260-1180	δ(O-H) et v(C=O)	4,6
1247	1268	1256	v(CN) urée + cycle			
1206		1192				
1157	1135	1170	ρ(CH ₃) groupement éthoxy	1170 (TEOS)	ρ(CH ₃) groupements triéthoxysilyles (OCH ₂ CH ₃)	4,6
1058	1052	1077	v(CO) groupement éthoxy	1106 (TEOS)	v _a (C-C+O); δ(COH)	4,6
946	930	963	v(SiO) + v(OC) + v(CC) groupement ethoxysilane	1090-1010	v _a (Si-O-C)	4,6
836	820	850	torsion du cycle (mouvement hors du plan)	1060-900	δ(C-C); déformation (Si- OH)	4,6
786		805	torsion du groupe CH ₂ CH ₃ (groupement éthoxy)	825-775	v(C=C), v(C=N) (pyrimidine)	4
756	769	776	mouvement global;			
732	735	744	combinaison de modes + cycle			
530		563	combinaison de modes urée + cycle			
340		352	combinaison de modes urée + cycle			

Tableau 2 : Principales fréquences de vibration du précurseur calculées pour la molécule isolée et pour le dimère à l'aide du code Siesta et relevées sur le spectre expérimental à 10K et attribution des modes dans le lointain et moyen Infrarouge ; comparaison avec les attributions de modes effectuées d'après la littérature.

III. Description des propriétés physico-chimiques du matériau

III-1. Attribution des modes de vibration infrarouge

Nous utilisons le même protocole expérimental que pour les mesures en température réalisées sur le précurseur.

Les spectres du matériau à température ambiante et à 10 K sont présentés sur la figure 27. Aucune transition de phase n'est observée en température dans tout le domaine allant de l'infrarouge moyen à l'infrarouge lointain. Une structuration classique avec la baisse de température est observée.

Les bandes du matériau apparaissent beaucoup plus larges que celles du précurseur ce qui indique une structure plus désordonnée.

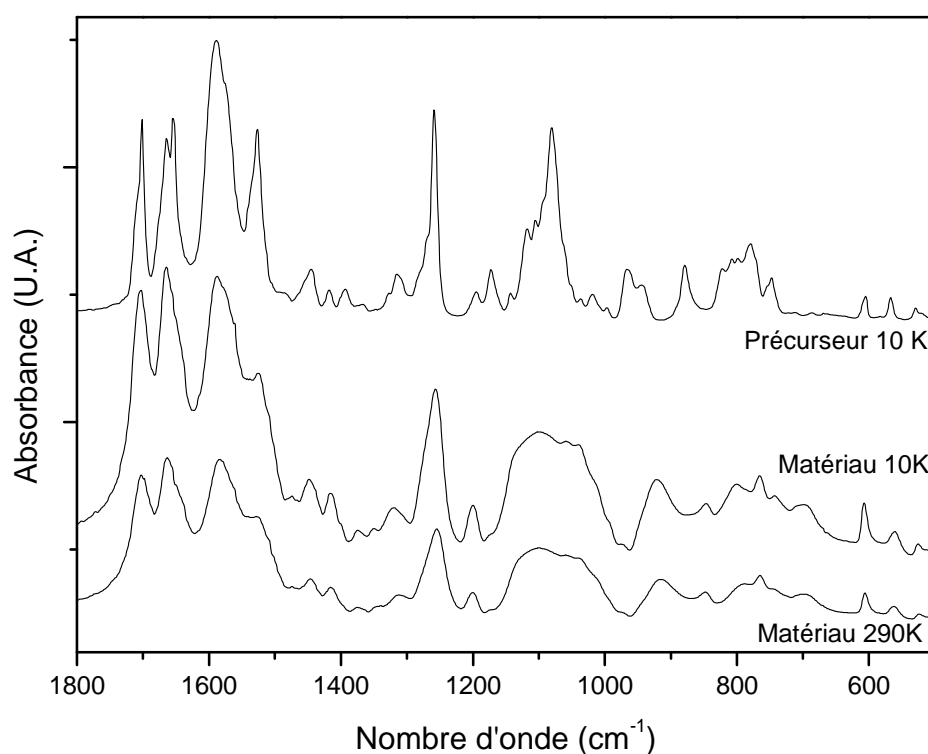


Figure 27 : Comparaison des spectres dans l'infrarouge moyen entre 1800 et 500 cm⁻¹ du matériau à température ambiante, à 10 K et du précurseur à 10 K.

En effet la formation de liaisons covalentes intermoléculaires de type Si-O-Si au cours de la polycondensation va induire une rigidification et une désorganisation générale du système. Cette étude permet également de conclure sur une moins bonne organisation du matériau par rapport au précurseur. Néanmoins dans la région des amides (figure 28) les vibrations du précurseur et du matériau sont assez comparables. Cela suggère une transcription de l'organisation locale du précurseur au matériau concernant l'arrangement des amides. Ainsi l'organisation intradimères semble conservée. Ce point est confirmé par l'observation de la région des vibrations d'élongation des $\nu(\text{NH})$ (figure 29). On note pour le composé final la disparition des bandes d'élongation $\nu(\text{CH})$ des groupements éthoxy à 2880 et 2750 cm^{-1} .

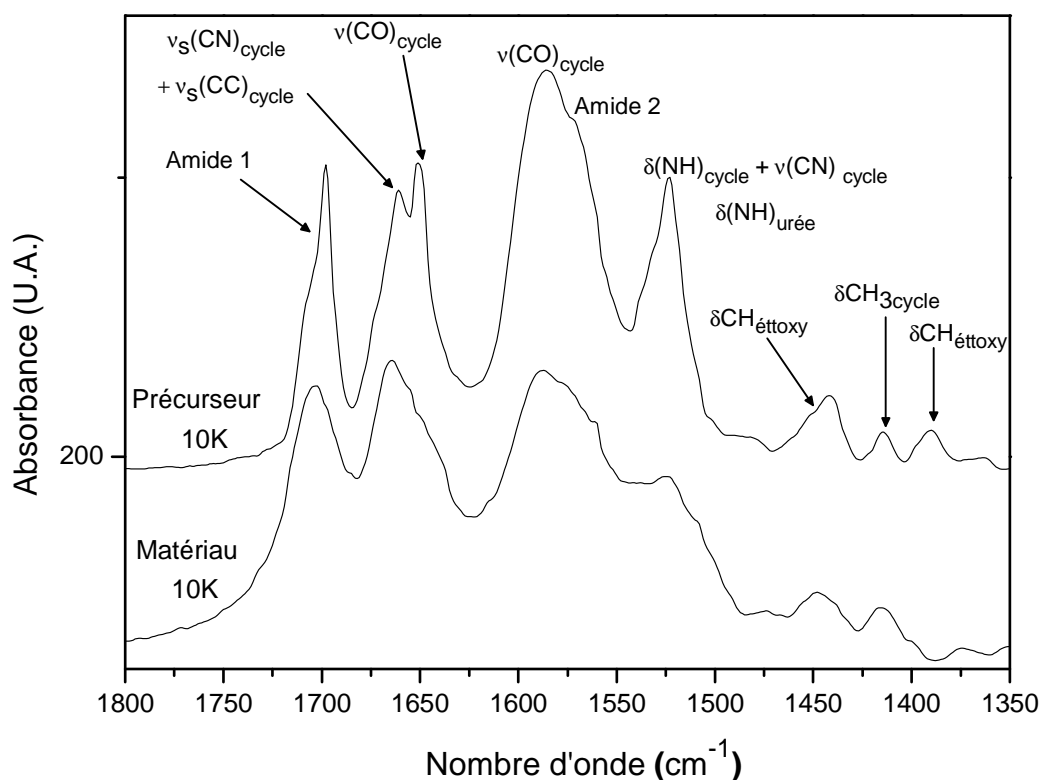


Figure 28 : Comparaison des spectres du matériau et du précurseur à 10 K dans la région des amides 1 et 2 entre 1800 et 1300 cm^{-1} .

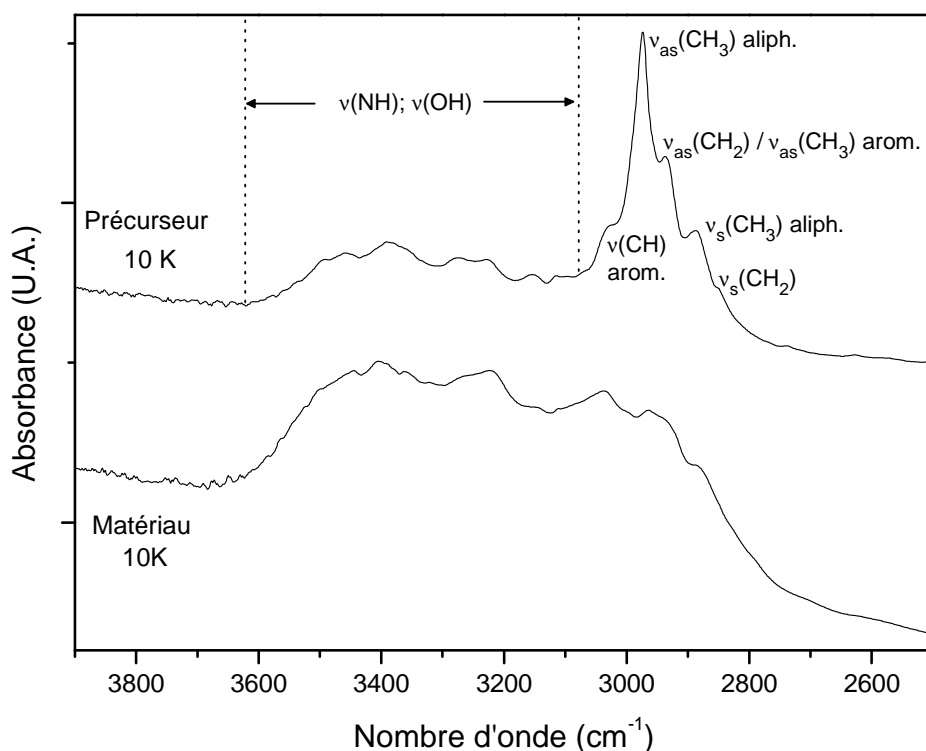


Figure 29 : Comparaison des spectres du matériau et du précurseur à 10 K dans la région située entre 4000 et 2500 cm^{-1} .

On s'intéresse maintenant à l'influence de la polycondensation sur la dynamique infrarouge de l'UPY. La figure 30 compare les spectres du précurseur et du matériau dans la région des ponts siloxanes. Suite à la polycondensation la dynamique apparaît profondément modifiée.

Dans la région située entre 1350 et 600 cm^{-1} , la disparition des bandes à 1170, 1081 et 963 cm^{-1} attribuées aux groupements éthoxysilanes OCH_2CH_3 au profit d'un large massif entre 1180 et 980 cm^{-1} confirme le bon déroulement de la synthèse sol-gel. Après l'ajout d'eau et d'acide dans le milieu, les groupements OCH_2CH_3 disparaissent pour laisser se former des liaisons covalentes intermoléculaires sous la forme de ponts siloxanes SiOSi dont la bande d'élongation $\nu_{\text{as}}(\text{SiO})$ se situe généralement entre 1100 et 1000 cm^{-1} . On note également la présence à 920 cm^{-1} d'une bande caractéristique de groupements SiOH , témoins d'une polycondensation incomplète (de l'ordre de 70 % d'après des caractérisations réalisées sur le matériau en RMN²⁹ Si à l'état solide).

A ce stade, l'attribution détaillée des bandes n'est pas possible. Nous verrons que l'étude de la cinétique sol-gel permet d'identifier de façon non ambiguë les contributions respectivement impliquées dans l'hydrolyse et la polycondensation. En première

approximation une attribution sur la base de la littérature est proposée à la fin de cette partie ; dans la région des amides les attributions sont proposées par filiation avec celles obtenues précédemment pour le précurseur.

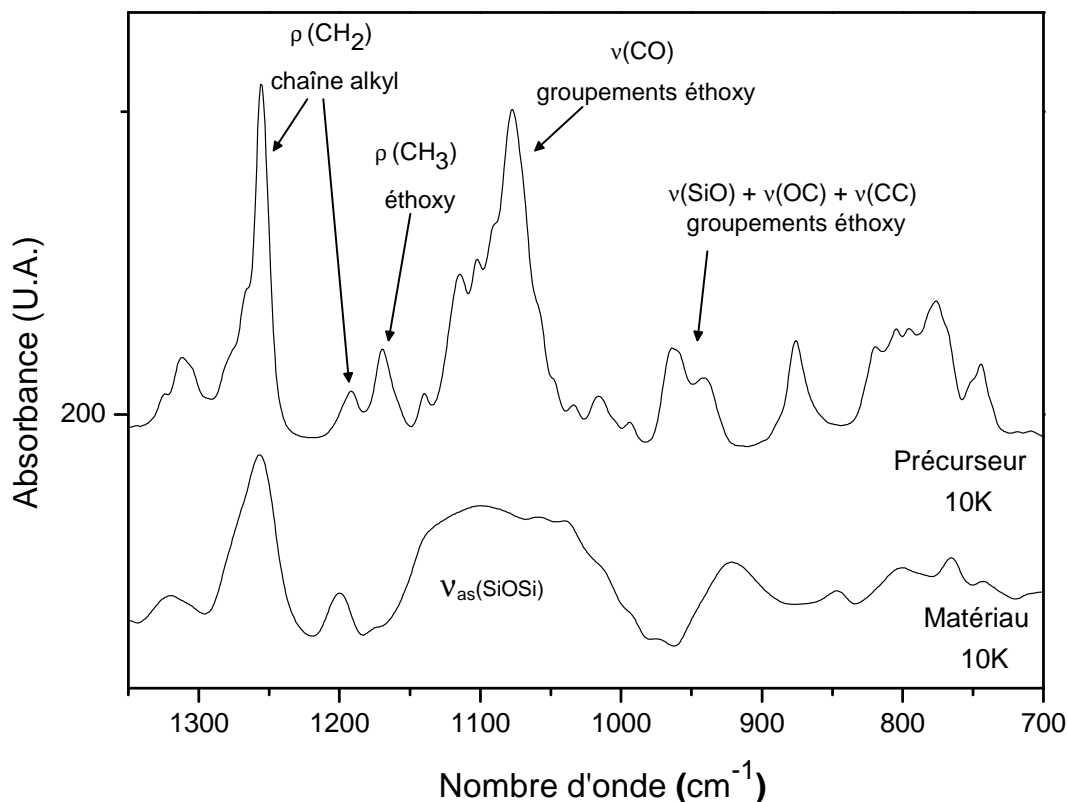


Figure 30 : Comparaison des spectres du matériau et du précurseur à 10 K dans la région située entre 1300 et 700 cm^{-1} .

Les attributions des principaux modes de vibration pour le matériau sont données dans le tableau 3.

Même si le matériau est moins bien structuré que le précurseur il possède une organisation à longue distance. Nous allons voir dans la partie qui suit qu'une résolution de la structure cristalline du composé est possible en partant du diagramme DRX du matériau à l'état solide sous forme de poudre.

Fréquence expérimentale précurseur (cm-1) Spectre à 10 K	Fréquence expérimentale matériau (cm-1) Spectre à 10 K	Attribution des fréquences
centrés autour de 3380		v(NH) urée (côté chaîne alkyl)
2970	massif compris entre 3600 et 2800	v(NH) urée (coté cycle)
		v(NH) cycle
compris entre 3000 et 2885		v(CH) (groupements éthoxy, chaîne alkyl, cycle)
1698	1703	Amide 1
1661	1663	v(CO) cycle
1651	épaulement bande 1163	v(CC) + v(CN) cycle (s.)
1585	1587	v(CC) + v(CN) cycle (a.s.) + Amide 2
1523	1525	v(CN) cycle (+ δ (NH) urée et cycle)
épaulement bande 1523	épaulement bande 1525	v(CN) urée (+ δ (NH) urée et cycle)
1413	1416	δ (CH) (groupes triéthoxysilyle, chaîne alkyl, cycle)
1256	1257	ρ (CH ₂) chaîne alkyl + v(CN) urée + v(CSi)
1192	1201	v(CN) urée + cycle
1170		ρ (CH ₃) groupement éthoxy
1077		v(CO) groupement éthoxy
	massif compris entre 1160 et 985	$v_{as}(\text{SiOSi})$
963		v(SiO) + v(OC) + v(CC) groupement éthoxysilane
	921	v(SiOH)
	700	δ (SiOSi)

Tableau 3 : Principales fréquences de vibration du matériau relevées sur le spectre expérimental à 10K, comparées aux fréquences de vibration du précurseur et attribution des modes du matériau (as : vibration antisymétrique ; s : vibration symétrique).

III-2. Résolution de la structure cristalline

Les diffractogrammes pour le précurseur et le matériau à l'état solide sont tracés sur la figure 31 en fonction de la norme du vecteur de diffusion q .

$$q = 4 \pi \sin \vartheta / \lambda$$

où 2ϑ est l'angle de diffusion et $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ est la longueur d'onde du faisceau incident (émis par l'anode en Cuivre).

Une première observation des deux diagrammes de diffraction des rayons X permet d'affirmer que les deux poudres possèdent une structure bien différente : le nombre et la position des raies varient. Deuxièmement les raies du diagramme du matériau sont plus larges indiquant une organisation à plus courte distance que pour le précurseur. On calcule une longueur de cohérence δL ($\delta L = 2\pi / \delta q$, où δq est la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction) d'environ 200 \AA .

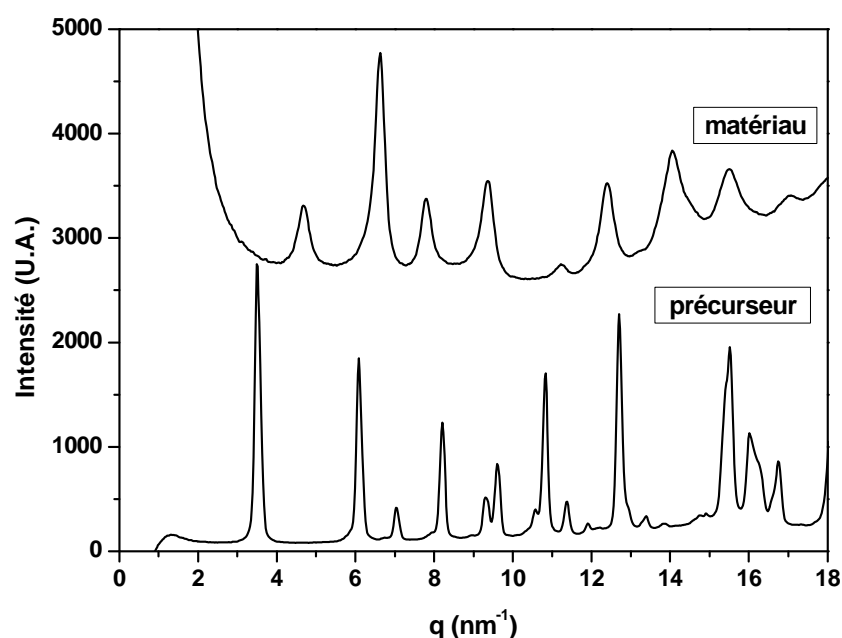


Figure 31 : diagramme de diffraction des rayons X pour le précurseur et le matériau

La structure cristalline du précurseur ayant été déterminée, nous nous intéressons à celle du matériau final. Toute la difficulté de cette détermination de structure réside dans le

fait que l'on ne dispose pas d'un monocristal du matériau. Il nous faut donc travailler à partir du spectre expérimental de la poudre microcristalline qui possède peu de raies de diffraction. Dans un premier temps il faut trouver la maille suivant laquelle le matériau cristallise.

On sait que la maille du précurseur comporte neuf dimères soit dix-huit monomères. On sait également que l'on conserve l'organisation sous forme de dimères au cours de la synthèse sol-gel. Connaissant le volume de la maille du précurseur qui cristallise dans un système trigonal ($V_p = \sqrt{3}/2 \cdot a^2 \cdot c = 8522 \text{ \AA}^3$) on peut en déduire le volume occupé par un dimère : $V_m = V_p/9 = 947 \text{ \AA}^3$ ($\sim 1000 \text{ \AA}^3$) qui est donc le plus petit volume de maille sur lequel on puisse travailler pour établir la structure du matériau. Il y aura en effet au moins un dimère par maille

Une étape préliminaire consiste à indexer les premières raies du diffractogramme. On se restreint dans un premier temps aux tous premiers pics du diagramme. On formule l'hypothèse simplificatrice que seuls les deux premiers paramètres du réseau réciproque, baptisés \mathbf{a}^* et \mathbf{b}^* , sont impliqués. Après quelques essais les positions des premiers pics nous donnent ainsi accès aux différents paramètres possibles : a^* et b^* , et à la valeur de l'angle γ^* qui représente l'angle formé par les vecteurs \mathbf{a}^* et \mathbf{b}^* , en utilisant la construction géométrique d'Ewald projetée dans l'espace à deux dimensions. On peut alors remonter aux paramètres a , b et c ainsi qu'aux angles α , β et γ du réseau direct en utilisant les équations suivantes :

$$\mathbf{a} = (2\pi/V^*) \mathbf{b}^* \wedge \mathbf{c}^*$$

$$\mathbf{b} = (2\pi/V^*) \mathbf{c}^* \wedge \mathbf{a}^*$$

$$\mathbf{c} = (2\pi/V^*) \mathbf{a}^* \wedge \mathbf{b}^*$$

où V^* est le volume de la maille dans l'espace réciproque défini par:

$$V^* = (2\pi)^3 / V$$

V est le volume de la maille dans l'espace direct (par exemple, $V = V_m \sim 1000 \text{ \AA}^3$).

On part tout d'abord de l'hypothèse qu'il y a seulement un dimère par maille et que l'axe **c** est perpendiculaire au plan (**a**, **b**) (c'est-à-dire que $\alpha = \beta = 90^\circ$). On détermine trois solutions possibles :

- solution (a) : une maille orthorhombique avec pour paramètres : $a = 27,39 \text{ \AA}$, $b = 10,35 \text{ \AA}$, $c = 3,550 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($V = 1006 \text{ \AA}^3$).
- solution (b) : une maille monoclinique avec pour paramètres : $a = 20,64 \text{ \AA}$, $b = 14,69 \text{ \AA}$, $c = 16,45 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 110^\circ$ ($V = 4687 \text{ \AA}^3$).
- solution (c) : une maille orthorhombique avec pour paramètres : $a = 38,785 \text{ \AA}$, $b = 14,68 \text{ \AA}$, $c = 18,12 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ($V = 10317 \text{ \AA}^3$).

Nous injectons ensuite ces paramètres dans un programme fortran qui permet de calculer la position des pics pour les trois mailles différentes possibles et on complète en incluant des règles de sélection.

La solution (a) avec pour règles de sélection : $0k0$ $k = 2n$ et $h00$ $h = 2n$, semble être celle qui correspond le mieux au diffractogramme expérimental (figure 32).

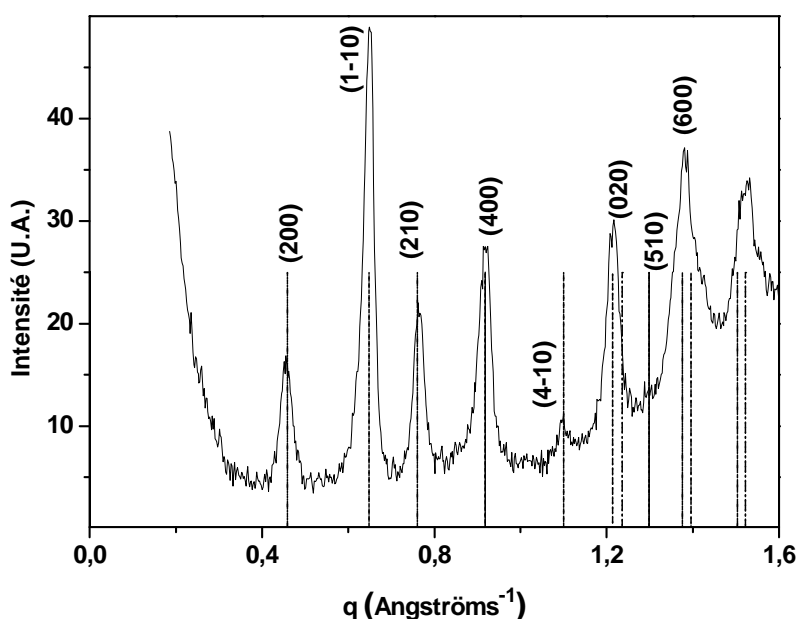


Figure 32 : Comparaison des positions des pics calculées pour la solution a ($a = 27.39 \text{ \AA}$, $b = 10.35 \text{ \AA}$, $c = 3.550 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) avec le diffractogramme expérimental

Nous avons émis l'hypothèse de la présence d'un seul dimère par maille or les règles de sélection trouvées ($0k0$ $k = 2n$ et $h00$ $h = 2n$) nous indiquent que nous en avons deux. En

effet, il n'est pas possible de satisfaire les conditions d'extinction si l'on n'a qu'un seul bloc (dimère) par maille. Par exemple pour la condition $h00$ $h = 2n$ on réalisera l'extinction si deux blocs se trouvent en opposition de phase. Pour 100 l'intensité doit être nulle. Le facteur de phase du premier bloc à l'origine de la maille vaut : $Q \cdot 0 = 0$, donc $e^{iQ \cdot r} = 1$. Le facteur de phase du second bloc (que l'on positionne à $\mathbf{a}/2$) vaut : $Q \cdot \mathbf{a}/2 = \mathbf{a} \cdot \mathbf{a}^*/2 = \pi$, donc $e^{iQ \cdot r} = -1$. La somme de l'onde diffusée pour les deux blocs qui composent la maille vaut : $1 + (-1) = 0$, l'extinction est bien réalisée. Nous considérons des mailles non primitives pour obtenir ces règles de sélection. Nous avons deux possibilités pour la maille : centrée (I) s'il existe une règle de sélection suivant \mathbf{c} ou deux faces centrées (C) s'il n'en existe pas. Dans le cas de maille centrée I ou C on a alors quatre translations fondamentales possibles : \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} et $(\mathbf{a} + \mathbf{b})/2$ pour une maille C, \mathbf{a} , \mathbf{b} , \mathbf{c} et $(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})/2$ pour une maille I. En fait on montre que ces mailles ne peuvent pas convenir. Elles ne permettent pas de recalculer correctement tous les nœuds du réseau réciproque. Par exemple la raie indexée (210) sur le diagramme expérimental ne peut exister ni en maille C, ni en maille I.

Puisque nous avons doublé le nombre de dimères par maille, il faut également doubler le volume de celle-ci et donc le paramètre c : $c = 7,100 \text{ \AA}$. Il nous faut ensuite attribuer à notre cristal l'un des 230 groupes d'espace répertoriés dans les tables de cristallographie. Ces groupes dépendent du type de réseau dans lequel le matériau cristallise mais également des règles de sélection et des opérations de symétrie. On va choisir un groupe d'espace qui possède un centre de symétrie que l'on fera coïncider avec celui du dimère. Comme le monomère ne possède aucun élément de symétrie – sauf l'identité – tous les atomes sont en position générale. Il y a quatre monomères par maille. A chaque atome donné du premier monomère les opérations de symétrie du groupe doivent faire correspondre trois autres atomes. On cherche donc un groupe tel que pour (xyz) en position générale on déduit trois autres positions (et pas plus). De plus les deux règles de sélection doivent être vérifiées. Après consultation des tables de cristallographie il apparaît qu'aucun groupe d'espace orthorhombique ne peut correspondre à notre composé. L'hypothèse la plus simple est alors une maille monoclinique simple construite à partir de la maille orthorhombique. On aurait donc plutôt une maille monoclinique qui diffère très peu d'une maille orthorhombique légèrement déformée (avec un angle proche de 90°). Un seul groupe satisfait aux différentes conditions, le groupe n°14, $P 2_1/b 1 1$ (ou $P 1 2_1/a 1$ pour un autre choix des axes qui donne de la même façon des positions différentes pour les atomes et qui est donc pas à considérer comme $P 2_1/b 1 1$). On a donc une maille primitive avec quatre éléments de symétrie : $P 2_1/b 1 1$ comprend 2_1 qui représente une transformation par rapport à un axe C_2 parallèle à \mathbf{a} suivi

d'une translation de $\mathbf{a}/2$ parallèle à l'axe, b qui est un miroir perpendiculaire à l'axe C_2 suivi d'une translation $\mathbf{b}/2$, i qui est l'élément de symétrie inversion et enfin E , l'élément identité. Ces quatre éléments de symétrie permettent donc de reconstruire les quatre monomères de la maille.

La translation $\mathbf{a}/2$ de l'élément de symétrie 2_1 produit la règle d'extinction $h00 \ h= 2n$. De même la translation $\mathbf{b}/2$, du miroir produit la règle de sélection $0kl \ k= 2n$.

Maintenant que nous avons défini la maille selon laquelle le matériau cristallise, il nous faut trouver la position des atomes dans ce réseau. Pour cela nous allons calculer l'intensité des raies ($I(\mathbf{q})$) qui dépend directement du facteur de structure ($F(\mathbf{q})$), lui-même étant lié au positionnement des atomes dans la maille :

$$I(\mathbf{q}) \sim |F(\mathbf{q})|^2$$

$$\text{et } F(\mathbf{q}) = \sum_{\text{atomes}} f_{\text{atome}} \cdot \exp(i \cdot \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{\text{atome}})$$

avec f_{atome} le facteur de diffusion atomique différent pour chaque type d'atome (O, N, C ou Si) dépendant de q , x , y et z les coordonnées de chaque atome et h , k , l les indices de Miller. Pour la réflexion (hkl) on a : $\mathbf{q} = h \cdot \mathbf{a}^* + k \cdot \mathbf{b}^* + l \cdot \mathbf{c}^*$.

A ce stade on effectue l'hypothèse que le monomère du matériau présente la même structure que le précurseur.

Dans un premier temps nous devons calculer la position de tous les atomes d'un dimère les uns par rapport aux autres. En effet nous ne disposons que des coordonnées d'un monomère dans le repère du précurseur. Après avoir réalisé un changement de repère nous calculons les coordonnées du second monomère constituant le dimère dans un repère cartésien (\mathbf{i} , \mathbf{j} , \mathbf{k}) orthonormé en utilisant le centre d'inversion \mathbf{I} de la molécule dimère (figure 33).

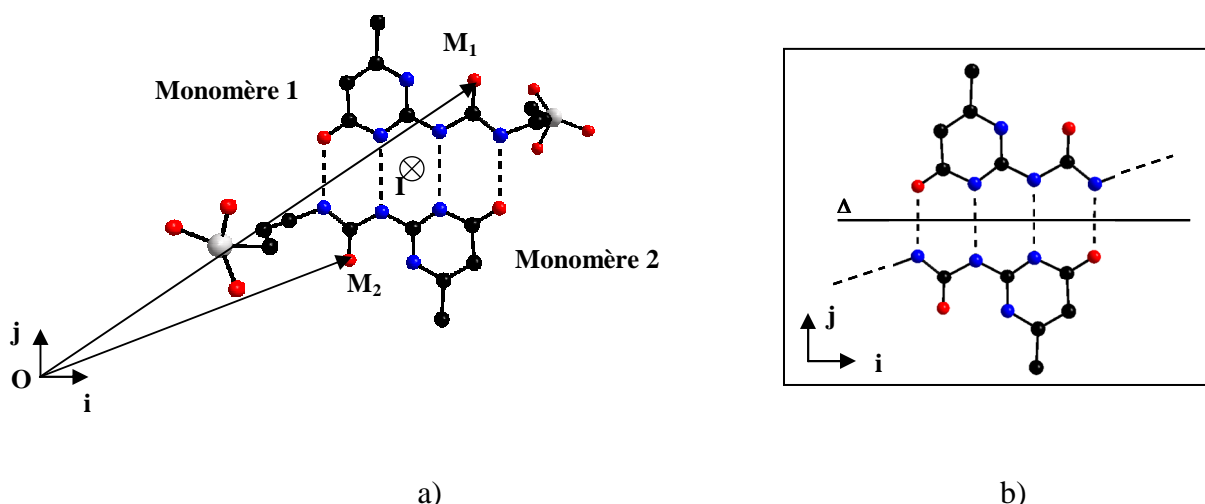


Figure 33 : a) position du centre d'inversion **I** dans le dimère. Les queues du dimère comportant l'atome de silicium en grisé montent (ou descendent) dans un plan perpendiculaire à celui de la figure; b) Axe Δ du dimère.

$$\mathbf{OM}_2 = \mathbf{OM}_1 + \mathbf{M}_1\mathbf{I} + \mathbf{IM}_2$$

et comme

$$\mathbf{IM}_2 = -\mathbf{IM}_1$$

$$\mathbf{OM}_2 = \mathbf{OM}_1 + 2\mathbf{M}_1\mathbf{I} = \mathbf{OM}_1 + 2(\mathbf{OI} - \mathbf{OM}_1) = 2\mathbf{OI} - \mathbf{OM}_1$$

Nous possédons maintenant les coordonnées relatives des atomes du dimère les uns par rapport aux autres dans le repère $(\mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$. Les positions des atomes des trois autres monomères sont obtenues en appliquant les opérations de symétrie. Il faut encore trouver l'orientation la plus favorable des dimères qui permettra d'obtenir des intensités théoriques proches de l'intensité des pics expérimentaux. Pour cela il suffit de calculer les intensités théoriques pour différentes orientations du dimère dans le repère de la maille. La position du dimère dans le repère de la maille doit être repérée par trois angles : les deux premiers permettent de définir la position de l'axe du dimère Δ (figure 33-b)) dans la maille, le troisième permet de définir l'orientation du plan du dimère par rapport à l'axe Δ . Le cycle et le groupement urée constituent le plan du dimère, la chaîne alkyl et le groupement triéthoxysilane se situent dans un plan perpendiculaire à celui du dimère.

Les intensités des pics sont calculées pour les différentes orientations du dimère en faisant simplement varier les valeurs des trois angles.

La meilleure solution est celle pour laquelle on obtient le critère de diffraction le plus faible. Cela revient à calculer l'orientation de la molécule pour laquelle l'erreur sur l'intensité calculée (ΔI_{calc}) est la plus faible possible devant l'erreur estimée sur la mesure :

$$\text{Crit. diff.} = \sum_{\text{raies}} \frac{(I_{\text{mes}}(l) - I_{\text{calc}}(l))^2}{I_{\text{mes}}(l)}$$

où $I_{\text{mes}}(l)$ est l'intensité mesurée de la raie l , $I_{\text{calc}}(l)$ est son intensité calculée et *raies* est le nombre de raies calculées. Le bruit de fond a été pris en compte pour le calcul de I_{mes} et ΔI_{mes} . On a $\Delta I_{\text{mes}} = \sqrt{I_{\text{mes}}}$ (erreur statistique).

On doit également tenir compte de l'encombrement en vérifiant que les atomes des différentes molécules ne se superposent pas et des distances inter silicium. En effet les atomes de silicium doivent être suffisamment proches pour permettre la formation de ponts siloxanes. Sachant que la liaison Si-O a une longueur de 1,67 Å (d'après la structure cristallographique du précurseur) et que la valeur de l'angle Si-O-Si est de 143,90°, on obtient une distance maximum de 3,17 Å entre deux atomes de silicium.

Les calculs sont réalisés en utilisant un programme Fortran. Les intensités sont calculées pour les douze premières raies. Les premiers calculs sont menés en tenant compte des deux orientations possibles pour le groupe d'espace n° 14 (P 2₁/b 1 1 et P 1 2₁/a 1) et en prenant en compte tous les atomes du dimère. Ces calculs conduisent à l'obtention de solutions particulières pour les deux orientations du groupe. Cependant pour les solutions trouvées les distances inter silicium restent trop élevées pour pouvoir espérer former des ponts siloxanes. À ce stade nous avons donc considéré le fait qu'à la différence du corps de la molécule qui est rigide, le groupement SiO₃ en bout de molécule est désordonné et souple et nous avons donc choisi de l'éliminer du calcul pour trouver la meilleure solution. Finalement la solution retenue est P 2₁/b 1 1 avec une valeur précise des trois angles.

Le résultat du calcul est comparé au diffractogramme expérimental sur la figure 34 où les intensités calculées ont été convoluées par une gaussienne de largeur $\delta q = 2 \pi / 200$ (Å⁻¹). L'accord est convenable pour les premières raies.

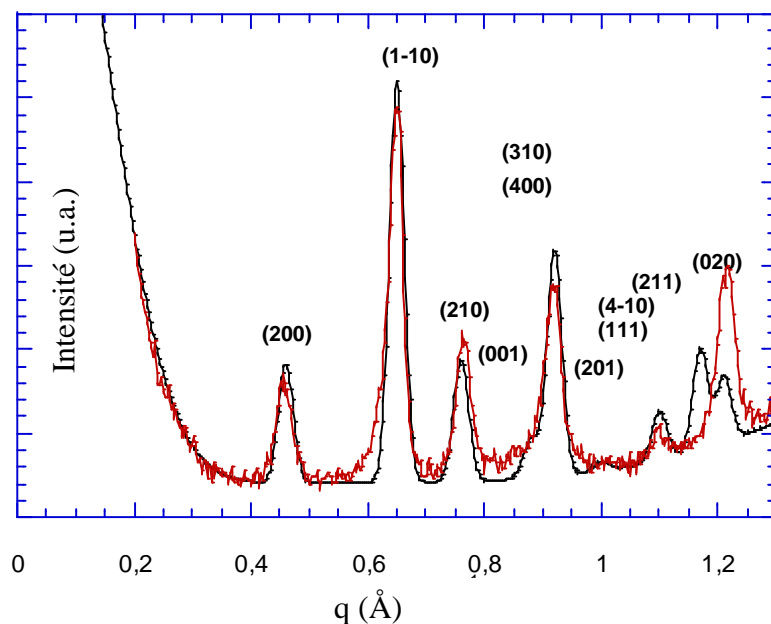
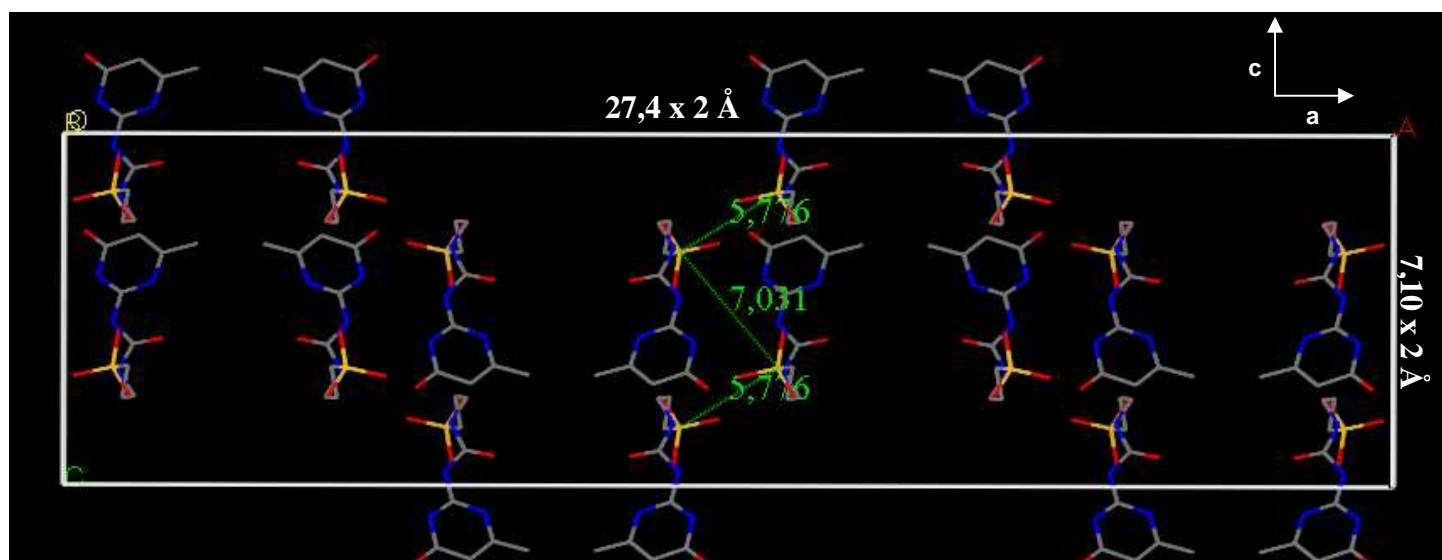


Figure 34 : Comparaison des diffractogrammes expérimental et calculé.

Nous avons représenté à l'aide du logiciel Material Studio la position des molécules du matériau suivant le plan (**a,c**) (figure 35-(a)) et suivant le plan (**a,b**) (figure 35-(b)) ; $\gamma \sim 90^\circ$. Les groupes $\text{Si}(\text{OEt})_3$ tels que déterminés dans le précurseur sont rétablis dans cette représentation pour avoir une idée très schématique des positions des atomes de Silicium les uns par rapport aux autres.

a)



b)

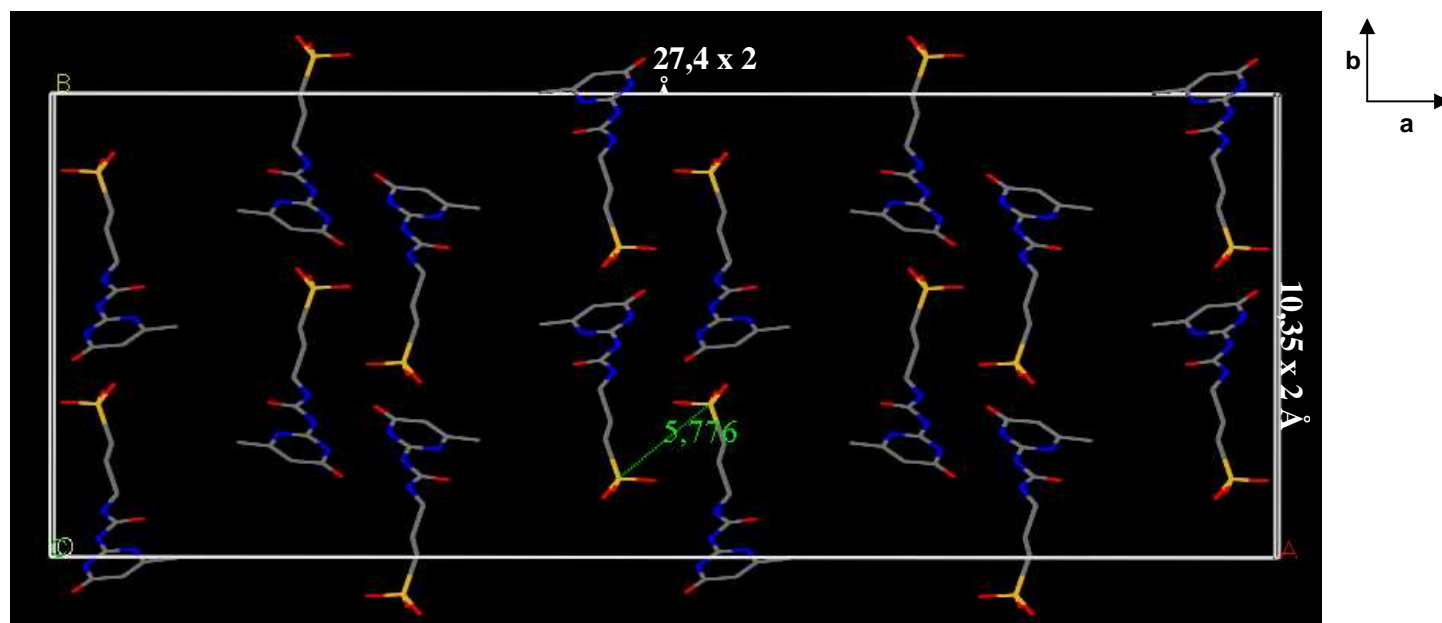


Figure 35 : Orientation des dimères dans la maille du matériau ; (a) dans le plan (a ; c) ; (b) dans le plan (a ; b).

D'après cette représentation les atomes de silicium les plus proches sont alors distants de 5,776 ou 7,031 Å ce qui représente des distances à priori trop importantes pour permettre la formation de liaisons Si-O-Si. Toutefois, nous avons déjà dit que cette partie de la molécule possède certainement une structure assez différente de celle représentée sur la figure 35 (plus désordonnée, plus souple) et ne peut par conséquent pas être correctement décrite par le modèle. En considérant cette hypothèse et en faisant bouger individuellement les groupements Si-O₃, des ponts siloxanes peuvent être formés le long de l'axe **c**. De plus les liaisons hydrogène assurent la cohésion des molécules suivant l'axe **b**. Nous avons donc un matériau lamellaire avec la formation de plans suivant le plan (**b** ; **c**).

Cette dernière hypothèse est confirmée par les clichés de microscopie électronique à balayage de ce composé (figure 36) sur lesquels on peut observer la présence de plaques agglomérées.

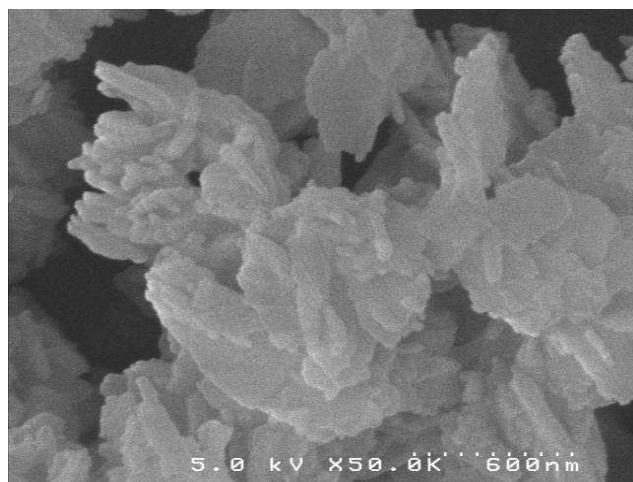
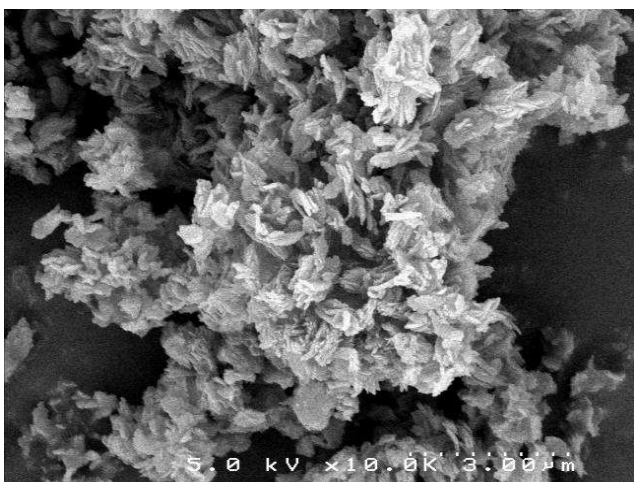


Figure 36 : clichés de MEB du matériau final.

CONCLUSION

Les différentes études menées dans ce chapitre nous ont permis de compléter les caractérisations physico-chimiques réalisées dans le cadre de la thèse de Guilhem Arrachart sur un système hybride dérivé de l'uréidopyrimidinone.

Pour commencer une étude théorique détaillée des propriétés vibrationnelles du précurseur a été réalisée. Des calculs *ab initio* ont permis dans un premier temps de relaxer la structure de la molécule du précurseur dans l'état fondamental. Dans un deuxième temps le calcul des fréquences de vibration a conduit à une meilleure attribution des modes de vibration. La meilleure simulation du spectre expérimental à 10K est obtenue pour le calcul avec Siesta sur le cluster de deux molécules. L'influence des interactions par liaisons hydrogènes entre les molécules du dimère sur la dynamique infrarouge est étudiée en détails. Les interactions faibles intermoléculaires par liaisons hydrogènes qui jouent un rôle important dans le système sont prises en compte de façon assez satisfaisante par les calculs *ab initio*.

Le matériau est obtenu par hydrolyse-condensation du précurseur en solution. Le composé final obtenu après élimination du solvant possède une organisation à longue distance. Une transcription de la structure locale du précurseur sous forme de dimères de deux molécules associées par liaisons hydrogènes est obtenue dans le matériau hybride après synthèse sol-gel. La résolution de sa structure cristalline a été menée. Le composé cristallise suivant une maille monoclinique avec pour paramètres de maille $a = 27.39 \text{ \AA}$, $b = 10.35 \text{ \AA}$, $c = 7.11 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$, dans le groupe d'espace $P 2_1/b 1 1$. La molécule est orientée dans la maille de manière à pouvoir former une structure lamellaire dans le plan (**b**, **c**). La cohésion au sein des lamelles est assurée par des liaisons hydrogènes interurées suivant l'axe **b** et par la formation de ponts siloxanes suivant l'axe **c**. Il n'y a pas d'organisation à longue distance associée aux parties inorganiques.

A ce stade, nous avons défini en détail le système hybride précurseur/matériau dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone. Nous allons maintenant nous intéresser aux mécanismes physiques qui dirigent l'organisation du matériau en solution au cours de la synthèse sol-gel.

BIBLIOGRAPHIE

-
- ¹ a) Beijer F. H., Kooijman H., Spek A. L., Sijbesma R. P., Meijer E. W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 75 ; b) Beijer F. H., Sijbesma R. P., Kooijman H., Spek A. L., Meijer E. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6761-6769.
- ² G. Arrachart, *Auto-assemblage d'organosilices par reconnaissance moléculaire*, thèse de doctorat, **2005**.
- ³ Chalmers J.M., Griffiths P. R., *Handbook of Vibrational Spectroscopy*, Volume 1, Ed. Wiley, **2002**.
- ⁴ a) Socrates G., *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, Third Edition, Wiley and Sons Ltd., **2001**; b) Colthup N. B., Daly L. H., Wiberley S. E., *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Third Edition, Academic Press Inc., **1990**.
- ⁵ a) Luo N., Wang N., Ying S-K., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4405-4409; b) Heintz A. M., Duffy D. J., Nelson C. M., Hua Y., HsuWu Suen S. L., Paul C. W., *Macromolecules*, **2005**, 38 (22), 9192-9199.
- ⁶ Innocenzi P., *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, 316, 309-319.
- ⁷ Shi Y., Zhan X., Luo Z., Zhang Q., Chen F., *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.*, **2008**, 46, 3433-2444.
- ⁸ a) Orel, B.; Jese, R.; Vilcnik, A.; Stangar, U.L., *J. Sol-Gel Science Tech.*, **2005**, 34 (3), 251-265 ; b) Surca Vuk A., Fir M., Jese, R., Vilcnik, A., Orel, B., *Progress in Organic Coatings*, **2008**, 63, 123-132.
- ⁹ a) Brubach J-B., Mermet A., Filabozzi A., Gerschel A., Roy P., *J. Chem. Phys.*, **2005**, 122, 184509; b) Dörr S., Schade U., Hellwig P., *Vib. Spectros.*, **2008**, 47, 59-65.
- ¹⁰ Careri G., Buontempo U., Galuzzi F., Scott A.C., Gratton E., Shyamsunder E., *Phys. Rev. B*, **1984**, 30, 4689-4702.
- ¹¹ Jadzyn J., Stockhausen M, Zywuicki B, *J. Phys. Chem.*, **1987**, 91, 754-757.
- ¹² Pichon B., *Étude approfondie de l'auto-organisation de silices hybrides comportant des groupes urées et aromatiques*, thèse de doctorat, **2004**.
- ¹³ G. De Nunzio, *Étude des excitations vibrationnelles non-harmoniques dans les cristaux moléculaires possédant des chaînes unidirectionnelles de liaisons Hydrogène : l'acétanilide et ses dérivés deutérés*, thèse de doctorat, **1995**.

¹⁴ Payne M.C., Teter M.P., Allan D.C., Arias T.A., Joannopoulos J.D., *Rev. Mod. Phys.*, **1992**, 64, 1045.

¹⁵ Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.V.R., Pople J.A., *Ab initio molecular orbital theory*, **1986**, John Wiley & Sons, New York.

¹⁶ Hurley W. J., Kuntz I. D., Leroi G. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88,14, 3199-3202

Chapitre III

Étude des mécanismes d'auto-assemblage de silices hybrides mono et bisilylées : influence des liaisons hydrogènes

INTRODUCTION

Les propriétés physico-chimiques des polysilsesquioxanes dépendent de la structuration des matériaux obtenus par voie sol-gel. La compréhension des propriétés d'auto-assemblage des molécules de précurseur conduisant à la silice hybride est donc un prérequis au contrôle des propriétés physiques de ces systèmes.

Il apparaît donc indispensable d'identifier les différents processus à l'origine de l'apparition et de la croissance du matériau en solution et de déterminer les mécanismes contrôlant les cinétiques de la réaction (diffusion des molécules en solution, attachement). Il est également primordial de comprendre le poids relatif des interactions covalentes (ponts siloxanes Si-O-Si) qui figent le système et non covalentes qui l'organisent (liaisons hydrogènes intermoléculaires¹, en particulier).

Jusqu'à présent, de nombreuses études ont été menées sur l'influence de la nature de l'espaceur organique sur la cristallinité du composé final. Elles ont permis la mise en place d'un grand savoir-faire empirique concernant la synthèse de ces composés². Des suivis *in situ* de la synthèse sol-gel ont également été réalisés en IRTF³ et en diffraction rayons X⁴ mais la compréhension des mécanismes physiques qui régissent l'organisation de tels matériaux reste une question largement ouverte.

C'est dans ce cadre que la synthèse de différents composés hybrides est suivie *in situ* au cours du temps. Nous avons réalisé une étude expérimentale multi-échelle par couplage de différentes techniques. La spectroscopie infrarouge résolue en temps nous permet le suivi de l'hydrolyse-condensation ainsi que l'évolution des interactions faibles pendant la synthèse à une échelle moléculaire. La microscopie sous lumière blanche et polarisée donne des informations sur la morphologie du matériau à une échelle micrométrique. Enfin la diffusion de lumière vient compléter les résultats obtenus en microscopie optique à une échelle nanométrique.

Nous étudions en détail dans ce chapitre les mécanismes d'auto-assemblage de deux précurseurs de polysilsesquioxanes : l'un est susceptible de s'organiser via des liaisons hydrogènes inter-précurseur et l'autre pas. Le premier précurseur (figure 1-a) expose en solution ses deux groupements urées vers l'extérieur de la molécule qui sont alors susceptibles de créer des interactions via des liaisons hydrogènes avec les autres molécules de précurseur. C'est un précurseur bisilylé comportant un groupement phénylène séparant deux groupements urées. Le second précurseur (figure 1-b) est le dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone étudié en détail au chapitre 2. Il présente une organisation en solution sous forme de dimères via quatre liaisons hydrogènes intermoléculaires. Dans ce cas, le précurseur ne peut plus interagir par liaisons hydrogènes avec les autres molécules de précurseur en solution.

Le but de cette étude est donc d'élucider l'influence de la composante organique, essentielle dans le contrôle de la structuration des silices hybrides, sur l'organisation de ces matériaux. Une attention particulière est portée sur le rôle de la liaison hydrogène sur les mécanismes d'auto-assemblage en solution.

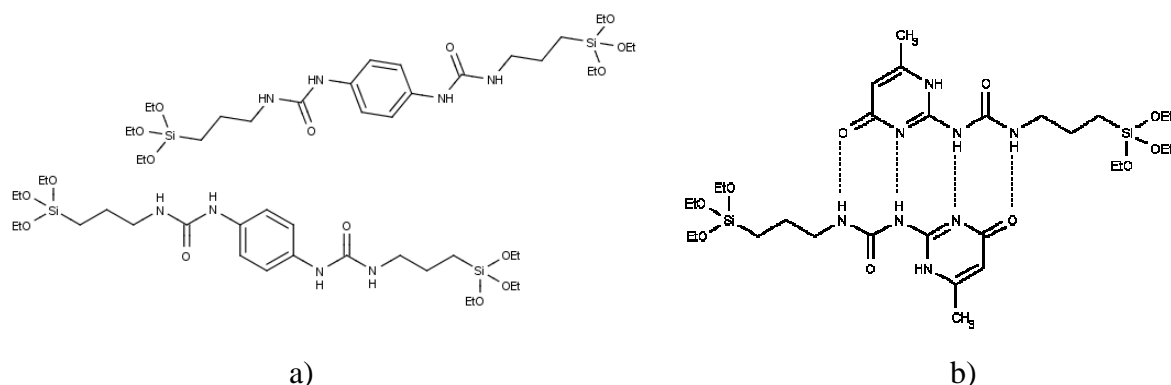


Figure 1 : a) premier précurseur : monomères en solution; b) deuxième précurseur : dimère en solution.

I. Étude du mécanisme de croissance du dérivé monosylilé de l'uréidopyrimidinone (UPY/MUPY)

Nous nous intéressons dans un premier temps au système dont la structure finale est présentée au chapitre précédent. La principale caractéristique de ce précurseur est son organisation initiale sous la forme de dimères en solution qui hypothèque largement la formation de liaisons hydrogènes inter-précurseurs.

I-1. Microscopie optique sous lumière polarisée

L'étude *in situ* de la formation du matériau en microscopie optique sous lumière polarisée a permis de déterminer d'une part, l'évolution de la morphologie du matériau en solution au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation à une échelle microscopique et d'autre part de quantifier la cinétique de croissance du matériau par voie-sol-gel tout en précisant les paramètres expérimentaux déterminants pour la cinétique.

I-1-1. Protocole expérimental

Nous utilisons un microscope polarisant en transmission de type Leitz 12 POL S permettant de travailler à la fois sous lumière blanche et sous lumière polarisée (figure 2-a). Le schéma d'un microscope polarisant est représenté sur la figure 2-b. Cette configuration permet de révéler une organisation particulière éventuelle au sein de l'échantillon.

Le microscope est équipé d'une caméra numérique CCD de type Sony XCD-X710, 1024 × 768 pixels pour la prise d'images et de films en noir et blanc, d'un appareil photo numérique Nikon pour la prise d'images couleurs et d'une platine de thermalisation Instec réglée à 0.1 °C qui permet des mesures à hautes et basses températures (refroidissement par circulation d'un flux d'azote liquide dans la platine).

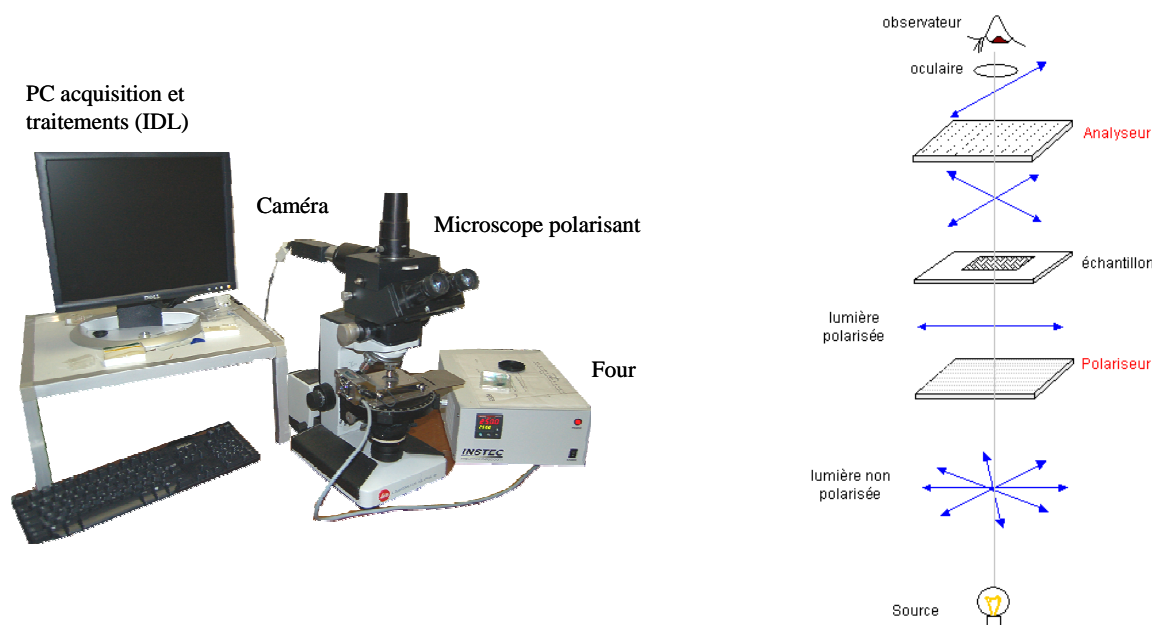


Figure 2 : a) Photo du dispositif expérimental ; b) Schéma d'un microscope polarisant.

Le précurseur UPY est préalablement dissout dans du tétrahydrofuranne (THF) puis un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique est ajouté. Compte tenu des faibles quantités de matière utilisées, l'observation du milieu réactionnel a été réalisée dans un capillaire scellé. Cette façon de procéder évite toute évaporation du solvant pouvant influencer la cinétique de la réaction. Le capillaire est en verre avec une épaisseur de l'ordre de 200 μm . Une fois le mélange eau-acide ajouté au précurseur en solution dans le THF, le milieu réactionnel est agité puis le capillaire est rapidement immergé dans la solution pour en prélever une petite quantité. Il est ensuite scellé et placé sous microscope.

Un chronomètre est déclenché dès l'instant où les réactifs sont mis en présence. La synthèse est réalisée dans différentes conditions expérimentales (température, pH, concentration, etc).

I-1-2. Résultats et discussion

I-1-2-1. Étude morphologique du matériau en solution

L'étude morphologique du matériau est réalisée à température ambiante. Le rapport volumique THF/eau utilisé est de 2/1 pour permettre une dissolution complète du précurseur. Le pH choisi est de l'ordre de 2. Nous avons vu au chapitre 1 qu'il correspond au point isoélectrique où le potentiel électrique des espèces silicates en solution est neutre. Autour de ce pH le temps de gelation pour les silicates est maximum ce qui revient à dire que la vitesse de condensation est minimum⁵. Dans ces conditions la mise en place des liaisons covalentes se fait très progressivement permettant ainsi aux interactions non covalentes d'influencer (potentiellement) la structuration du composé.

À l'instant $t = 0$, qui correspond au déclenchement du chronomètre au moment de l'ajout du mélange eau-acide dans le milieu réactionnel, le milieu est parfaitement limpide. Après un temps de latence de quelques minutes durant lequel aucune évolution n'est observée ni à l'œil nu, ni sous microscope, on voit apparaître sous lumière blanche de nombreux points de nucléation et la solution se trouble. A partir des points de nucléation qui apparaissent simultanément, des objets (figure 3) grossissent. Ces derniers possèdent une morphologie de type sphérique (sphérulites) et atteignent une taille maximale de l'ordre de 20 à 25 μm . Leur distribution en taille est relativement homogène. Lorsque les sphérulites entrent en contact (figure 3-b), elles ne coalescent pas indiquant que l'on est bien en présence d'objets solides. On observe également sur certaines photos la présence au centre des objets de fractures de contrainte (figure 3-b) que l'on pourrait attribuer au relargage des molécules d'eau qui diffuseraient au moment de la polycondensation vers la surface des objets (Polycondensation : $\text{Si-OH} + \text{HO-Si} \longrightarrow \text{Si-O-Si} + \text{H}_2\text{O}$)⁵.

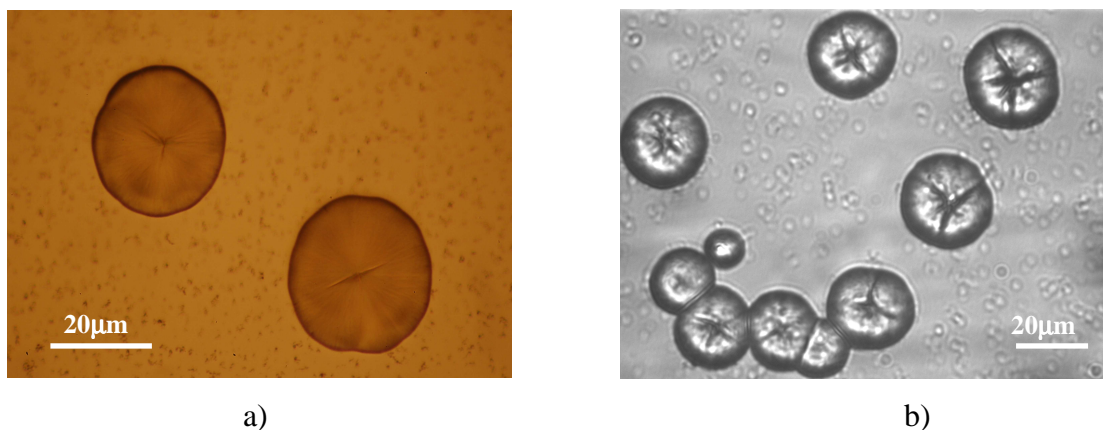


Figure 3 : Matériau en solution sous lumière blanche.

Les sphérulites sont biréfringentes dès leur apparition, signe de la présence d'une organisation au sein des objets (figure 4). La biréfringence est en effet une propriété caractéristique des milieux organisés dans lesquels la lumière se propage de façon anisotrope. Pour ces composés, l'indice de réfraction (ou la vitesse de propagation de la lumière) n'est pas un scalaire unique, il dépend des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. Mais il existe au moins une direction pour laquelle l'indice est indépendant de la direction de polarisation. Cette direction représente l'axe optique du milieu. On peut alors distinguer les milieux uniaxes (systèmes cristallins trigonal, tétragonal ou hexagonal) qui possèdent un unique axe optique, des milieux biaxes (systèmes cristallins triclinique, monoclinique, orthorhombique) qui en possèdent deux. Dans le cas des milieux uniaxes qui ont deux indices de réfraction (indice ordinaire n_o et indice extraordinaire n_e) la biréfringence représente la différence entre les deux indices : $\Delta n = n_e - n_o$. Pour les milieux biaxes la biréfringence s'exprime sous forme matricielle.

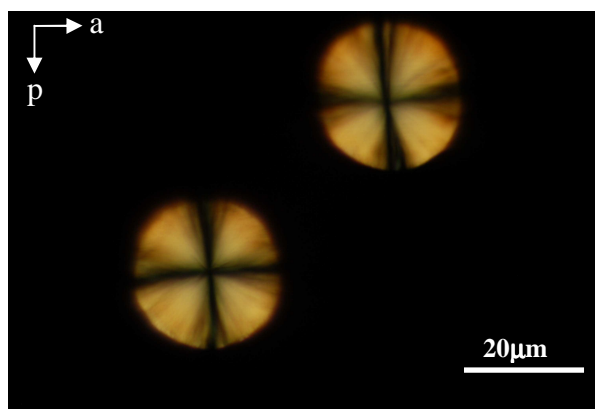


Figure 4 : Matériau en solution sous lumière polarisée.

Sous lumière polarisée (analyseur et polariseur croisés) on observe dans notre milieu la présence de croix de Malte (figure 4) caractéristiques d'une organisation de type cristal liquide nématique (figure 5). Rappelons brièvement que les cristaux liquides représentent un état particulier de la matière combinant les propriétés des liquides et des solides cristallins. On parle pour cet état de mésophase. La phase nématique représente la plus simple des mésophases et la plus proche du liquide isotrope. Les molécules possèdent dans ce cas un unique ordre d'orientation. Les croix de Malte observées correspondent aux directions particulières de l'analyseur et du polariseur suivant lesquelles l'intensité est minimum. Ce type de biréfringence permet de déduire que l'organisation des objets observés a une symétrie radiale.

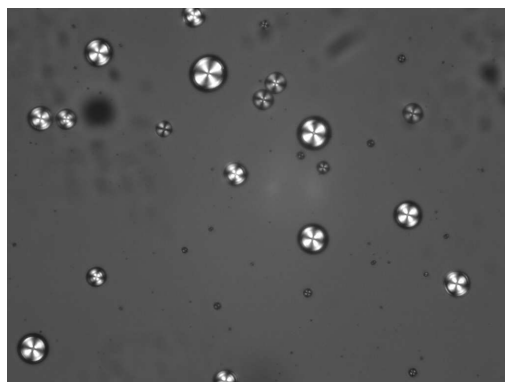


Figure 5 : Cristal liquide nématique 5CB (4'-pentyl-4-biphénylcarbonitrile) en émulsion dans de l'eau en présence de surfactant.

L'enregistrement d'images toutes les deux secondes permet de calculer directement sur les images enregistrées les surfaces apparentes des objets et d'en déduire l'évolution du volume des sphères au cours de leur croissance dans le temps. En utilisant le logiciel de traitement des images « Image Tool » (UTHSCSA Image Tool Version 3.0 Final) le calcul est réalisé manuellement. On peut également automatiser le calcul en utilisant le langage de programmation IDL (Interactive Data Language) utilisé pour des applications graphiques. Le calcul de la surface apparente des sphérulites est réalisé pour une image donnée comportant n objets sélectionnés. La surface mesurée à un instant t de la réaction correspond à la surface totale des n sphérulites. Chaque sphérulite possédant une géométrie de type sphérique, il est ainsi possible de mesurer l'évolution temporelle du volume des objets suivis.

Nous avons choisi de représenter l'évolution temporelle de la fraction volumique des sphérulites (par rapport à leur volume final) à partir de leur apparition sous microscope en fonction du temps (figure 6). Comme les images sont prises automatiquement par le microscope toutes les deux secondes, l'incertitude sur le temps est négligeable. De la même manière la surface moyenne des objets qui sert à calculer le volume des sphérulites est calculée automatiquement (IDL). L'incertitude vient ici du fait que le volume moyen est calculé en faisant l'approximation que les objets sont parfaitement sphériques, ce qui n'est pas réellement le cas. On peut estimer raisonnablement que l'on commet une erreur relative de l'ordre de 5% par rapport au volume réel des objets suivis.

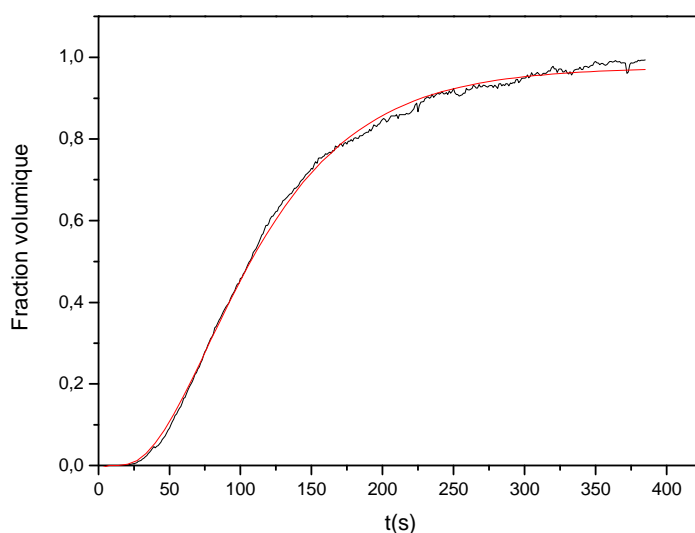


Figure 6 : Évolution de la fraction volumique des sphérulites formés en fonction du temps de réaction à partir de leur apparition et ajustement de la courbe expérimentale ; rapport volumique THF/eau = 2/1 ; pH = 2 (avant l'apparition des objets en solution, un temps de latence de l'ordre de 2 minutes est observé).

On utilise ces observations en microscopie optique pour mesurer un temps caractéristique de croissance à partir d'une loi de relaxation exponentielle simple donnée ci-dessous :

$$V(t) = V_{\max} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{T}\right) \right]^3 \quad (1)$$

où $V(t)$ est le volume des sphérulites à l'instant t (on peut également calculer leur surface $S(t)$), V_{\max} est le volume maximum moyen atteint par les sphérulites en fin de croissance et T peut être assimilé à un temps de relaxation.

Ce modèle phénoménologique rend bien compte de la croissance de nos objets quelques soient les conditions de synthèse. Cette loi de type sigmoïdal est très classique et suggère un mécanisme de croissance de type diffusionnel puisque la vitesse de croissance diminue au cours du temps.

Cette méthode permet une mesure simple de la cinétique de croissance. Nous l'avons utilisée pour caractériser l'influence de divers facteurs.

I-1-2-2. Influence des différents paramètres expérimentaux sur les cinétiques d'apparition, de croissance et sur la morphologie finale des objets

Nous étudions successivement dans cette partie l'influence de différents paramètres pertinents sur les cinétiques d'apparition et de croissance du matériau : pH, concentration et température. Le rôle des impuretés dans le milieu réactionnel est également discuté.

a) Étude de l'influence de différents paramètres cinétiques (pH, concentration et température) sur les temps d'apparition et de croissance des sphérules

Nous avons montré au chapitre 1 que les principaux facteurs cinétiques influençant une synthèse sol-gel sont le pH, la concentration et la température du milieu réactionnel. L'influence de ces différents paramètres expérimentaux est étudiée dans ce paragraphe.

Nous avons ainsi étudié l'évolution du temps d'apparition des objets en faisant varier la quantité d'acide chlorhydrique introduite initialement c'est-à-dire en faisant varier le pH de la solution. Classiquement ce paramètre expérimental influence fortement les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation dont dépendent les temps d'apparition et de croissance des espèces condensées en solution.

La réaction d'hydrolyse est d'autant plus favorisée que le milieu est acide (ou basique). Dans ce cas on fragilise la liaison SiO-R par une attaque électrophile et on facilite le

départ du groupement éthyl. La vitesse de condensation (ou vitesse de gélification) dépend du point isoélectrique ou point de neutralité des espèces hydrolysées en solution. Nous avons vu au chapitre 1 que pour le tétraéthoxysilane (TEOS) à l'origine de la silice, ce point se situe autour de 2. Pour cette valeur du pH, la vitesse de condensation est minimum. Pour des valeurs du pH inférieures ou supérieures à 2, les espèces hydrolysées sont respectivement protonées ou déprotonées et la vitesse de condensation augmente rapidement.

Les courbes de croissance ajustées sur les courbes de croissance expérimentales des sphérules en fonction du temps de réaction pour chaque pH à partir de la démixtion sont représentées sur la figure 7-a. La courbe 7-b représente l'évolution du temps d'apparition des sphérulites en fonction du pH du milieu réactionnel. Les incertitudes sur les points expérimentaux existent mais ne sont pas représentées puisque trop faibles devant les échelles du graphique. On peut raisonnablement estimer que l'erreur commise sur l'estimation du temps d'apparition des sphérulites est de l'ordre de 10 secondes. La valeur du pH est contrôlée par la quantité d'acide chlorhydrique (solution à 1 M) introduite. Cette quantité étant ajoutée à la micropipette on estime l'erreur absolue sur le volume de l'ordre de 1 μL et l'erreur sur l'estimation du pH est faible (elle dépend du volume d'acide ajouté ; elle est de l'ordre de 0.01 pour 100 μL d'acide ajoutés).

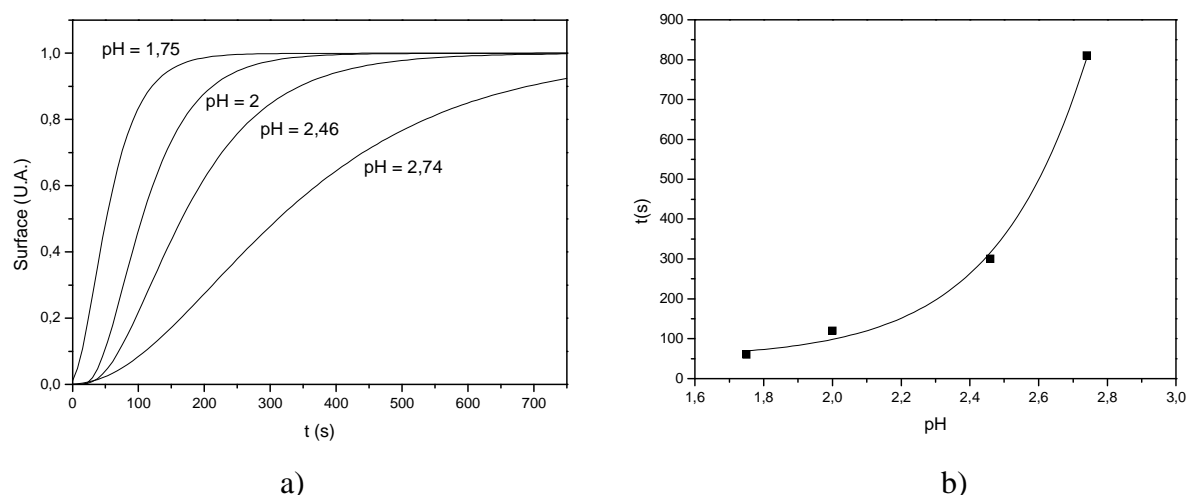


Figure 7 : Influence du pH ; (a) courbes de croissance des objets en fonction du temps pour différents pH; (c) évolution du temps d'apparition des sphérules en fonction du pH.

Les temps de cinétique de la réaction sont bien fortement dépendants des variations de pH dans le milieu. Une acidification du milieu favorise la réaction d'hydrolyse et conduit à

une apparition plus rapide des objets dans le milieu. Le temps de croissance est également influencé par l'acidité du milieu. Là aussi une acidification du milieu conduit à une réduction constante du temps de croissance, donc du temps de polycondensation (si l'on associe la phase de croissance des sphérulites à la mise en place de ponts siloxanes) pour des valeurs du pH comprises entre 1.75 et 2.74. On en déduit un déplacement du point isoélectrique du précurseur hydrolysé en solution vers une valeur du pH plus élevée (au-delà de 2.74) que celle du TEOS hydrolysé situé autour de 2.

En revanche la morphologie des objets en solution n'est pas affectée par les variations de pH (figure 8) ce qui pourrait s'interpréter par une faible dépendance de la morphologie finale des matériaux avec la cinétique d'apparition des interactions irréversibles type ponts siloxanes.

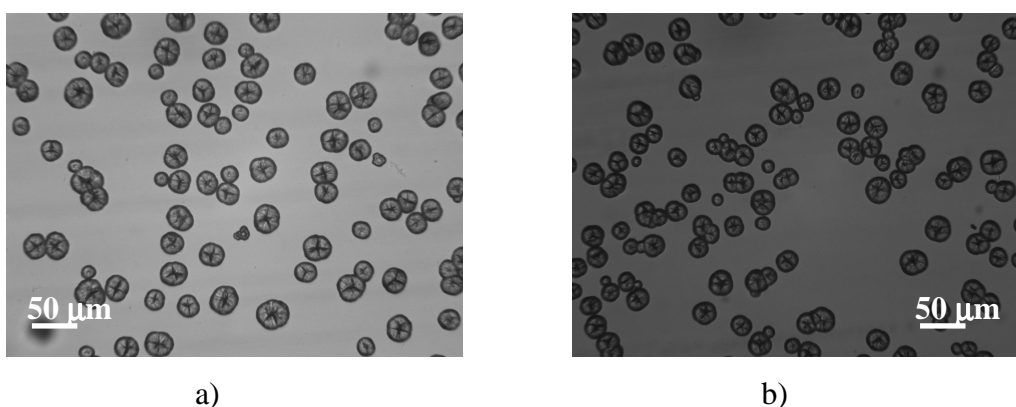


Figure 8 : Morphologie du matériau en solution ; rapport volumique THF/eau : 2/1, T_{amb} pour différentes valeurs du pH : a) pH = 2.46 ; b) pH = 2.74

L'influence de la température sur le temps d'apparition des sphères est représentée sur la figure 9. L'incertitude sur le temps est estimée à 10 secondes. La température est contrôlée par la platine de thermalisation Instec réglée à 0.1 °C près. On observe une décroissance significative de ce temps avec l'augmentation de la température du milieu réactionnel.

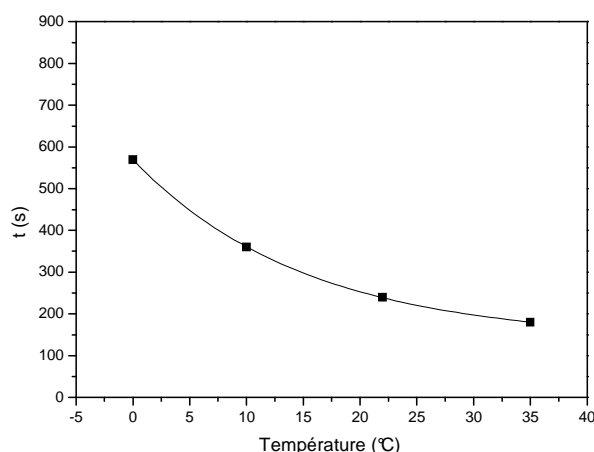


Figure 9 : Évolution du temps d'apparition des sphérulites en fonction de la température.

La morphologie des objets qui apparaissent est également affectée par les variations de température. Une variation de leur taille finale est observée : plus on abaisse la température, plus leur diamètre diminue et leur nombre augmente (figure 10). On en déduit que la croissance des sphérules est principalement limitée par un phénomène de diffusion des molécules en solution. En effet, en diminuant la température du milieu on limite la diffusion brownienne de molécules ou d'objets de taille supérieure en solution et on défavorise ainsi leur probabilité de rencontre influençant directement le temps d'apparition et la taille finale des objets en solution. On favorise par ailleurs l'apparition de nouvelles sphérules à basse température.

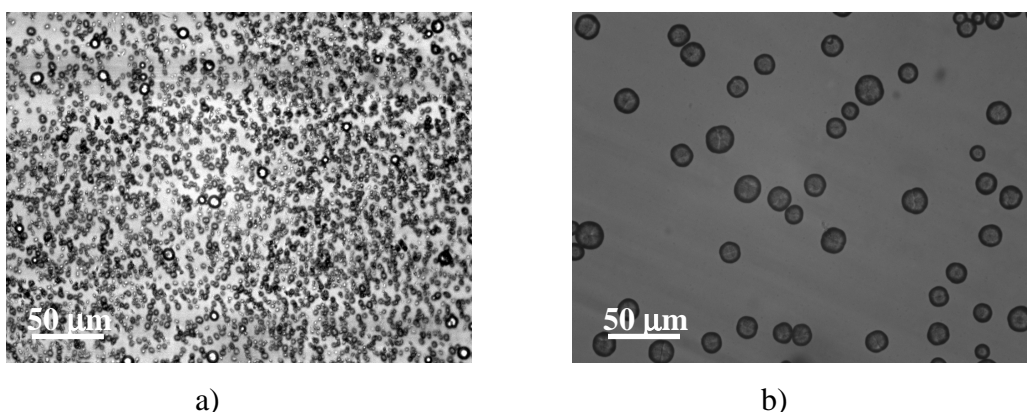


Figure 10 : Morphologie du matériau en solution ; rapport volumique THF/eau : 8/1, pH = 2.46 pour différentes températures de synthèse : a) 0°C ; b) 35°C.

La concentration en précurseur est également modifiée en faisant varier la quantité de solvant et donc le rapport volumique THF/eau. L'erreur commise sur l'estimation du temps

d'apparition des objets est toujours estimée à 10 secondes. Les volumes d'eau et de THF nécessaires étant ajoutés à la micropipette ou à l'aide d'une seringue de 10 mL (estimation de l'erreur : 0.2 mL) l'erreur commise sur le rapport volumique THF/eau est comprise entre 0.1 et 0.5 suivant les volumes avec lesquels nous travaillons.

Expérimentalement on trouve que la variation de ce rapport a peu d'effet sur les temps de cinétique de la réaction à l'échelle des autres paramètres expérimentaux (pH et température). Le temps d'apparition des objets (figure 11) diminue d'une trentaine de secondes lorsque l'on passe d'un rapport volumique THF/eau de 2/1 à un rapport de 8/1. Pour des solutions plus diluées ce temps n'évolue plus. La morphologie du matériau du matériau et le temps de croissance des sphérulites ne sont en revanche pas affectés par les variations de concentration.

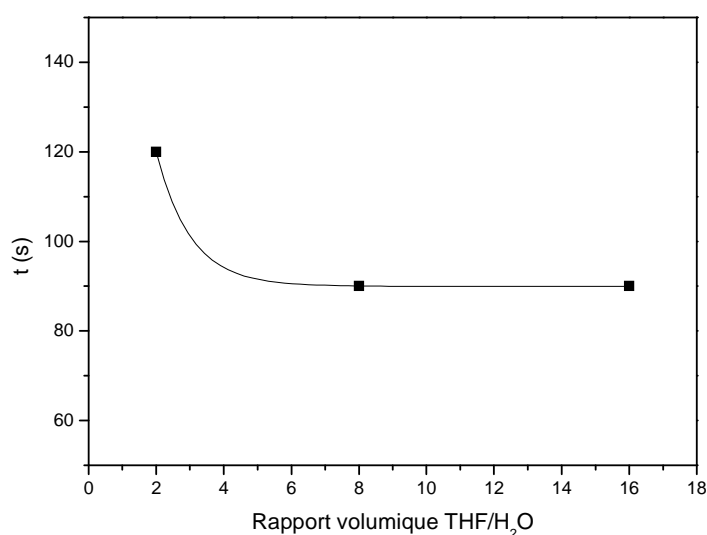


Figure 11 : Évolution du temps d'apparition des sphérulites en fonction de la concentration en précurseur dans le milieu.

b) Étude de l'effet de la filtration du milieu réactionnel

La croissance du matériau sous forme de sphérulites est assez robuste lorsque les conditions changent. Lorsque les solutions sont très soigneusement filtrées, il est cependant possible d'observer également d'autres formes de croissance. Nous avons réalisé le suivi de la croissance des objets en prenant soin de filtrer à l'aide d'embouts en téflon Cameo 0.22 μm le milieu réactionnel au préalable (eau et acide d'une part, THF et précurseur d'autre part) de

façon à étudier l'influence d'impuretés dans la solution initiale sur la morphologie des objets que l'on voit apparaître et pousser en solution au moment de la démixtion.

Quelques minutes après l'ajout d'eau et de catalyseur dans le milieu, on observe dans le cas du milieu réactionnel préalablement filtré des sphérulites coexistant avec des objets individuels sous la forme de longues aiguilles biréfringentes d'une dizaine de micromètres de longueur (figure 12). Par ailleurs, on distingue sur de nombreux sphérulites la présence de petites aiguilles. Entre polariseurs croisés, ces aiguilles peuvent être éteintes parfaitement pour certaines orientations indiquant la présence d'un ordre cristallin à grande distance.

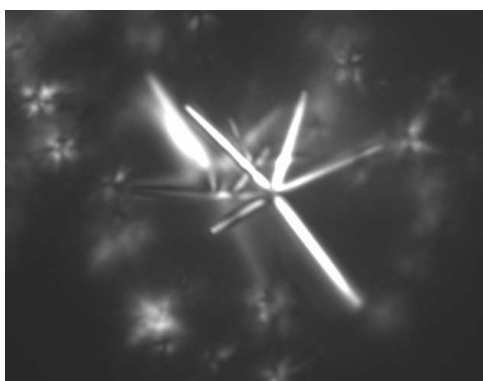


Figure 12 : cristaux du matériau en solution sous lumière polarisée ; milieu réactionnel préalablement filtré.

Cette observation permet de préciser l'organisation au sein des sphérulites. Nous avons en effet déjà conclu au paragraphe I-1-2-1 que la biréfringence des sphérulites analogue à celle que l'on rencontre pour les cristaux liquides de type nématique était la preuve de la présence d'une symétrie radiale au sein des objets. Deux organisations simples possibles peuvent être à l'origine de cette symétrie : une organisation en « étoile » autour de l'axe de symétrie passant par le centre des sphérulites (figure 13-a) ou bien une organisation en sphères concentriques de « lamelles » autour de l'axe (figure 13-b).

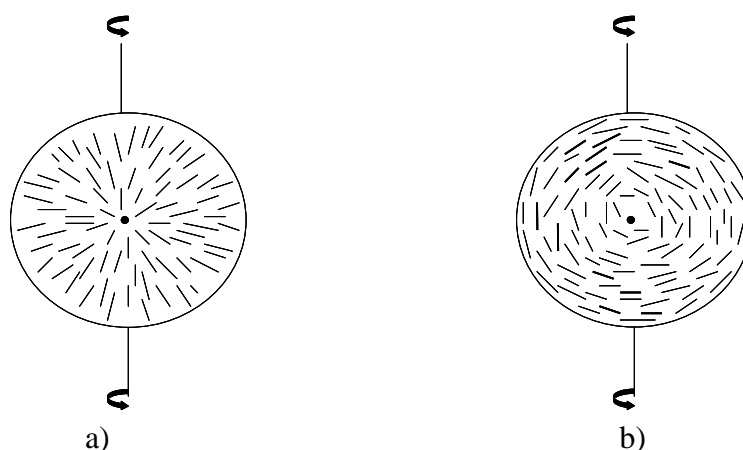


Figure 13 : Organisation possibles pour un cristal nématique : a) en « étoile » autour de l'axe de symétrie ; b) en cercles concentriques autour de l'axe de symétrie.

Or les grands cristaux qui apparaissent et qui croissent en milieu filtré (figure 12) s'agglomèrent par leur extrémité autour d'un même point pour former une structure étoilée. C'est donc la première hypothèse qui retenue pour l'organisation du composé au sein des objets sphériques (figure 14).

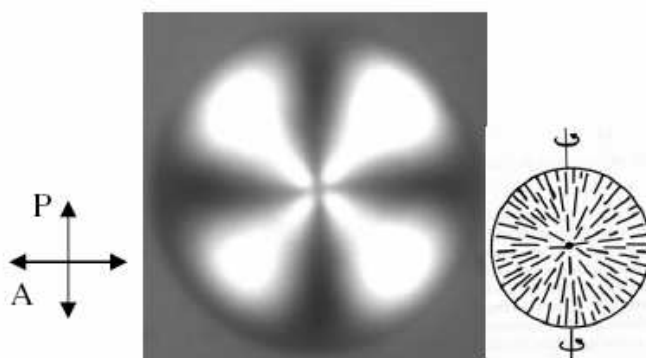


Figure 14 : organisation du matériau à l'intérieur des sphérulites.

Les impuretés présentent dans le milieu réactionnel non filtré semblent ici jouer le rôle de substrat favorisant l'apparition de sphérulites tandis que le milieu propre dépourvu favoriserait l'apparition de longs monocristaux mieux définis. Lorsque le milieu n'est pas filtré on est dans le cas d'une « agrégation » hétérogène (voir chapitre 1). Il est alors fréquent de voir les sphérulites se former préférentiellement autour de poussières visibles (figure 15).

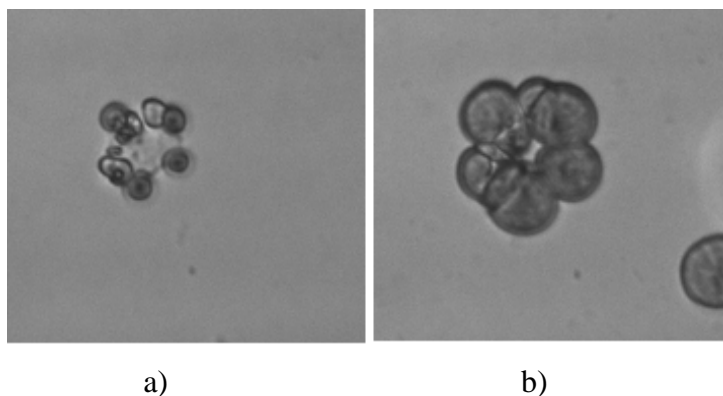


Figure 15 : croissance de sphérulites autour d'une impureté : a) début de croissance ; b) fin de croissance.

En revanche si on procède à la filtration préalable du milieu réactionnel on retarde la formation des sphérulites et on se rapproche d'une « nucléation » de type homogène en éliminant une grande partie des impuretés présentes en solution. Dans ce cas, les nucléi apparaissent à l'échelle microscopique en solution plus rapidement mais ils conduisent à des objets moins bien organisés qu'en milieu réactionnel filtré (figure 12).

L'organisation au sein des sphérulites est confirmée pour les solutions non filtrées par l'observation des sphérulites sous microscope électronique à balayage (figure 16). Lorsque la réaction est finie, le solide est séché puis déposé par spin-coating sur une lame transparente conductrice (ITO). Ces étapes endommagent l'échantillon mais la présence de sphérulites « déformés » est confirmée par microscopie optique. On distingue une multitude d'aiguilles agrégées, orientées vers le centre de l'objet.

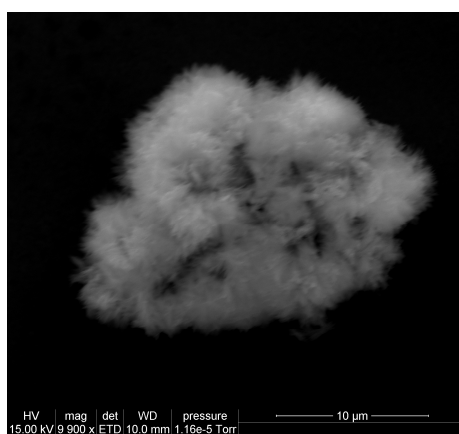


Figure 16 : Sphérulite observée sous microscope électronique à balayage

Ces observations suggèrent que le matériau ne se forme pas directement sous forme de sphérulites mais que ceux-ci correspondent en réalité à une étape d'agrégation d'objets submicroniques. Cette étape non accessible en microscopie optique a été suivie par diffusion de lumière.

Pour résumer, les premiers résultats obtenus en microscopie permettent d'avoir une idée de l'évolution de la morphologie du matériau qui se forme au cours de la synthèse sol-gel à l'échelle de quelques micromètres. Celui-ci apparaît à l'échelle microscopique quelques instants (pouvant aller de quelques secondes à plusieurs minutes en fonction des conditions expérimentales : pH et température) après l'ajout d'eau et du catalyseur dans le milieu. Il pousse sous la forme d'aiguilles biréfringentes qui s'agglomèrent ensuite de façon plus ou moins ordonnée suivant la présence ou non d'impuretés en solution. Son apparition et la phase de croissance qui la suit semblent être dominées par la diffusion des espèces hydrolysées en solution.

La diffusion de lumière, dont les résultats sont exposés au paragraphe suivant, nous permet d'aller un peu plus loin en suivant la réaction à une échelle nanométrique et sur une échelle de temps correspondant à la phase d'apparition et d'organisation des nucléi. En particulier, nous nous intéressons à la première phase de la réaction, le temps de latence pendant lequel aucune évolution à l'échelle microscopique n'est observée. Nous introduirons tout d'abord le principe physique de la diffusion de la lumière avant de présenter les résultats obtenus sur nos systèmes. Nous souhaitons ici étudier une éventuelle organisation des molécules en solution avant la phase de croissance étudiée par microscopie.

I-2. Diffusion de la lumière

I-2-1. Principe de la technique

La diffusion de la lumière a pour origine la variation d'indice de réfraction optique au sein d'un milieu diffusant. Ces variations peuvent être statiques (défauts ou inhomogénéités d'un milieu figé) ou dynamiques (fluctuations évoluant dans le temps). Dans le cas de solutions de particules les fluctuations d'indice ont pour origine principale les fluctuations de

concentration : fluctuations d'origine thermique à l'origine du mouvement brownien des particules en solution.

On distingue deux types d'approches expérimentales : mesure dynamique de la diffusion et mesure statique dont nous présentons brièvement les principes dans les deux paragraphes qui suivent.

I-2-1-1. Diffusion dynamique : DLS (Dynamic Light Scattering)

En diffusion dynamique, on mesure en temps réel la fonction de corrélation $g^{(1)}(t)$ du photocourant récupéré à la sortie du photomultiplicateur (figure 17) dans une direction θ fixée :

$$g^{(1)}(t) = \frac{\langle |I(0)| |I(t)| \rangle}{\langle |I(0)|^2 \rangle} \quad (2)$$

avec $I(0)$ le photocourant à la sortie du photomultiplicateur (en nombre d'impulsions par intervalle de temps) à l'instant initial $t = 0$ qui correspond au début de l'acquisition et $I(t)$ le photocourant mesuré à un instant t quelconque après le début de l'acquisition.

De la même façon on peut définir la fonction $g^{(2)}(t)$, fonction d'auto-corrélation du champ électromagnétique diffusé par l'échantillon sous l'angle θ :

$$g^{(2)}(t) = \frac{\langle |E(0)| |E(t)| \rangle}{\langle |E(0)|^2 \rangle} \quad (3)$$

avec $E(0)$ le champ électrique de l'onde électromagnétique diffusé par l'échantillon à l'instant initial $t = 0$ qui correspond au début de l'acquisition et $E(t)$ le champ électrique de l'onde électromagnétique diffusé à un instant t quelconque après le début de l'acquisition.

$g^{(1)}(t)$ s'exprime en fonction de $g^{(2)}(t)$ grâce à la relation de Siegert⁶ :

$$g^{(1)}(t) = K \left| g^{(2)}(t) \right|^2 + 1 \quad (4)$$

K est une constante ≤ 1 qui dépend des conditions expérimentales (cohérence des ondes reçues par la photocathode, absence de lumière parasite, etc). À l'optimum des réglages $K = 1$.

Si un seul processus de relaxation des fluctuations d'indice entre en jeu, ce qui est le cas pour des particules monodisperses en mouvement brownien dans un solvant :

$$g^{(2)}(t) = a \cdot \exp(-\Gamma \cdot t)$$

$$\text{d'où : } g^{(1)}(t) - 1 = K \left| g^{(2)}(t) \right|^2 = A \cdot \exp(-2\Gamma \cdot t) \quad (5)$$

Cette expression représente la fonction d'auto-corrélation $g(t)$ mesurée au cours d'une acquisition en diffusion de la lumière dynamique. Γ est ici l'inverse du temps de relaxation que l'on peut relier au coefficient de diffusion de translation collectif D des particules en solution et à la norme du vecteur de diffusion \mathbf{q} dans le cas de fluctuations d'origine brownienne:

$$\Gamma = \frac{1}{\tau} = D \cdot q^2 \quad (6)$$

À faible concentration, le coefficient D tend vers le coefficient D_0 (relation de Stokes-Einstein) :

$$\lim_{c \rightarrow 0} D = D_0 = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot R_H} \quad (7)$$

où $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ est la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité du milieu réactionnel et R_H le rayon hydrodynamique des objets en solution.

À concentration finie C , on peut écrire que : $D = D_0 \cdot (1 + k_d \cdot C)$, avec k_d un coefficient dépendant des interactions (pour $k_d > 0$, les interactions sont répulsives et pour $k_d < 0$, les interactions sont attractives).

Si plusieurs processus de relaxation indépendants entrent en jeu comme par exemple dans le cas d'une solution de particules polydisperses, alors :

$$g(t) = \int G(\Gamma) \cdot \exp(-\Gamma \cdot t) \cdot d\Gamma \quad (8)$$

où $G(\Gamma)$ est la fonction de distribution de Γ . On définit l'inverse du temps de relaxation moyen $\bar{\Gamma}$:

$$\bar{\Gamma} = \int \Gamma \cdot G(\Gamma) \cdot d\Gamma = \bar{D} \cdot q^2 \quad \text{avec} \quad \bar{D} = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot N_i \cdot D_i}{\sum_i M_i^2 \cdot N_i} \quad (9)$$

\bar{D} est le coefficient de diffusion moyen, M_i , la masse molaire d'une espèce donnée, N_i sa quantité molaire et D_i son coefficient de diffusion.

La distribution est directement donnée par l'intensité diffusée par chaque espèce. La formule est valable dans la mesure où les particules ont des dimensions petites devant λ . Une dépendance supplémentaire de $\bar{\Gamma}$ à q sera introduite par le facteur de forme $P_i(q)$ des grosses particules :

$$\bar{D} = \frac{\sum_i M_i^2 \cdot N_i \cdot P_i(q) \cdot D_i}{\sum_i M_i^2 \cdot N_i \cdot P_i(q)} \quad (10)$$

Cette approche de la diffusion de lumière permet donc de remonter au(x) rayon(s) hydrodynamique(s) des particules en solution très diluée. Nous allons maintenant voir quelles informations peuvent être tirées d'acquisitions en mode statique.

I-2-1-2. Diffusion statique : SLS (Static Light Scattering)

En diffusion statique, on mesure la valeur moyenne du nombre de photons reçus par seconde qui est proportionnelle à la valeur moyenne de l'intensité diffusée par l'échantillon dans la direction θ . Cette approche permet des mesures absolues par rapport à un standard

(benzène) ou d'enregistrer l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion θ (en fonction du vecteur de diffusion q) en balayant tout le domaine angulaire.

L'expression de l'intensité diffusée $I(q)$ est donnée par :

$$I(q) = \left[\frac{I_0}{r^2} V_{diff} \right] \left[\frac{4\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \right] \left[\frac{1}{N_A} M.c.F(q) \right] \quad (11)$$

où I_0 représente l'intensité incidente, r la distance entre l'échantillon et le détecteur, V_{diff} est le volume diffusant, λ la longueur d'onde de la source lumineuse (laser) exprimée en cm, n l'indice du milieu diffusant, c sa concentration en g.cm⁻³, N_A est le nombre d'Avogadro (6×10^{23}), M la masse molaire de l'échantillon et $F(q)$ est une fonction du vecteur de diffusion.

Le premier terme de l'expression (11) est lié aux conditions expérimentales. Pour s'affranchir de celles-ci on peut effectuer une normalisation en utilisant un standard (couramment en diffusion de lumière, c'est le benzène). On enregistre dans les mêmes conditions expérimentales (température, I_0, \dots) l'intensité diffusée par le benzène $I^{Benzène}(90^\circ)$, l'échantillon $I^{Solution}(q)$ et le solvant pur $I^{Solvant}$ (souvent négligeable). Si on enregistre une distribution angulaire, l'intensité sera normalisée globalement :

$$I_{normalisée}(q) = \left[\frac{I^{Solution}(90^\circ) - I^{Solvant}}{I^{Benzène}(90^\circ)} \right]_{Cond.A} \times \left[\frac{I^{Solution}(q) - I^{Solvant}}{I^{Solution}(90^\circ) - I^{Solvant}} \right]_{Cond.B} \quad (12)$$

L'avantage de cette méthode est la possible comparaison de distributions enregistrées à des moments différents dans des conditions différentes.

Le deuxième terme de l'expression (11) est le terme de contraste. Nous avons exprimé l'intensité diffusée en fonction d'une variation de concentration en espèce diffusante. On peut également l'exprimer en fonction d'une variation du nombre de molécules N ou d'une variation de fraction volumique ϕ .

Enfin la fonction $F(q)$, dans le troisième terme de l'expression (11), permet de décrire les interférences entre les ondes diffusées par différents points du volume de diffusion. Dans

le cas de particules en solution les interférences peuvent être de type intraparticulaires ou interparticulaires. L'expression de $F(q)$ est donnée par :

$$F(q) = S(q).P(q) \quad (13)$$

où $P(q)$ représente le facteur de forme (interférences intraparticulaires) et $S(q)$ le facteur de structure (interférences interparticulaires).

Le facteur de forme a été calculé pour de nombreuses particules de formes variées⁷. La loi de Guinier donne cependant une approximation valable pour $P(q)$ dans le cas où $q.R_g$ est inférieur à 1 avec R_g le rayon de giration des particules diffusantes :

$$P(q) = 1 - \frac{(q.R_g)^2}{3} \approx \exp\left[-\frac{(q.R_g)^2}{3}\right] \quad (14)$$

Le rayon de giration R_g est couramment utilisé en physique des polymères. Il permet de définir l'étendue spatiale occupée par des objets possédant un grand volume vide comme par exemple une chaîne polymérique. Mathématiquement, il s'agit de la distance moyenne entre une extrémité de la chaîne et le centre de masse de la structure.

Le facteur de structure permet quant à lui d'avoir une idée des interactions interparticulaires. Son expression est la suivante :

$$S(q) = 1 + \frac{4\pi.\phi}{q.v} \int_0^\infty [g(r) - 1] r.\sin(q.r).dr \quad (15)$$

où ϕ est la fraction volumique des particules colloïdales dans la solution, v est le volume moléculaire et $g(r)$ est la fonction de distribution de paire que l'on peut calculer à partir du potentiel d'interaction et qui décrit la corrélation de position des particules. $S(q) = 1$ lorsqu'il n'y pas d'interaction et donc pas de corrélation de position. $S(q) = S(0)$ si la portée des interactions est petite devant q^{-1} . En diffusion de la lumière l'échelle varie de quelques centaines à quelques milliers d'Angströms. C'est donc souvent le cas pour le domaine de q exploré en diffusion de lumière. $S(0)$ s'exprime en fonction de la compressibilité osmotique Π :

$$S(0) = \frac{d\phi}{d\Pi} \frac{k.T}{v} = \frac{dc}{d\Pi} \frac{k.T.N_A}{M} \quad (16)$$

$S(0) = 1$, s'il n'y a pas d'interactions. Si l'interaction est répulsive, l'intensité diffusée diminue par rapport au cas sans interaction et réciproquement si l'interaction est attractive, l'intensité diffusée augmente par rapport au cas sans interaction.

La diffusion statique de la lumière nous donne ainsi la possibilité d'accéder à de nombreuses informations sur la nature de la solution diffusante : évaluation de la taille des particules diffusantes (R_g), de leur masse molaire, de leur forme mais également de la nature des interactions interparticulaires (attractives, répulsives). Étant donné la complexité de nos systèmes qui sont en cours de croissance, nous nous limiterons ici à des analyses simples.

I-2-2. Protocole expérimental

Le montage expérimental utilisé pour nos acquisitions est représenté sur la figure 13. Nous utilisons un goniomètre AMTEC et un corrélateur Brookhaven de type BI9400. La source lumineuse est un laser à argon ionisé ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Le faisceau est polarisé puis focalisé sur le centre de l'échantillon placé dans une enceinte thermostatée. Les photons diffusés par l'échantillon sont récupérés selon un angle θ .

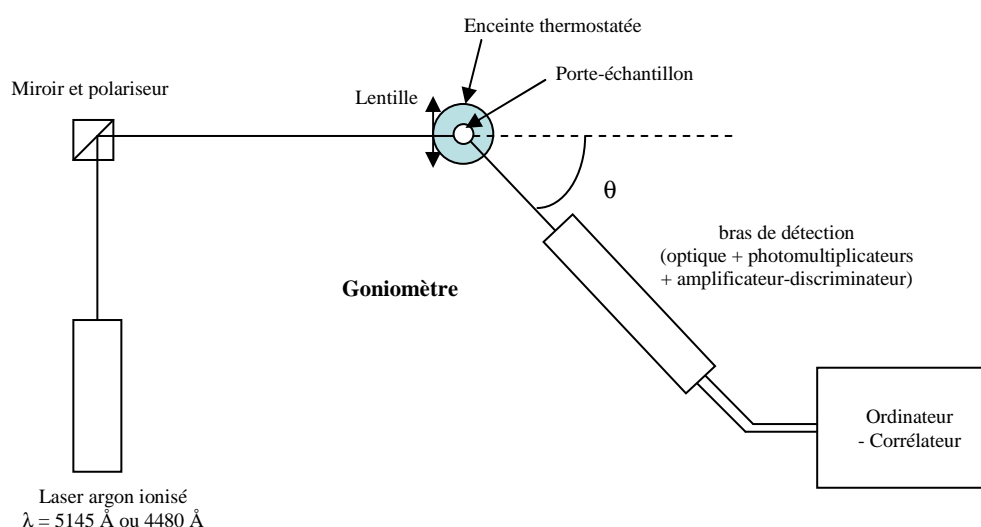


Figure 17 : Schéma du montage expérimental

Le précurseur est préalablement dissout dans du THF. La solution est filtrée à l'aide d'embouts en téflon Cameo 0.22 μm pour éviter toute trace d'impureté dans le milieu qui viendrait perturber les mesures de diffusion de lumière. À l'instant $t=0$, on introduit un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique (également filtré) dans la solution initiale : précurseur et solvant. Le mélange est placé en face du faisceau laser dans le bain thermostaté. La première acquisition est réalisée environ 20 secondes après l'ajout du mélange eau-acide dans la solution initiale.

L'intensité diffusée est mesurée en mode dynamique d'une part et en mode statique d'autre part dans différentes conditions de pH, de concentration et de température.

I-2-3. Résultats et discussion

Le suivi de la synthèse du matériau *in situ* sous microscope optique au paragraphe I-1. a permis de mettre en évidence la croissance d'objets organisés en solution. Ils apparaissent à une échelle microscopique après un temps de latence dépendant des différents paramètres expérimentaux. Avec la technique de diffusion de la lumière nous accédons à l'échelle nanométrique. Cette approche doit nous permettre d'étudier plus précisément les évolutions de la solution durant le temps de latence observé sous microscope.

Des observations préliminaires (figure 18) mettent en évidence une croissance progressive de l'intensité diffusée dès le début de la réaction indiquant la présence en solution de petits objets de taille nanométrique jusqu'au moment correspondant à la démixtion brutale observée au préalable en microscopie optique. On observe alors en diffusion une chute brutale de l'intensité liée à la multidiffusion de gros objets en solution.

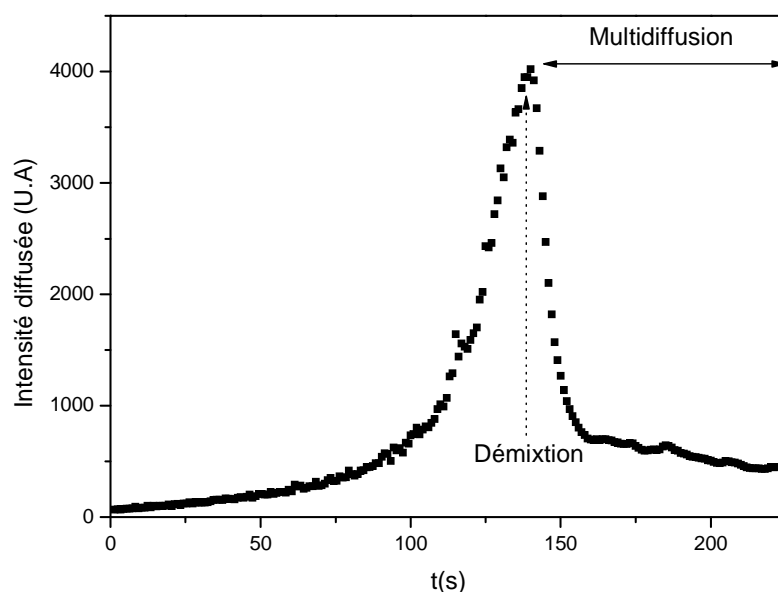


Figure 18 : Allure de la courbe de diffusion de lumière en statique.

Nous présentons dans un premier paragraphe les résultats issus d'une étude réalisée en diffusion dynamique de la lumière. Cette étude nous permet d'accéder à l'évolution temporelle de la taille des objets pendant la phase de latence. La forme des objets qui apparaissent en solution pendant la phase de latence est déterminée sur la base d'une étude en diffusion statique. Ces résultats sont présentés dans un deuxième paragraphe.

I-2-3-1. Étude en dynamique (Évolution de la taille des objets en fonction du temps : $D = f(t)$)

La diffusion dynamique de la lumière permet de sonder les variations d'indice du milieu relatives aux fluctuations de concentration ou de taille dans la solution. On peut en utilisant ce mode d'acquisition accéder au rayon hydrodynamique des entités en solution en passant par l'enregistrement de la fonction de corrélation de l'intensité diffusée en fonction du temps (en secondes).

Pour cette série de mesure, nous choisissons de travailler avec le bras de détection orienté à 90° par rapport au faisceau incident. Les mesures présentées dans ce paragraphe ont été réalisées dans les conditions suivantes : pH = 2.74, rapport volumique eau / THF : 16/1, température du bain thermostaté : 0°C . L'étude de la phase de latence observée sous

microscope est ainsi facilitée en ralentissant la cinétique d'apparition des objets à l'échelle microscopique.

La relaxation de la fonction de corrélation de l'intensité diffusée a lieu en une seconde. L'acquisition d'une fonction de corrélation moyenne est réalisée pendant 20 secondes pour un point (figure 19). Celle-ci est directement reliée au temps de relaxation des fluctuations τ qui nous donne accès au coefficient de diffusion des entités dans le milieu et au rayon hydrodynamique des objets.

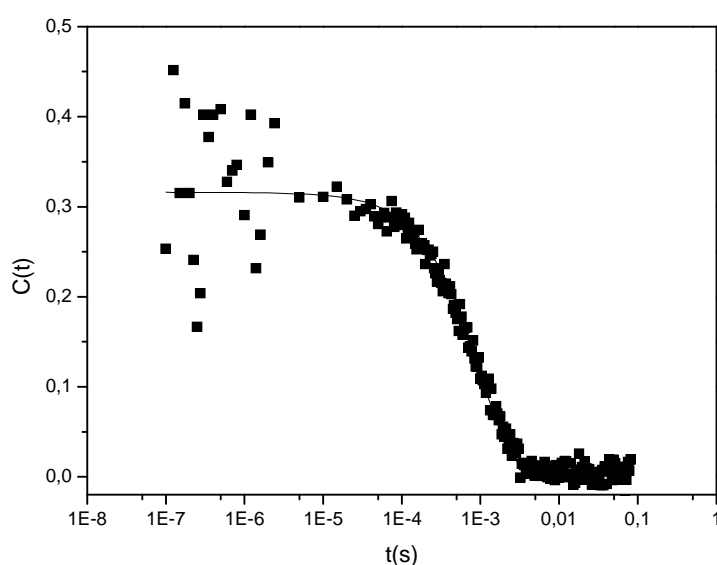


Figure 19 : Allure de la fonction de corrélation de l'intensité diffusée pour un point à pH = 2.74, eau / THF : 16/1, T = 0°C.

On est ici dans le cas où un seul processus de relaxation entre en jeu puisque la courbe expérimentale ne présente qu'une seule relaxation exponentielle. On en déduit que les particules qui dispersent la lumière sont monodisperses et que la fonction de corrélation de l'intensité diffusée peut s'écrire sous la forme suivante :

$$g(t) = A \cdot \exp\left(-\frac{2 \cdot t}{\tau}\right) \quad (17)$$

où τ est le temps de relaxation de l'intensité et A un facteur pré-exponentiel.

Cette expression permet d'ajuster la courbe expérimentale (figure 19) pour déterminer le temps de relaxation à un instant donné et, dans l'hypothèse où l'on n'a qu'un seul processus de relaxation des fluctuations d'indice, en déduire le coefficient de diffusion D qui d'après est relié à τ par l'expression :

$$D = \frac{1}{\tau \cdot q^2} \quad (18)$$

où q est la norme du vecteur de diffusion définie par :

$$q = \frac{4 \cdot \pi \cdot n \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda} \quad (19)$$

$n = 1,403$ est l'indice optique de la solution. Il est mesuré expérimentalement et varie peu au cours de la réaction. $\theta = 90^\circ$ est l'angle auquel on place le détecteur / corrélateur (fixe pour des acquisitions en diffusion de lumière dynamique) par rapport à la source et $\lambda = 514 \text{ nm}$ est la longueur d'onde du laser à Argon ionisé.

Le rayon hydrodynamique des objets en solution R_{hyd} est déduit de la relation (7) :

$$R_{hyd} = \frac{k \cdot T \cdot \tau \cdot q^2}{6 \cdot \pi \cdot \eta} \quad (20)$$

où T est la température du bain thermostaté dans lequel l'échantillon est placé en Kelvin, $k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$, la constante de Boltzmann et η la viscosité du milieu réactionnel. On prend ici la viscosité du THF à 273°C soit $0,61 \cdot 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

Cette relation est valable dans l'hypothèse où les particules sont monodisperses et que les solutions étudiées diluées. L'affinement des données expérimentales par la relation (17) permet de quantifier τ et d'en déduire D puis le rayon hydrodynamique équivalent. Ce travail est réalisé pour une gamme de temps donnée (20s. sur la figure 19). Une fonction d'auto-corrélation acquise pendant 20s donne accès à l'estimation du rayon hydrodynamique moyen des objets en solution sur ces 20s. La répétition de l'expérience sur 1600s permet d'obtenir l'évolution temporelle du rayon hydrodynamique de ces objets.

Dans ces conditions expérimentales nous avons représenté jusqu'à la démixtion l'évolution temporelle du rayon hydrodynamique d'objets qui poussent en solution sur la figure 20.

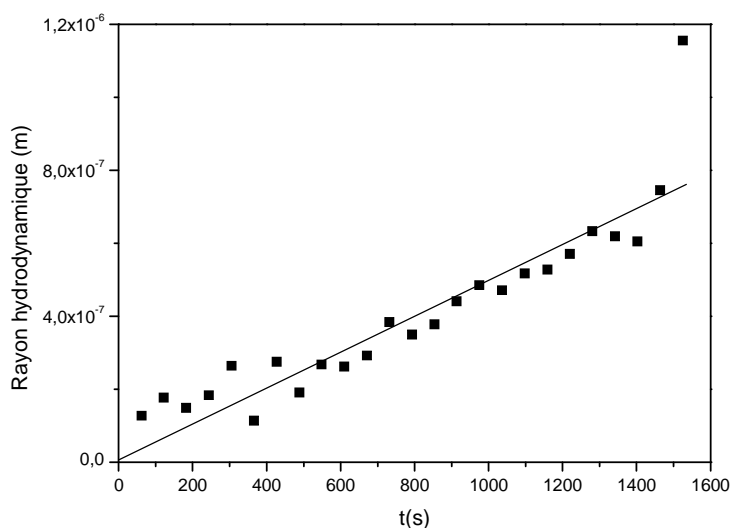


Figure 20 : Évolution du rayon hydrodynamique des objets en solution au cours du temps jusqu'au moment de la démixtion.

Le calcul du rayon hydrodynamique nous permet ainsi de mettre en évidence la croissance d'objets de taille submicronique en solution pendant la période de latence observée en microscopie optique. Cette croissance est linéaire jusqu'à la démixtion : de quelques dizaines de nanomètres en début de réaction à quelques centaines de nanomètres (600 nm) juste avant la démixtion. Au-delà la multidiffusion rend l'exploitation des courbes de diffusion impossible.

Ce résultat est extrêmement important. Il démontre l'existence d'un processus d'auto-assemblage inter-dimères dès l'ajout des réactifs donc concomitant du début de la phase d'hydrolyse. Cette auto-organisation apparaît monotone croissante. Elle pourrait être attribuée à une phase de croissance cristalline en amont de la démixtion et de la phase de croissance observée en microscopie.

L'origine de la démixtion pourrait être associée à une sursaturation en objets ayant atteint une taille critique conduisant à la précipitation. Une question ouverte est l'influence de l'état d'hydrolyse des objets qui sera étudiée dans la partie consacrée à l'Infrarouge. Les objets présents en solution diffuseraient alors rapidement les uns vers les autres pour former des agrégats de taille supérieure de forme sphérique (voir partie microscopie).

Nous avons calculé le temps de diffusion t d'objets de taille similaire à ceux présents en solution juste avant la démixtion. Leur temps de diffusion les uns vers les autres est déduit de la deuxième loi de diffusion de Fick pour une concentration variable au cours du temps (voir chapitre I). Il est donné par la relation suivante :

$$t = \frac{L^2}{2.D} \quad (21)$$

avec L représente la moitié de la distance entre deux points de nucléation (qui est la distance maximale à parcourir pour un objet jusqu'à un point de nucléation et D le coefficient de diffusion déterminé plus haut.

Nous trouvons un temps de diffusion cohérent avec le temps de croissance des sphérulites observé en microscopie optique (de l'ordre de 600s) dans les mêmes conditions. Ainsi la croissance serait limitée par la diffusion brownienne des petits objets de taille submicronique présents en solution juste avant la démixtion. Ces résultats posent la question du phénomène à l'origine de cette organisation en solution. Doit-on déjà parler de croissance cristalline ou de genèse des nucléi ? Cette question est abordée dans la partie suivante consacrée à l'étude en mode statique des objets qui apparaissent en solution.

I-2-3-2. Étude en statique

a) Étude du facteur de forme des objets : $I = f(\theta)$

Ce mode d'acquisition permet d'obtenir directement l'intensité diffusée en fonction du temps.

La diffusion statique de la lumière permet d'évaluer la forme des entités présentes en solution à partir du facteur de forme des particules. On mesure pour ce faire l'intensité diffusée au cours du temps de réaction pour différentes positions du détecteur (on fait varier l'angle θ entre le faisceau incident et le détecteur de 20 à 150°). Les courbes représentant l'intensité diffusée en fonction de t peuvent être ajustées par des polynômes d'ordre 3 (figure 21). On peut ensuite déduire à un instant t choisi l'évolution de l'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du module du vecteur de diffusion q (on rappelle que $q = 4\pi.n.\sin(\theta/2)/\lambda$).

Nous avons réalisé nos acquisitions dans les conditions expérimentales suivantes : pH = 2.74, THF/eau : 16/1, T_{ambiante}.

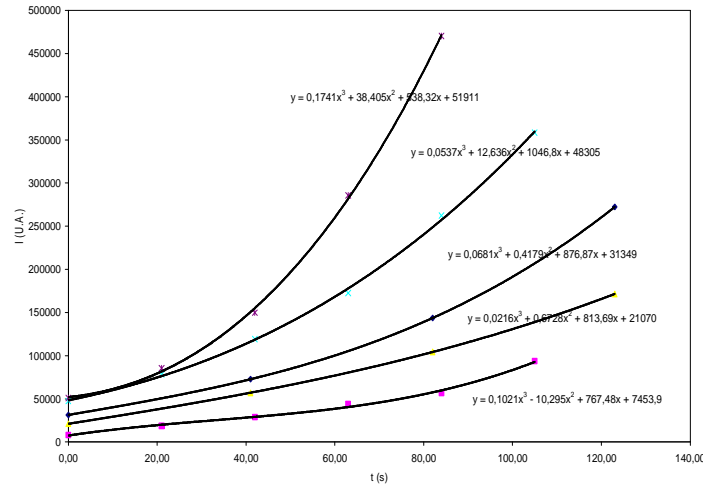


Figure 21 : Intensité diffusée en fonction du temps pour différentes orientation du bras de détection

En combinant les expressions (11) et (13) on obtient l'expression de l'intensité diffusée en fonction du facteur de forme $P(q)$ et du facteur de structure $S(q)$:

$$I(q) = \left[\frac{I_0}{r^2} V_{diff} \right] \left[\frac{4\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \right] \left[\frac{1}{N_A} M \cdot c \cdot P(q) \cdot S(q) \right] \quad (22)$$

où V_{diff} est le volume diffusant, I_0 l'intensité incidente, r la distance échantillon/détecteur, λ la longueur d'onde du faisceau incident (514nm), $n = 1.403$ est l'indice du milieu réactionnel, $c = 0.02 \text{ mol.l}^{-1}$, la concentration du précurseur en solution, N_A est le nombre d'Avogadro ($6.10^{23} \text{ mol}^{-1}$), $M = 376 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire de la molécule de précurseur

Nous avons calculé l'allure de $I(q)$ pour différentes expressions du facteur de forme $P(q)$. C'est en faisant l'hypothèse d'objets ellipsoïdaux que nous obtenons le meilleur accord entre spectre théorique et expérimental (figure 22).

Le facteur de forme pour des ellipsoïdes de révolution de demi-axes R , R et εR a été déterminé par Guinier (1939). Il s'exprime de la façon suivante :

$$P(q, r, \varepsilon) = \int_0^{\pi/2} F_1[q, r(R, \varepsilon, \alpha)]^2 \cdot \sin \alpha \cdot d\alpha \quad (23)$$

où $r(R, \varepsilon, \alpha) = R \cdot (\sin^2 \alpha + \varepsilon^2 \cdot \cos^2 \alpha)^{1/2}$ et $F_1(q, r)$ est le facteur de forme d'une sphère homogène de rayon r , dont l'expression a été calculée par Rayleigh (1911) :

$$F_1(q, r) = \frac{3 \cdot [\sin(q \cdot r) - q \cdot R \cdot \cos(q \cdot r)]}{(q \cdot r)^3} \quad (24)$$

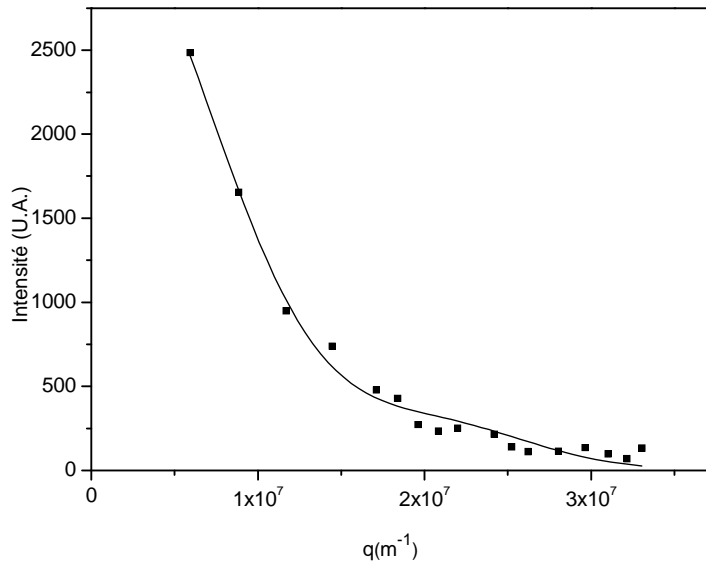


Figure 22 : Ajustement du facteur de forme expérimental

b) Effet de la dilution du milieu réactionnel

Pour des dilutions très importantes les phénomènes de démixtion et de multidiffusion ne sont plus observables. On a une augmentation constante de l'intensité diffusée, le seuil de concentration critique n'étant jamais atteint. Nous avons réalisé l'acquisition de l'intensité diffusée en fonction du temps pour un rapport volumique THF/eau de 100/1 (figure 23).

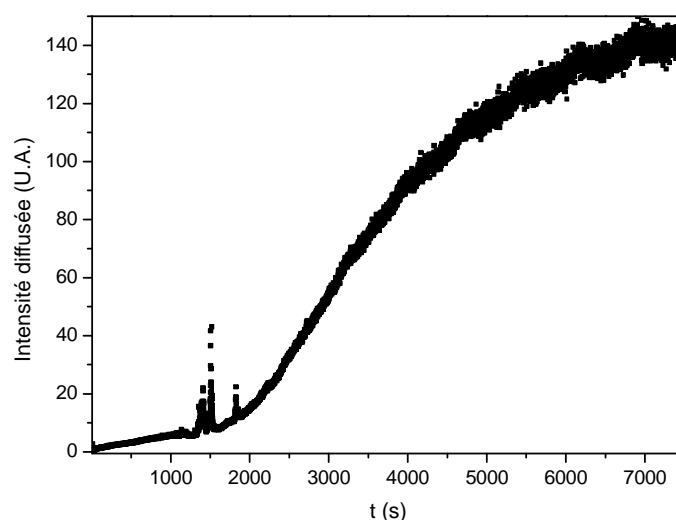


Figure 23 : Évolution de l'intensité diffusée en fonction du temps de réaction ; rapport volumique THF/eau : 100/1 ; pH = 2

Les mesures de diffusion de la lumière présentées dans ce paragraphe permettent de compléter les observations réalisées en microscopie optique. Elles montrent en particulier que durant le temps de latence observé en microscopie optique, de petits cristaux de forme ellipsoïdale apparaissent déjà et poussent en solution jusqu'au moment de la démixtion où ils atteignent une taille critique au-delà de laquelle les interactions attractives à longue portée deviennent attractives et les cristallites s'agrègent brutalement pour former des objets de taille plus importante. Le temps d'apparition de cette phase d'agrégation est donc fortement de la vitesse de croissance des cristaux primaires ($J_{croiss.}$) observés par diffusion de lumière qui dépend elle-même des conditions expérimentales (voir paragraphe I-1-2-2.) puisque nous avons vu au chapitre 1 que: $J_{croiss.} = \nu \cdot a^4 \cdot C^* \cdot \frac{\Delta\mu}{k.T} \cdot \exp(-\frac{E_{désolv}}{k.T})$. Lorsqu'on augmente la température du milieu réactionnel, la croissance des cristaux s'accélère comme observé expérimentalement.

A ce stade il apparaît indispensable d'avoir une idée de l'évolution des interactions moléculaires, en particulier des interactions covalentes (hydrolyse-polycondensation) et non covalentes au cours de la réaction. Le suivi de la synthèse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet cette approche. Les résultats sont présentés dans la partie suivante.

I-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les résultats obtenus précédemment indiquent une phase de croissance d'objets de type cristal liquide à partir d'une concentration critique de petits cristaux anisotropes qui s'assemblent en solution. À ce stade nous souhaitons corréler ces résultats à la mise en place de l'hydrolyse et de la polycondensation. Pour ce faire, la spectroscopie infrarouge est un outil privilégié dans la mesure où elle permet de suivre dans l'infrarouge moyen ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) les interactions covalentes concomitantes des étapes d'hydrolyse (départ des groupements éthoxy et apparition des groupements hydroxyles) et de polycondensation (création des ponts siloxanes). De façon complémentaire, l'influence des interactions non-covalentes sur les processus d'auto-assemblage est étudiée via la sensibilité des vibrations intramoléculaires associées à la partie organique. Ainsi, sur le même spectre la spectroscopie infrarouge permet d'accéder à la compétition des interactions covalentes et non-covalentes au cours des processus d'auto-assemblage.

Le suivi de la cinétique de la réaction sol-gel *in situ* au cours du temps par spectroscopie infrarouge est classiquement envisagé à partir de mesures en transmission au travers d'une cuve dans laquelle se trouve le milieu réactionnel. Dans notre cas l'évolution extrêmement significative de l'absorbance du milieu au cours de la réaction sol-gel (passage d'une solution transparente à un milieu turpide) hypothèque l'utilisation de cette stratégie expérimentale. Pour nous affranchir partiellement de l'influence de la variation de l'indice du milieu sur la transmission nous avons décidé de travailler avec des guides d'ondes en réflexion totale atténuée (technique ATR).

Le principe de la spectroscopie infrarouge ATR (Attenuated Total Reflectance) repose sur l'interaction d'une onde évanescence infrarouge avec un échantillon en phase liquide ou solide (sous forme de poudre ou de film) déposé sur un cristal servant de guide d'onde.

Un faisceau infrarouge incident est multi-réfléchi à l'intérieur d'un cristal ATR (ici en Germanium ou Sélénium de Zinc). Il se propage à l'intérieur de ce guide d'onde (d'indice n_1) par réflexion à l'interface cristal / échantillon (figure 24). La réflexion totale interne à l'interface crée une onde évanescence qui se propage dans l'échantillon (d'indice n_2 inférieur à n_1) et interagit avec celui-ci. Pour N réflexions à l'interface cristal / échantillon, N ondes

évanescences se propagent et interagissent avec le milieu réactionnel. Le faisceau est ensuite renvoyé sur le détecteur.

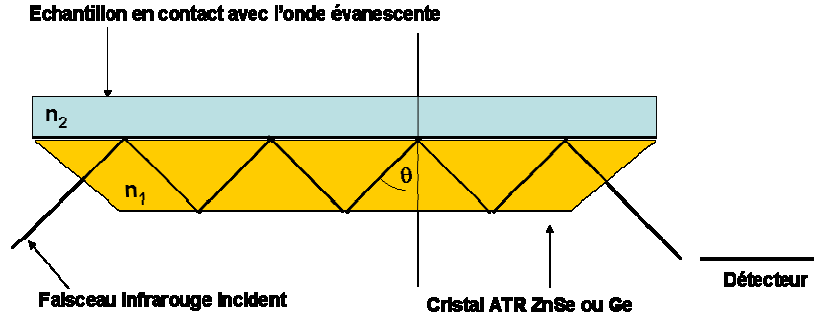


Figure 24 : schéma du montage ATR

Pour obtenir une réflexion totale interne à l'interface, l'angle d'incidence θ du faisceau doit être supérieur à un angle critique θ_c qui dépend des parties réelles des indices de réfraction n_1 et n_2 . Il est défini par la relation suivante⁸ :

$$\theta_c = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (25)$$

Lorsque $\theta > \theta_c$, il existe alors une perturbation électromagnétique au-delà de la surface de réflexion. Elle correspond à l'amplitude non nulle de l'onde réfractée qui se propage parallèlement à l'interface. Cette perturbation possède la même fréquence que l'onde incidente et peut être absorbée par l'échantillon. Généralement on se place dans l'approximation d'une absorption faible (quand la perte par absorption ne dépasse pas 10%). Comme l'échantillon est absorbant, son indice de réfraction n_2 est complexe :

$$\hat{n}_2 = n_2 \cdot (1 + i.k_2) \quad (26)$$

Et l'indice d'atténuation k_2 peut être relié au coefficient d'absorption α via tel que :

$$n_2 \cdot k_2 = \frac{\alpha \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot \nu} \quad (27)$$

Où c représente la concentration du milieu absorbant et ν la fréquence de l'onde incidente.

La réflectivité R qui représente le pourcentage de l'intensité réfléchie et le coefficient d'absorption α sont dépendants.

Rappelons que la transmission, en négligeant les pertes par réflexion suit une loi exponentielle :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha.d) \quad (28)$$

où α représente le coefficient d'absorption et d est l'épaisseur de l'échantillon. Pour de faibles absorptions, $\alpha.d < 0.1$, $I/I_0 \approx 1 - \alpha.d$.

Le paramètre d'absorption A à la sortie du guide d'onde peut donc être défini par l'expression suivante:

$$A = (100 - R) \% \quad (29)$$

La réflectivité peut donc être écrite comme suit :

$$R = 1 - \alpha.d_e \quad (30)$$

où d_e est définie comme l'épaisseur effective sondée et est reliée au paramètre d'absorption de l'équation (29) via $d_e = A/\alpha$ pour une réflexion simple. Pour de multiples réflexions, la réflectivité est donnée par :

$$R^N = (1 - \alpha.d_e)^N \quad (31)$$

où N est le nombre de réflexions. Pour $\alpha.d_e \ll 1$, $R^N \sim 1 - N.\alpha.d_e$ ce qui signifie que la perte par réflexion est augmentée d'un facteur N .

Les spectres obtenus par spectroscopie ATR peuvent toutefois être très différents des spectres obtenus par transmission. On distingue deux limitations principales dans l'utilisation de cette technique.

- La première est la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans le milieu absorbant d'indice n_2 . Elle est définie comme la distance requise pour que l'amplitude du champ électrique associé à l'onde évanescente ($E = E_0 \cdot \exp(-Z/d_p)$) tombe à e^{-1} de sa valeur à l'interface. Elle dépend de la longueur d'onde λ du faisceau incident. L'expression classique donnée ci-dessous est rigoureusement valable dans le cas d'un milieu continu non-absorbant :

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \left(\sin^2 \theta - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 \right)^{1/2}} \quad (32)$$

Cette profondeur de pénétration est représentée sur la figure 25 en fonction de la longueur d'onde λ du faisceau incident pour les cristaux de Ge et de ZnSe utilisés au cours de nos expériences.

Les intensités des bandes des spectres infrarouges ATR qui dépendent directement de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente dans l'échantillon doivent donc être corrigées pour être comparables aux intensités des bandes des spectres réalisés en transmission. Nous comparons sur la figure 26 le spectre du précurseur UPY en transmission et en ATR après normalisation sur la bande à 1700 cm^{-1} . Il apparaît clairement que l'intensité des bandes en dessous de 1200 cm^{-1} est plus importante sur le spectre ATR à cause de la dépendance en λ de la profondeur de pénétration. Un traitement rudimentaire du spectre ATR (dans ce cas normalisé à la profondeur de pénétration) corrige de façon assez satisfaisante le spectre ATR pour le rendre comparable avec la transmission.

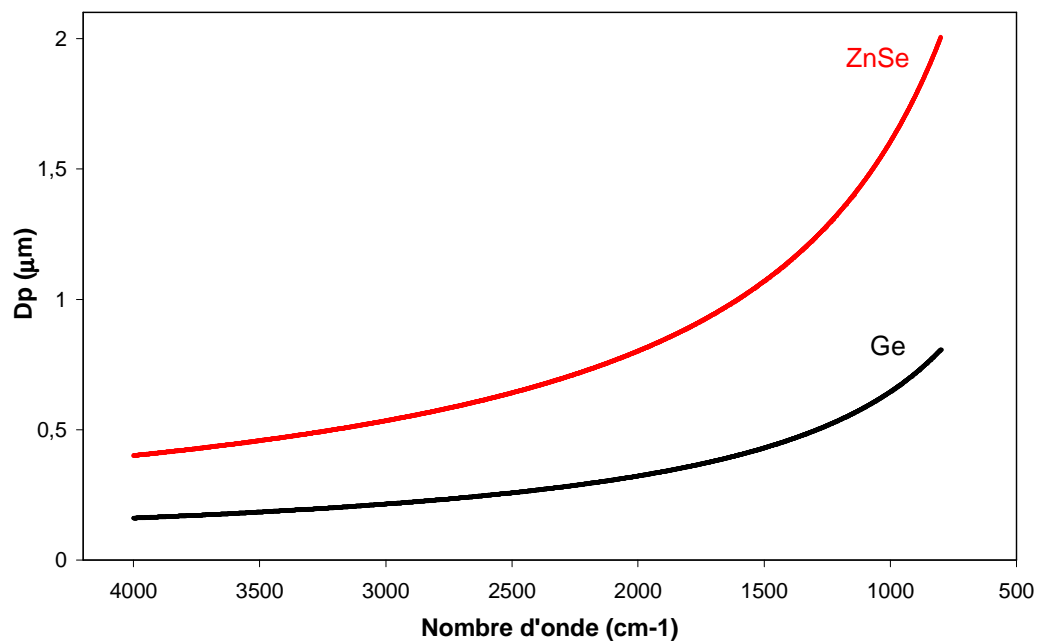


Figure 25 : Évolution de la profondeur de pénétration d_p du faisceau infrarouge dans le milieu absorbant en fonction du nombre d'onde pour des cristaux ATR en Sélénium de Zinc et Germanium

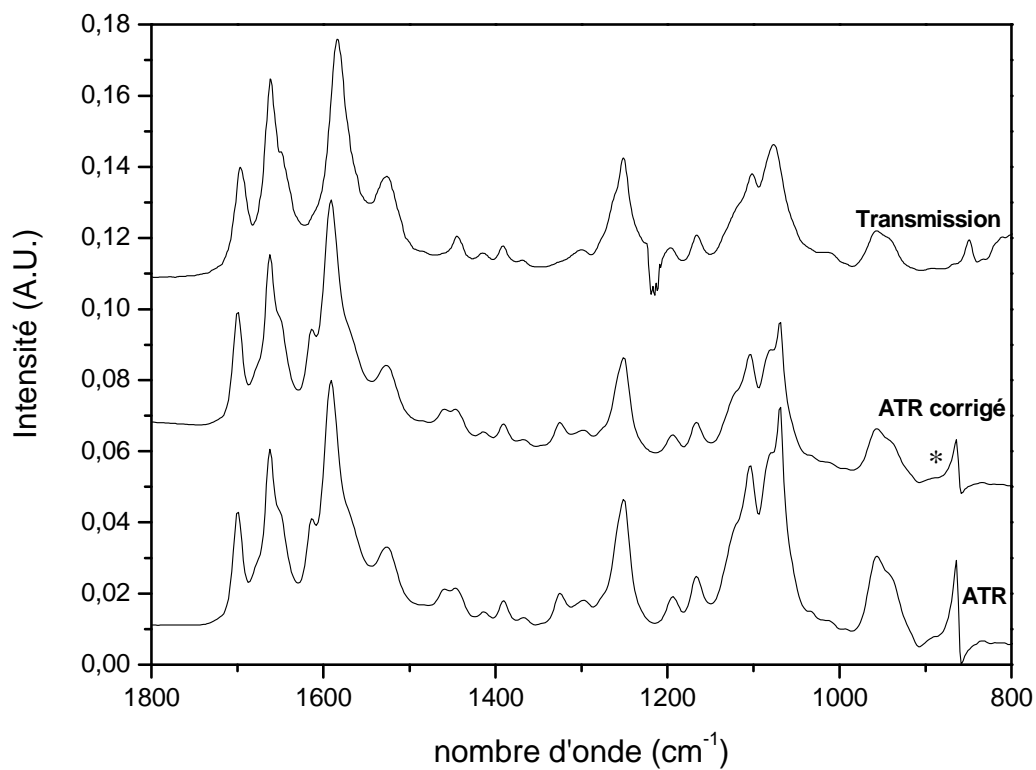


Figure 26 : Comparaison du spectre du précurseur UPY en solution en transmission avec le spectre ATR avant et après correction de l'intensité.

- La deuxième limitation dans l'exploitation des spectres ATR est la dispersion de l'indice de réfraction n_2 de l'échantillon. Les constantes optiques n_2 et $n_2 k_2$ qui permettent de définir l'indice de réfraction complexe varient autour d'une bande d'absorption (figure 27-a). L'angle critique de réflexion θ_c suit la même évolution (figure 27-b) puisqu'il dépend directement de l'indice de réfraction d'après l'équation (25). Si l'absorption est négligée les courbes de réflectivité en fonction de l'angle d'incidence sont données sur la figure 27-c pour les valeurs moyennes, minimum et maximum de l'indice de réfraction rencontrées autour d'une bande d'absorption, c'est-à-dire pour les valeurs de l'angle critique $\theta_{c \text{ av}}$, $\theta_{c \text{ min}}$ et $\theta_{c \text{ max}}$ respectivement. Rappelons que la profondeur de pénétration d_p de l'onde évanescente dans l'échantillon décroît avec la valeur de l'angle d'incidence θ (équation 32) ou de façon équivalente lorsque la valeur $\theta - \theta_c$ augmente. Autour d'une bande d'absorption, la profondeur de pénétration de l'onde varie donc. Du côté des petites longueurs d'onde de la bande d'absorption, d_p décroît puisque θ_c diminue et la réflectivité est donc plus importante. Du côté des grandes longueurs d'onde en revanche θ_c augmente et la réflectivité diminue.

L'effet de la dispersion de l'indice de réfraction sur une bande d'absorption est présenté sur les figures 27-d, 27-e et 27-f. En fonction de l'angle d'incidence θ choisi cet effet altère de façon plus ou moins dramatique le profil de la bande d'absorption. Lorsque $\theta \gg \theta_c$ (figure 27-d), la profondeur de pénétration est peu affectée par les changements de l'indice de réfraction. Dans ces conditions le spectre ressemble au coefficient d'absorption modifié par les changements d'indice décrits plus hauts. On peut notamment observer un faible déplacement du pic d'absorption vers les grandes longueurs d'onde et une distorsion de la bande lorsqu'on la compare à des mesures réalisées en transmission. Lorsque $\theta_{c \text{ av}} < \theta < \theta_{c \text{ max}}$ (figure 27-e), l'absorption augmente (en particulier du côté des grandes longueurs d'onde) puisque θ est plus faible. De plus, pour certaines valeurs du côté des grandes longueurs d'onde l'angle θ_c devient supérieur à θ . Dans ces conditions la réflectivité initialement proche de 100% tombe à une valeur R_0 définie par l'indice de réfraction relatif de l'interface. Il en résulte un déplacement et un élargissement significatifs de la bande du côté des grandes longueurs d'onde. Enfin lorsque $\theta_{c \text{ min}} < \theta < \theta_{c \text{ av}}$ (figure 27-f), la réflectivité initiale déterminée par l'indice de réfraction est inférieure à 100% (puisque $\theta < \theta_c$). Lorsque la longueur d'onde augmente l'angle critique devient inférieur à l'angle d'incidence et la réflectivité atteint 100%. Après avoir atteint sa valeur minimum θ_c augmente et la réflectivité

diminue. Le résultat est une bande qui ressemble qualitativement à l'image miroir de la courbe de l'indice de réfraction.

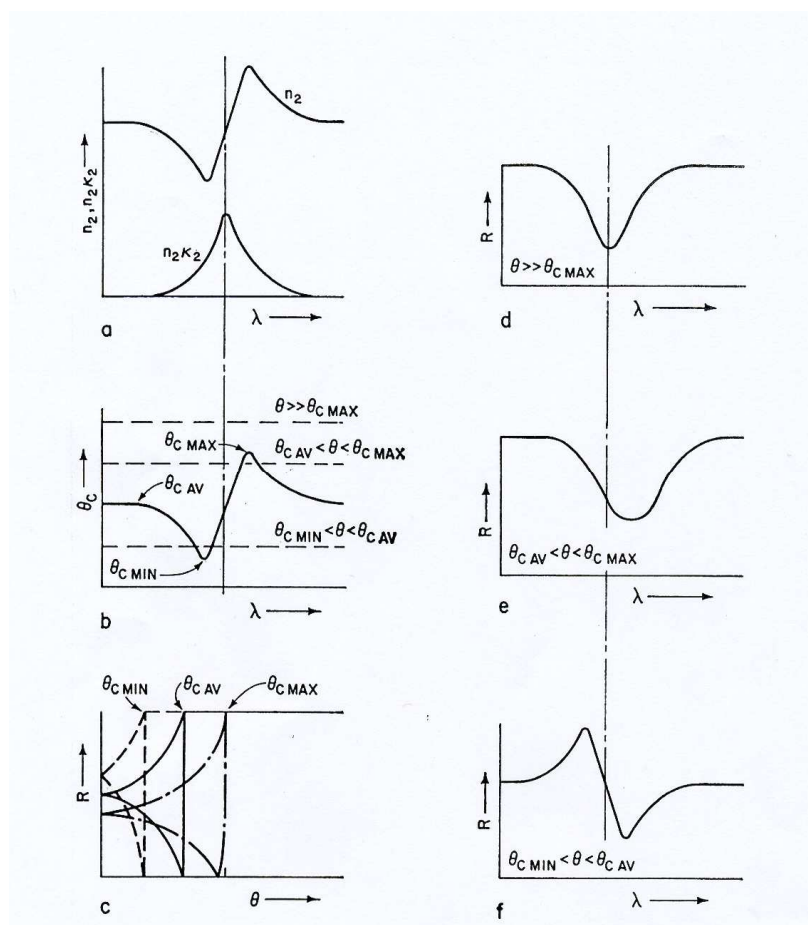


Figure 27 : Effet de la dispersion de l'indice de réfraction sur la réflectivité, sur l'angle critique et sur le spectre pour différents angles d'incidence⁸.

Nous avons choisi d'utiliser cette technique pour le suivi *in situ* par spectroscopie infrarouge de la synthèse sol-gel de notre matériau. Notre milieu réactionnel limpide au tout début de la réaction change d'indice au cours de la synthèse et devient opaque. Dans ces conditions l'utilisation classique de cellules pour des acquisitions en transmission est impossible.

L'effet de dispersion de l'indice de réfraction de l'indice est ici limité puisque nous avons choisi de travailler avec des cristaux possédant un indice de réfraction élevé, c'est-à-dire pour lesquels $\theta \gg \theta_c$. Ce phénomène de déformation des bandes est néanmoins observé sur la figure 26 sur la bande autour de 880 cm^{-1} . La correction sur la profondeur de pénétration est également relativement réduite puisque nous travaillons sur des intensités de bandes relatives. Nous avons donc choisi de normaliser l'ensemble de nos spectres sur la bande amide 1 située à 1700 cm^{-1} , qui est conservée au cours de la synthèse.

I-3-1. Protocole expérimental

Pour réaliser le suivi temporel *in situ* de la synthèse sol-gel par spectroscopie infrarouge, nous utilisons un spectromètre Bruker de type IFS 66 dans l'infrarouge moyen ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) équipé d'une source global SiC, d'une séparatrice en KBr et d'un détecteur MCT (Mercury Cadmium Telluride) refroidi à l'azote plus sensible que le détecteur DTGS (Deuterated Tri Glycine Sulfate) et dont le domaine de détection se situe entre 7500 et 750 cm^{-1} . La résolution est de 2 cm^{-1} . Nous utilisons deux types de montages ATR différents : un ATR cylindrique avec cristal de sélénium de zinc ZnSe (indice : 2.43) et un ATR fond de cuve avec cristal de germanium (indice : 4.01) plus résistant aux attaques chimiques.

La difficulté d'un suivi réactionnel par spectroscopie infrarouge *in situ* réside dans le choix d'une stratégie expérimentale compatible avec les cinétiques des réactions. Plusieurs configurations sont accessibles sur notre spectromètre :

- la configuration step-scan qui nécessite des processus réactionnels périodiques (un point de l'interférogramme est enregistré à chaque processus) sur des échelles de temps de l'ordre de la μs ;
- la configuration rapid scan qui utilise une configuration optique d'acquisition classique mais des électroniques dédiés (temps d'acquisition de l'ordre de la ms);
- une configuration classique qui nécessite dans notre cas des temps d'acquisition de l'ordre de 30 s pour obtenir un signal exploitable (résolution : 2 cm^{-1} ; 64 scans) ;

Nous avons choisi de travailler avec une configuration classique du spectromètre. Le suivi *in situ* de la synthèse est réalisé dans les conditions expérimentales suivantes : rapport volumique THF/eau : 2/1 et $\text{pH} = 2.46$. Le pH utilisé ici permet ainsi de ralentir la réaction d'hydrolyse qui se déroule à $\text{pH} = 2$ en deux minutes.

Le spectre de référence est réalisé à partir d'un mélange de THF, d'eau et d'acide dans les mêmes proportions que celles utilisées pour la réaction *in situ*. Le précurseur UPY est préalablement totalement dissout dans du THF. La réaction sol-gel est initiée par ajout simultané d'eau et d'acide (HCl) dans la solution. L'acquisition du premier spectre est lancée 30 secondes après l'ajout d'acide chlorhydrique. Il est obtenu 1 minute après le début de la cinétique. Les autres spectres sont obtenus toutes les 30 secondes.

I-3-2. Résultats et discussion

Le détail des attributions des bandes du composé UPY est présenté au chapitre 2. Les spectres obtenus sont normalisés sur la bande amide 1 située à 1700 cm^{-1} . Le choix de cette bande de normalisation est justifié par le fait que le groupement carbonyle est engagé dans une liaison hydrogène intramoléculaire. Il est donc très peu sensible à la structuration. Nous nous intéressons dans un premier temps au suivi des interactions faibles lors de la réaction sol-gel. Nous présentons ensuite les résultats relatifs aux cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation.

I-3-2-1. Suivi des interactions faibles

L'influence des mécanismes d'auto-assemblage en solution sur les interactions non covalentes est suivie au travers de la sensibilité des vibrations intramoléculaires amides. L'évolution de la région des amides 1 et 2 (entre 1800 et 1350 cm^{-1}) en fonction du temps est représentée sur la figure 29. Pour plus de clarté, nous ne présentons que quelques spectres sur l'ensemble du temps de réaction. Nous rappelons que c'est dans cette région que se situent les modes de vibration intramoléculaires amides 1 et 2 et $\nu(\text{CO})$ du cycle engagés dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires inter-dimères. Ainsi ces liaisons sont déjà présentes lorsque le précurseur est dissout dans le THF (ce dernier se trouve alors sous la forme de dimères- figure 28)). Les bandes sont largement conservées au cours de la synthèse.

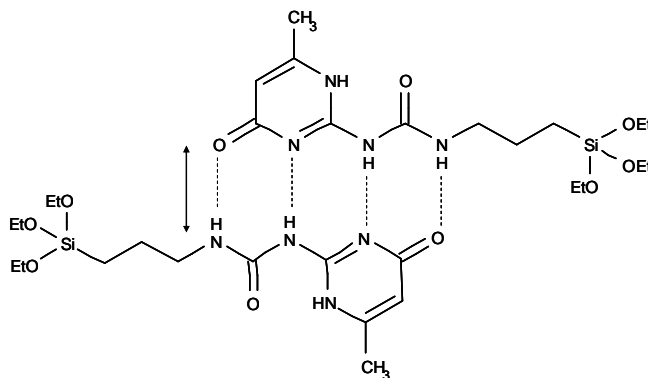


Figure 28 : État initial du précurseur en solution

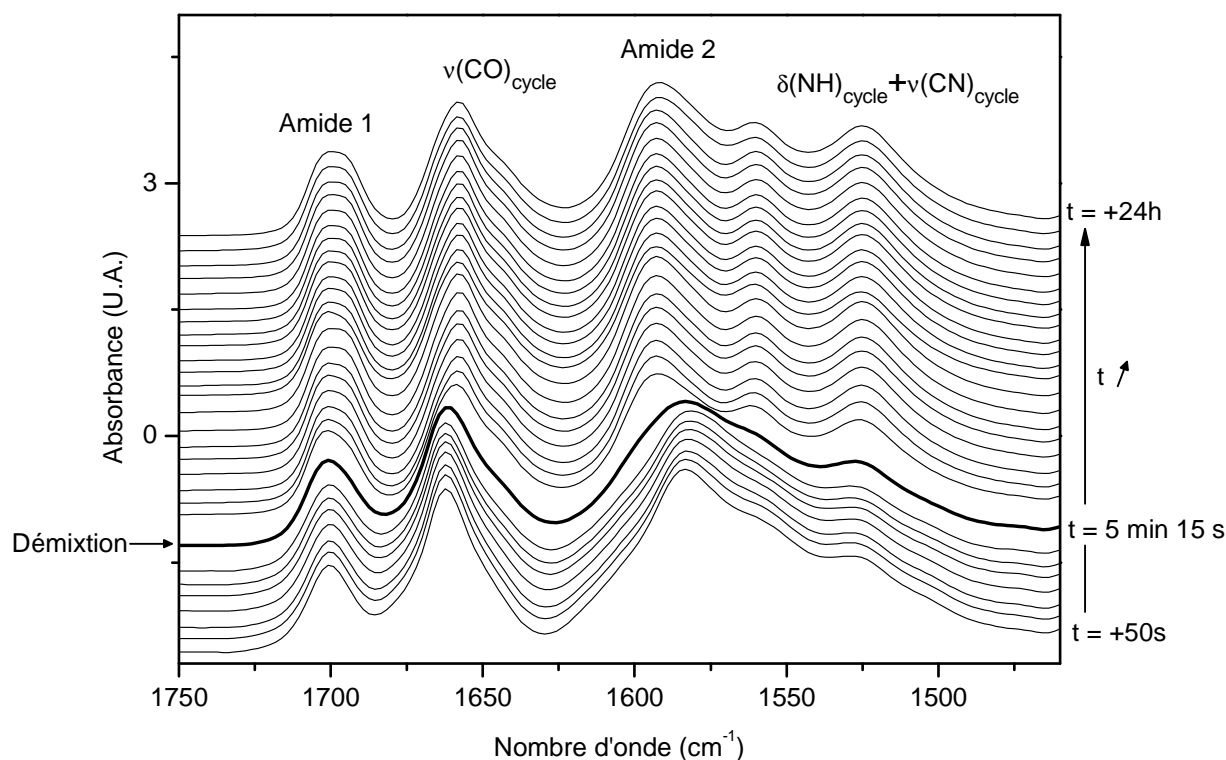


Figure 29 : Évolution des spectres au cours dans le moyen infrarouge entre 1800 et 1350 cm^{-1} .

On note néanmoins une structuration significative du massif centré autour de 1590 cm^{-1} avec l'apparition du pic situé à 1560 cm^{-1} (figure 29) au moment de la démixtion qui correspond en microscopie à l'apparition des sphérulites en solution. Cette structuration de la bande amide 2 au moment du phénomène de démixtion s'accompagne d'un déplacement brutal du maximum du pic de l'ordre de 10 cm^{-1} vers les hautes fréquences (figure 30-a), concomitant du déplacement de la bande $\text{v(CO)}_{\text{cycle}}$ à 1660 cm^{-1} vers les basses fréquences (figure 30-b). Ces deux vibrations interatomiques sont engagées dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Leur déplacement respectifs vers les hautes et vers les basses fréquences témoigne d'un renforcement significatif des liaisons hydrogènes intra-dimères coïncidant avec la croissance microscopique du matériau en solution. En revanche la préorganisation sous forme de petits objets ellipsoïdaux de taille submicronique observée en diffusion de lumière avant la démixtion n'est pas détectable ici au travers de l'évolution des interactions faibles à la résolution des expériences réalisées.

Ces résultats indiquent que les liaisons hydrogènes inter-dimères sont conservées au cours des processus d'auto-assemblage en solution mais qu'un renforcement significatif de ces interactions apparaît au moment de la démixtion.

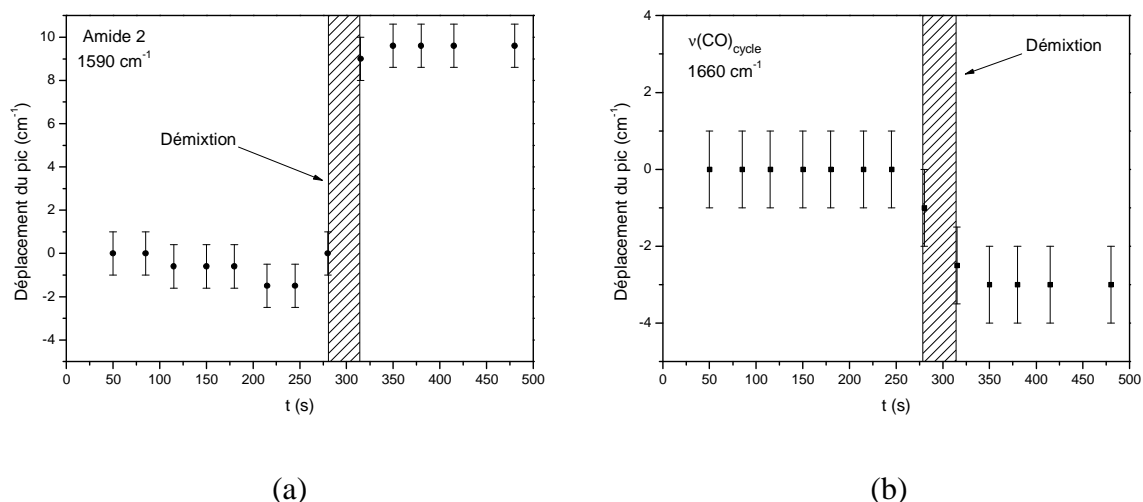


Figure 30 : Évolution de la position des bandes amide 2 (a) et $v(\text{CO})_{\text{cycle}}$ (b) au cours de la réaction.

L'influence de l'étape de séchage qui suit la synthèse du matériau en solution est présentée sur figure 31. Ce sont encore une fois les vibrations $v(\text{CO})$ du cycle et amide 2 qui sont les plus sensibles au séchage. La bande amide 2 s'élargit et se déplace vers les basses fréquences ($\Delta\nu = -6 \text{ cm}^{-1}$). La bande $v(\text{CO})_{\text{cycle}}$ se déplace vers les hautes fréquences ($\Delta\nu = +7 \text{ cm}^{-1}$). Ce phénomène est caractéristique d'un affaiblissement moyen des liaisons hydrogènes inter-dimères. Par rapport à la solution, l'écart entre les bandes $v(\text{CO})_{\text{cycle}}$ et amide 2 augmente donc ($\Delta\nu = 65 \text{ cm}^{-1}$ en solution en fin de réaction et $\Delta\nu = 78 \text{ cm}^{-1}$ sous forme solide après séchage) témoignant d'un affaiblissement des liaisons hydrogènes et donc d'une altération locale de l'organisation inter-dimères au cours du séchage. L'influence de cette étape de la synthèse sera étudiée en détails dans le chapitre 4.

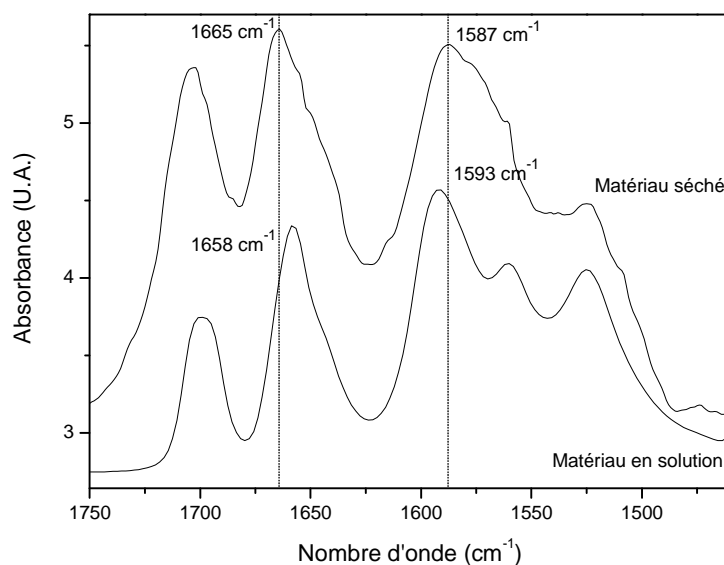


Figure 31 : Comparaison du matériau en solution et en phase solide après séchage dans la région des amides.

Il est important de noter ici que les vibrations associées à la chaîne alkyl ($p(\text{CH}_2)$ à 1250 cm^{-1} par exemple) susceptibles d'interactions hydrophobes ne subissent aucune évolution au cours de la formation du matériau en solution. Les vibrations du cycle hors du plan, susceptibles d'interaction par *pi-stacking*, sont situées autour de 850 cm^{-1} et à des fréquences inférieures. Cette gamme de fréquence n'est pas exploitable ici (principalement en raison de la nature du solvant et du cristal ATR qui ne sont plus transparents dans cette gamme).

Nous nous intéressons ensuite à l'évolution des liaisons covalentes au cours des réactions d'hydrolyse dans un premier temps puis de polycondensation dans un deuxième temps.

I-3-2-2. Suivi de la réaction d'hydrolyse

Le suivi de l'hydrolyse du précurseur par spectroscopie infrarouge est relativement aisé dans la mesure où plusieurs bandes intramoléculaires permettent de suivre ce processus. L'évolution temporelle des bandes de vibrations caractéristiques des elongations CH_2 et CH_3 présents dans les groupements éthoxy ($\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$) et qui disparaissent au cours de cette première étape de la synthèse sol-gel est présentée sur la figure 32. Elles subissent un

affaiblissement attendu de leur intensité associé à la disparition des groupements éthoxy au cours de la réaction d'hydrolyse. Les contributions qui persistent correspondent aux groupements « $(CH_2)_3$ » de la chaîne alkyl présente au sein du précurseur (figure 28). L'évolution de l'intensité des bandes $\nu_{as}(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$ des groupements éthoxy en fonction du temps est représentée sur la figure 34. Ces bandes sont situées respectivement à 2974 et 2864 cm^{-1} .

De façon concomitante, en dessous de 1500 cm^{-1} les bandes de déformation $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_3)$ des groupements éthoxy situées à 1395 et 1365 cm^{-1} (figure 33), voient leur intensité s'affaiblir jusqu'à disparaître presque totalement à la démixtion (figure 34).

Il en va de même pour le mode de vibration rocking $\rho(CH_3)$ situé à 1167 cm^{-1} (encart figure 33) qui est le mieux défini et le plus isolé des pics caractéristiques des groupements triéthoxysilanes. Nous avons tracé l'évolution de l'aire des pics caractéristiques de l'hydrolyse en fonction du temps de réaction sur les figures 34 et 35 (en encart). La disparition dans le temps de ces bandes indique que les fonctions triéthoxysilyles $Si(OEt)_3$ sont bien hydrolysées en silanols $SiOH$. Deux régimes sont identifiés dans la cinétique de l'hydrolyse. Pendant le début de la phase d'hydrolyse la cinétique est modélisée par un régime linéaire (pente du premier régime : -2.3×10^{-3} u.a.) qui s'accélère de façon significative au moment de la démixtion (pente du deuxième régime : -7.5×10^{-3} u.a.). La vitesse d'hydrolyse est alors multipliée par un facteur 3. Au-delà de la phase de démixtion l'hydrolyse semble terminée.

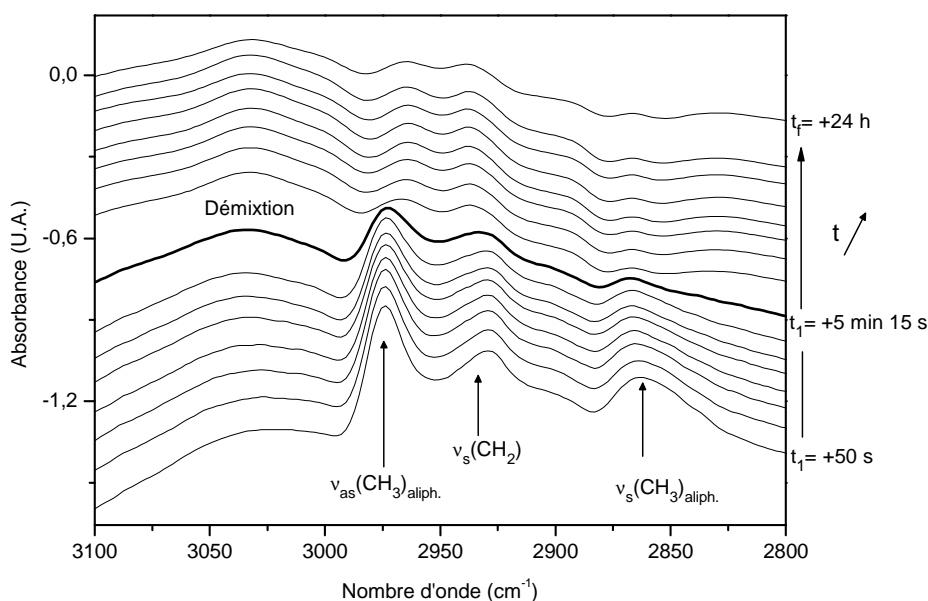


Figure 32 : Évolution temporelle des spectres pour la gamme spectrale comprise entre 3100 et 2800 cm^{-1} .

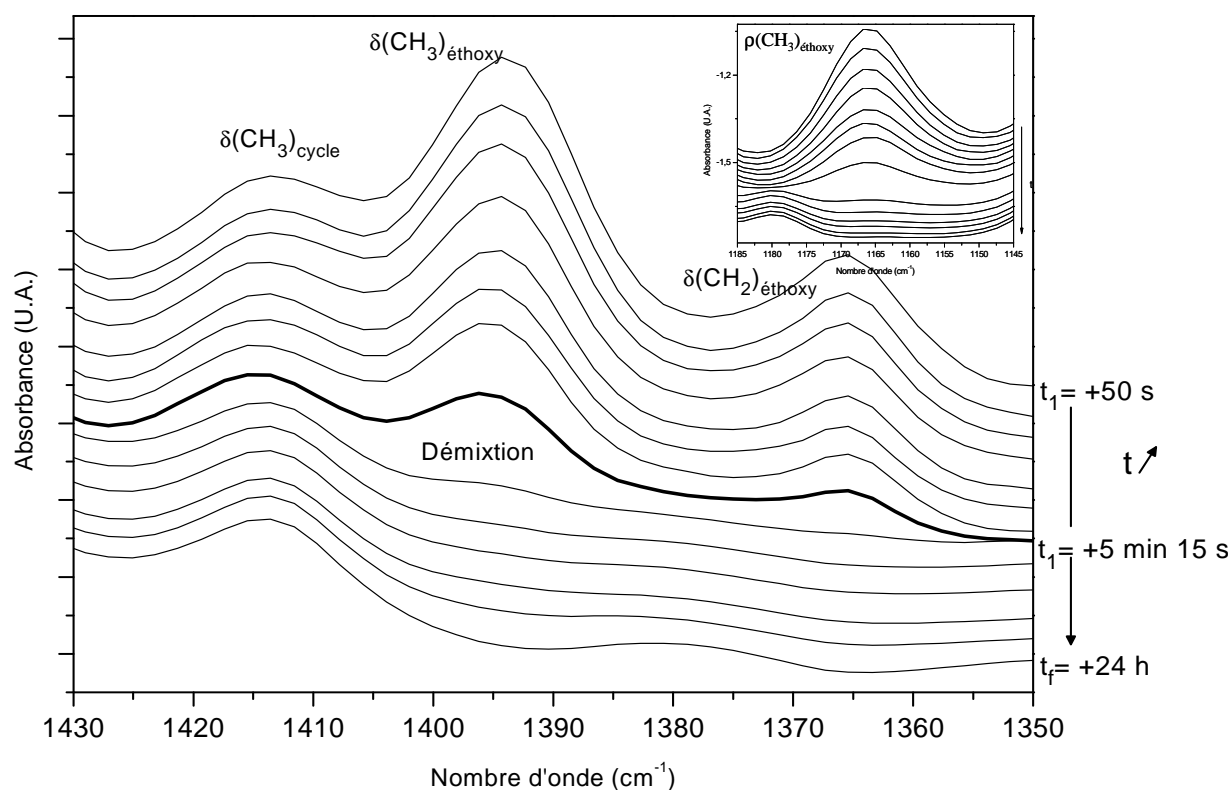


Figure 33 : Évolution temporelle des spectres pour la gamme spectrale comprise entre 1430 et 1350 cm^{-1} ; en encart évolution du pic $\rho(\text{CH}_3)$.

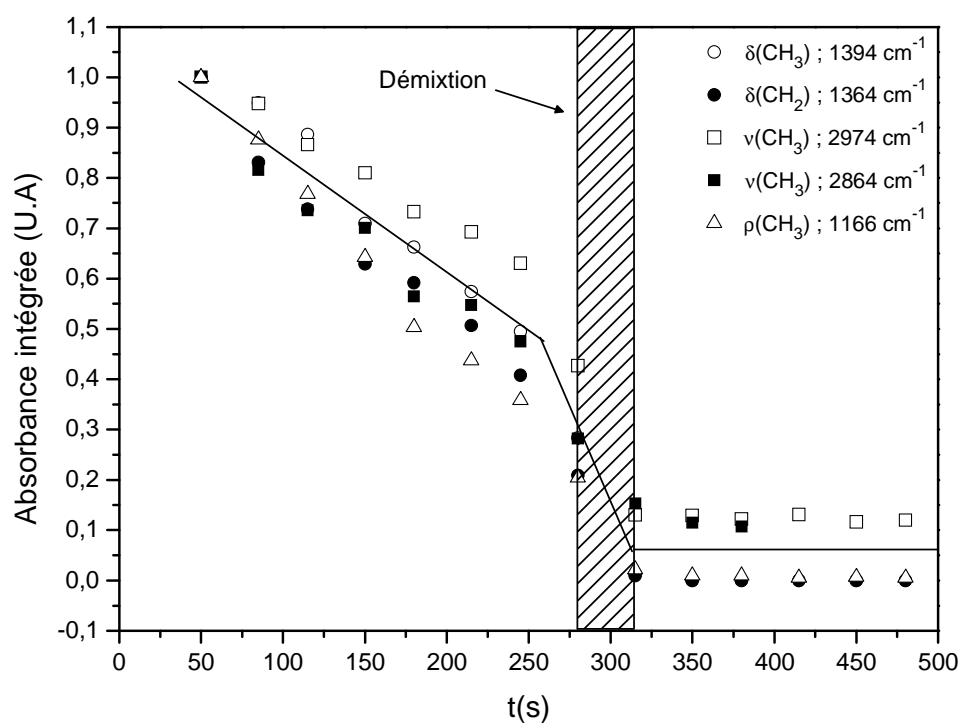


Figure 34 : Évolution de l'intensité des bandes $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_3)$, $\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$, $\delta(\text{CH}_2)$, $\delta(\text{CH}_3)$ et $\rho(\text{CH}_3)$ des groupements éthoxy, normalisées à 1, au cours de l'hydrolyse.

De façon attendue on note la disparition progressive des vibrations $\nu(\text{SiO-C})$ au cours de la phase d'hydrolyse suite à la disparition des groupements éthoxy. Les pics centrés autour de 1100, 1070 et 955 cm^{-1} (figure 35) subissent le même comportement (encart figure 35) que précédemment. Il est cependant intéressant de noter que ces bandes semblent moins sensibles que les vibrations caractéristiques des groupements CH_2 et CH_3 des éthoxy puisque l'on ne distingue ici qu'un seul régime pour la cinétique d'hydrolyse. Enfin leur exploitation est rendue difficile par l'apparition dans la même région spectrale des bandes de vibration caractéristiques des ponts siloxanes qui se mettent en place au cours de la synthèse sol-gel.

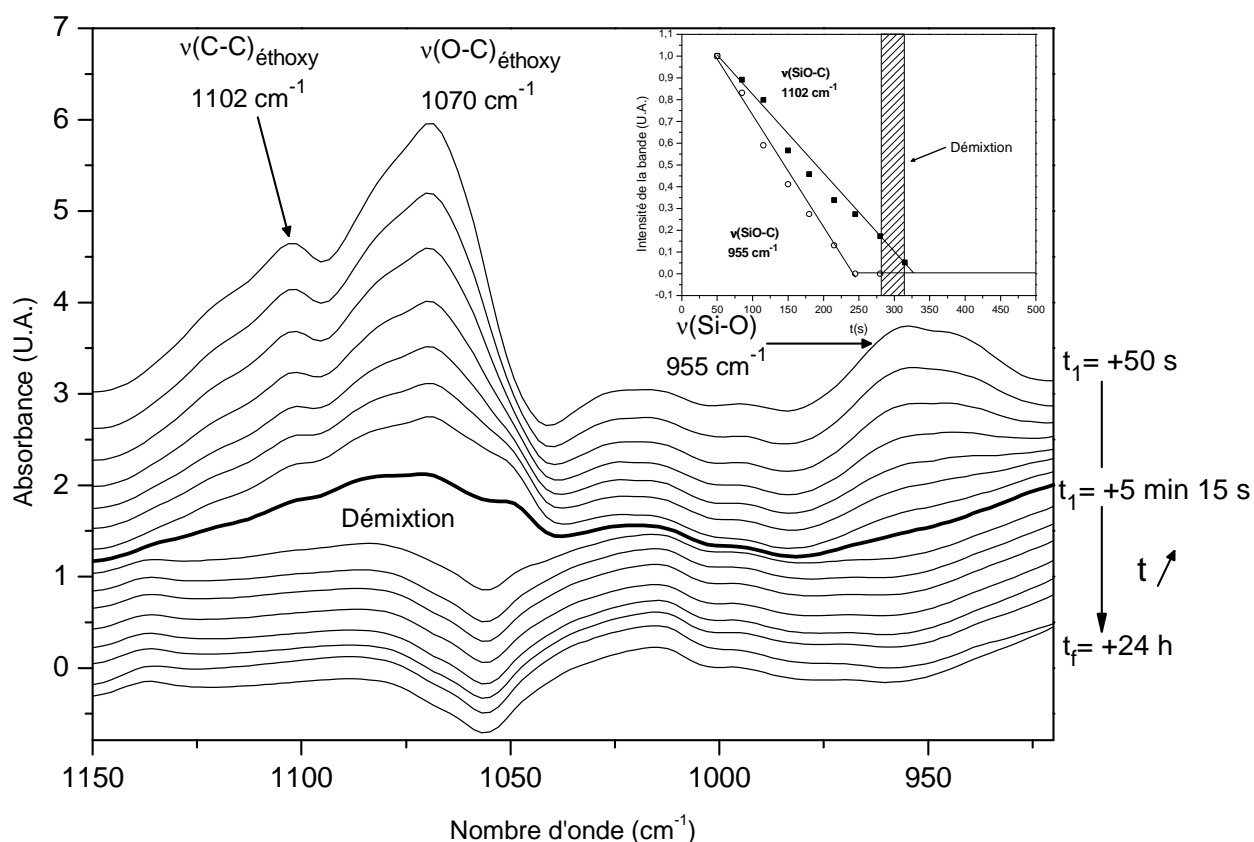


Figure 35 : Évolution temporelle des pics caractéristiques des groupements triéthoxysilanes $\nu(\text{SiO-C})$ à 1102 et 955 cm^{-1} .

Parallèlement à la disparition des modes liés aux fonctions éthoxy l'apparition attendue d'une bande située à 910 cm^{-1} caractéristique des fonctions silanols ($\nu(\text{Si-OH})$) formées est observée. Aucune évolution significative de ces bandes qui pourrait être associée à des interactions inter-dimères n'est détectée en amont de la démixtion. Cette bande subit ensuite au moment de la démixtion un déplacement de l'ordre de 10 cm^{-1} vers les basses fréquences pouvant indiquer l'engagement des fonctions silanols dans des liaisons hydrogènes

intermoléculaires (figure 37). De façon concomitante, une bande à 880 cm^{-1} caractéristique d'éthanol produit au cours de la même réaction apparaît (figure 36).

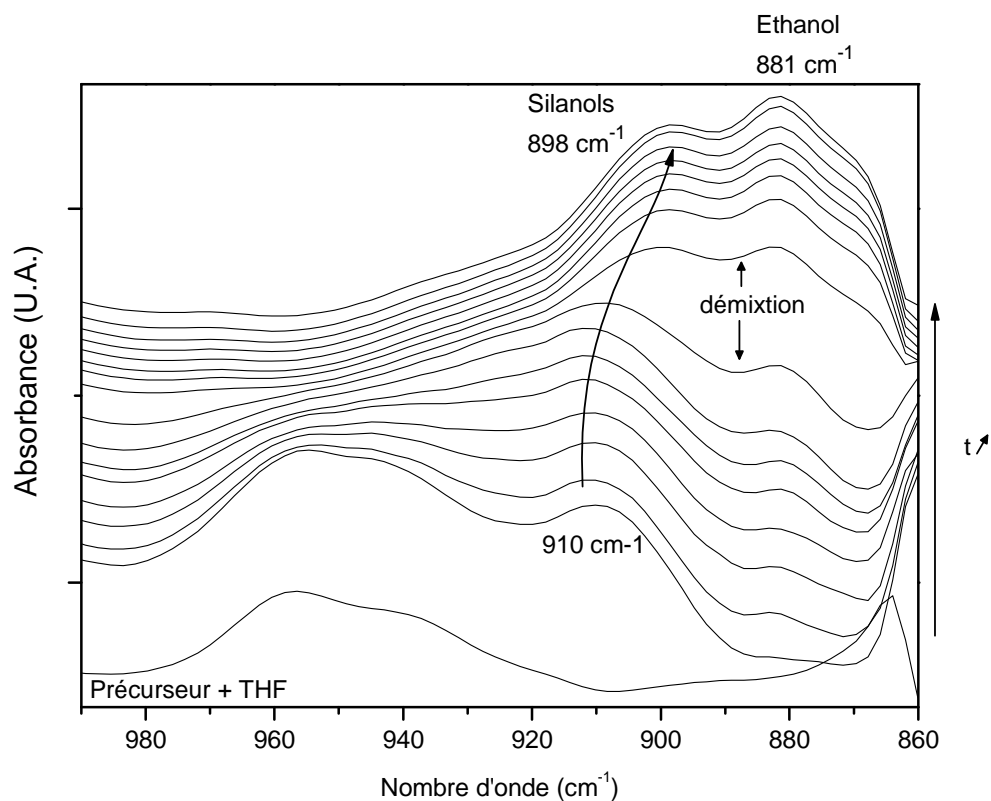


Figure 36 : Apparition des pics caractéristiques des groupements silanols et éthanol au cours de la synthèse respectivement à 910 cm^{-1} (puis 900 cm^{-1}) et 880 cm^{-1} .

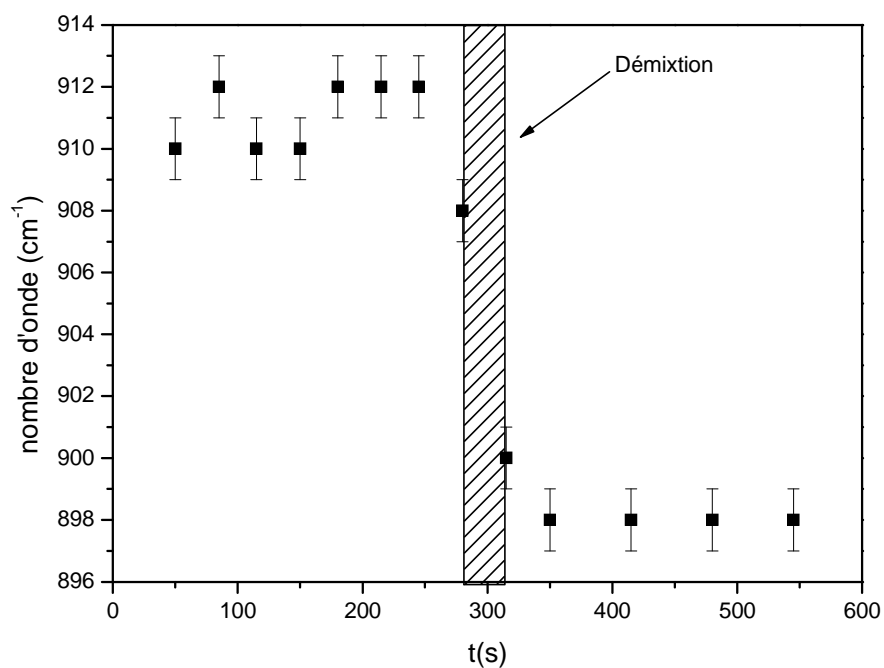


Figure 37 : Déplacement de la bande caractéristique des groupements silanols au cours du temps.

Cependant une étude quantitative précise de l'évolution de l'intensité de ces deux bandes au cours de la synthèse est difficile puisque le THF utilisé comme solvant dans la synthèse absorbe fortement dans cette région (figure 38).

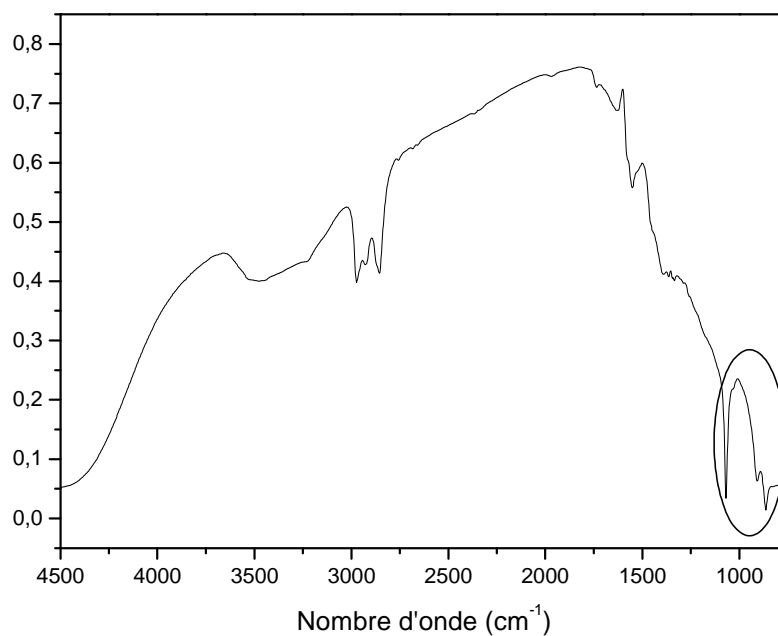


Figure 38 : Spectre de référence : THF, eau et acide chlorhydrique

Pour résumer (figure 39), l'étape d'hydrolyse se met en place immédiatement après l'ajout de l'eau et du catalyseur dans le milieu réactionnel. Elle se déroule très rapidement et s'accélère même au moment de la phase de démixtion. Elle semble être terminée juste après la phase de démixtion lorsque les sphérulites apparaissent et se mettent à croître sous microscope. Cette étape de croissance des objets sphériques pourrait donc être la conséquence d'une sursaturation d'espèces hydrolysées en solution qui suite à la démixtion interagissent par liaisons hydrogènes.

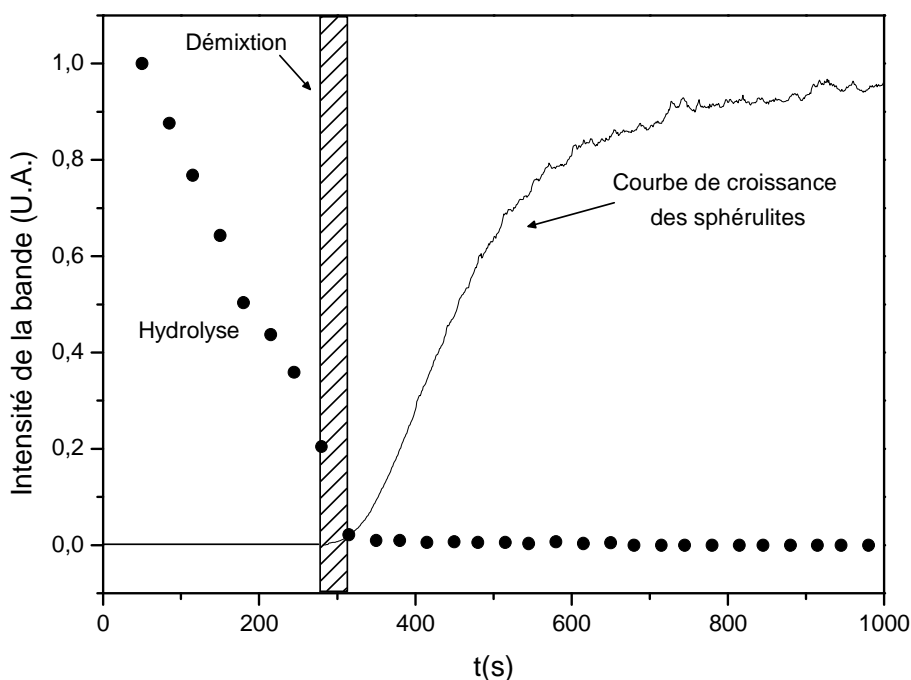


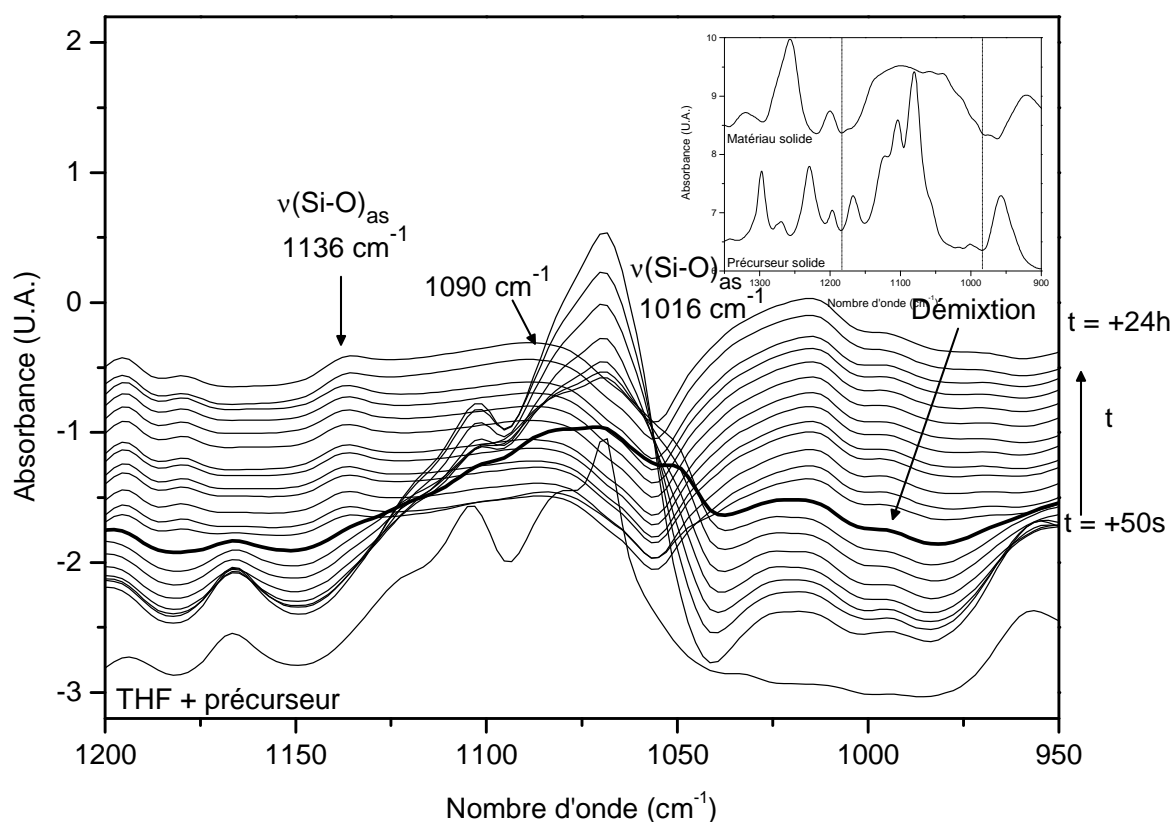
Figure 39 : Comparaison de la phase d'hydrolyse avec la phase de croissance des sphérulites.

Successivement à cette première phase d'hydrolyse, l'étape de polycondensation se met en place. L'étude de cette deuxième étape dans la synthèse sol-gel du matériau est présentée dans le paragraphe qui suit.

I-3-2-3. Suivi de la réaction de polycondensation

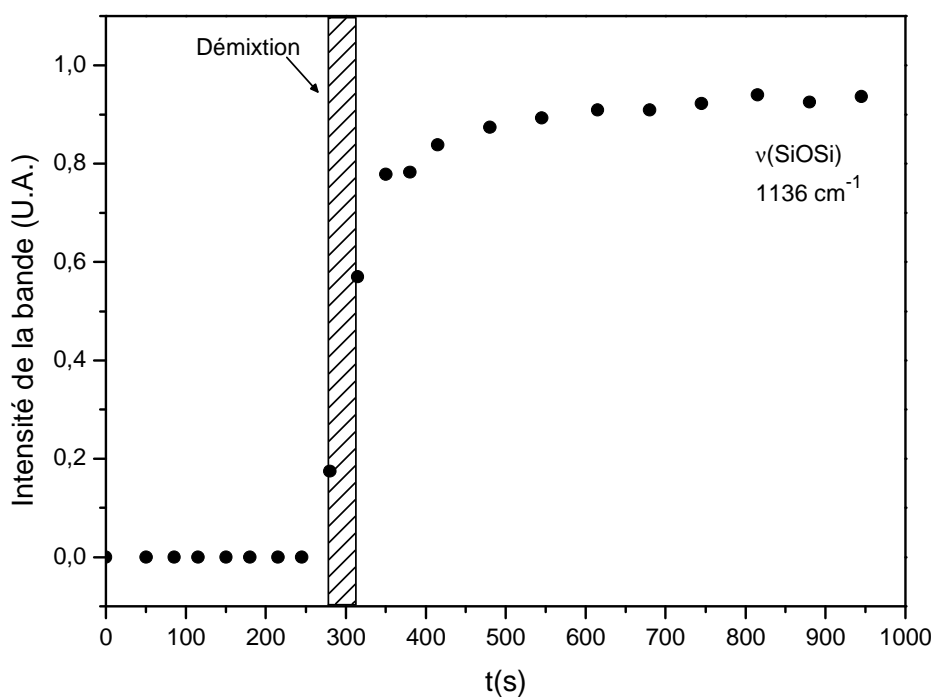
La réaction de polycondensation est suivie au travers de l'évolution des bandes de vibration d'élongation $\nu_{as}(\text{SiOSi})$ caractéristiques du réseau siloxane qui se forme. Elles se

situent entre 1100 et 1000 cm^{-1} . On les retrouve sur le spectre du matériau en phase solide sous la forme d'un large massif mal défini entre 1100 et 1000 cm^{-1} (encart figure 40-a). Nous avons choisi de suivre la réaction de polycondensation au travers de l'évolution du mode d'élongation asymétrique SiO des groupements siloxanes situé à 1136 cm^{-1} . C'est en effet la bande la mieux définie dans la région correspondant au réseau silicate. L'augmentation de l'intensité de la bande correspondante indique que les fonctions silanols issues de la réaction d'hydrolyse se condensent bien en ponts siloxanes Si-O-Si. Nous avons représenté sur la figure 40-b l'évolution temporelle de la surface du pic.



(a)

Figure 40 : (a) Évolution du réseau silicate au cours de la réaction



(b)

Figure 40 : (b) Évolution de l'aire du pic à 1016 cm^{-1} , normalisée à 1, en fonction du temps.

Cette étude quantitative est toutefois à considérer avec précaution puisque les pics du réseau silicate se situent dans une région spectrale où le solvant absorbe fortement. En outre la présence en début de réaction de nombreux pics dans la même gamme de fréquence, associés aux groupements triéthoxysilanes ne permet pas avec certitude d'affirmer que la polycondensation ne se met en place qu'en fin d'hydrolyse.

La polycondensation ne démarre de façon significative que 300 s soit 5 min après l'ajout d'eau et de catalyseur dans le milieu réactionnel, au moment de la démixtion, en toute fin d'hydrolyse (figure 41). Elle est très brutale dans un premier temps. Elle se poursuit ensuite beaucoup plus lentement et n'est pas totale en fin de réaction. Son évolution est comparable à la courbe de croissance exponentielle des sphérulites observées sous microscope (figure 41). On en déduit donc que la polycondensation se met en place pour figer le système de façon concomitante avec la croissance des sphérulites. Malgré tout cette phase de polycondensation ne semble pas être l'étape déterminante de la croissance des objets en solution. L'étude par RMN ^{29}Si du composé final lyophilisé réalisée dans le cadre de la thèse Guilhem Arrachart⁹ montre en effet que celle-ci ne se met en place que très partiellement au sein des sphérulites. La spectroscopie infrarouge nous permet ainsi de corréler les cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation à la de croissance des sphérulites sous microscope. En revanche la technique utilisée n'apparaît pas suffisamment sensible pour pouvoir détecter la croissance de petits cristallites de taille submicronique en solution.

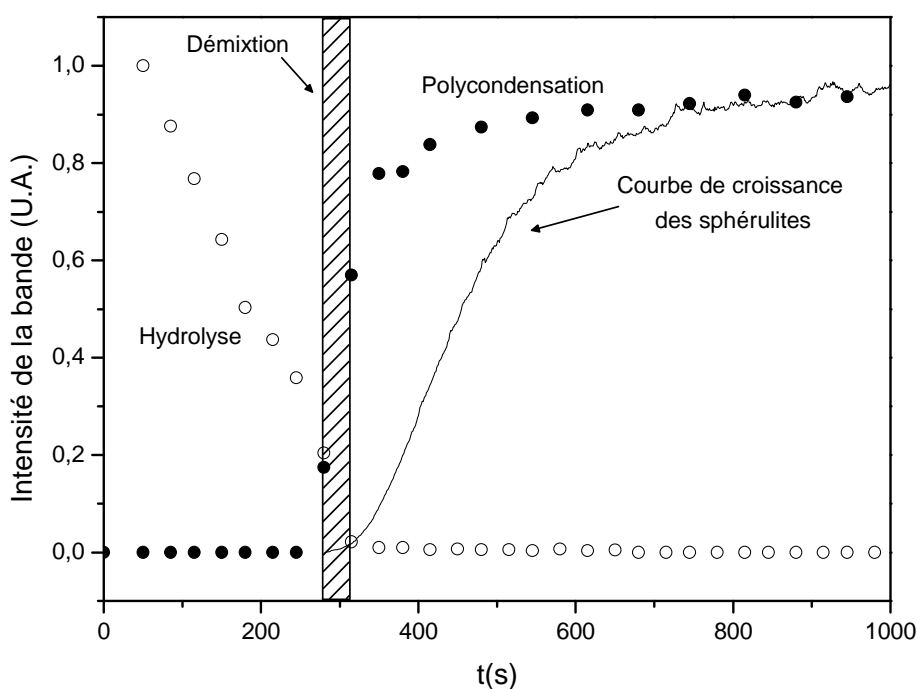


Figure 41 : Évolution de la réaction de polycondensation : comparaison avec la réaction d'hydrolyse et avec la croissance des sphérulites.

Dans la deuxième partie de ce chapitre nous suivons *in situ* la synthèse d'un autre polysilsesquioxane bisylilé présentant le même type de groupements (cycle, urée, chaîne alkyl, etc) mais possédant des groupements urées libres en solution, susceptibles de former des liaisons hydrogènes au cours de la synthèse. Nous proposerons et comparerons ensuite les mécanismes de formation des deux composés.

II. Étude du mécanisme de croissance à partir du précurseur bisylilé comportant un groupement phénylène encadré par deux groupements urées

II-1. Présentation du système précurseur/matériau

Nous nous intéressons dans cette partie à l'influence des interactions intermoléculaires entre molécules du précurseur en solution au cours de la synthèse sol-gel. Le système précurseur / matériau étudié ici a déjà fait l'objet du précédent travail de thèse de Benoît Pichon à l'École de Chimie de Montpellier. La molécule élémentaire du précurseur est constituée d'un groupement phénylène rigide lié de part et d'autre à deux groupements urées (figure 42). La spécificité de ce précurseur est sa capacité à créer des liaisons hydrogènes intermoléculaires au cours du processus d'auto-assemblage en solution via les urées (figure 43). Nous résumons dans la partie suivante les principales caractéristiques de ce système.

II-1-1. État des lieux sur les propriétés physico-chimiques du système

II-1-1-1. Précurseur BP

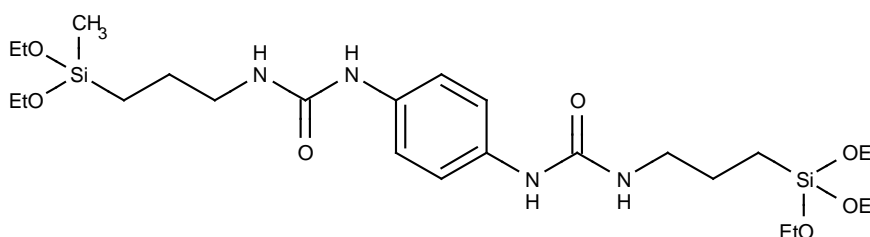


Figure 42 : Formule chimique de la molécule élémentaire du précurseur BP

Le précurseur se trouve à l'état solide sous la forme d'une poudre blanche microcristalline. La résolution de la structure du monocristal a permis d'établir que les molécules de précurseur cristallisent suivant un système monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_1/n$ avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9,037 \text{ \AA}$, $b = 15,502 \text{ \AA}$, $c = 92,837 \text{ \AA}$ et $\beta = 92,837^\circ$. Elles s'organisent sous la forme d'arêtes de poisson suivant le plan **(b, c)** et forment des rubans suivant l'axe **a**, les liaisons hydrogènes entre groupements urée assurant la cohésion intermoléculaire suivant cette direction (figure 43).

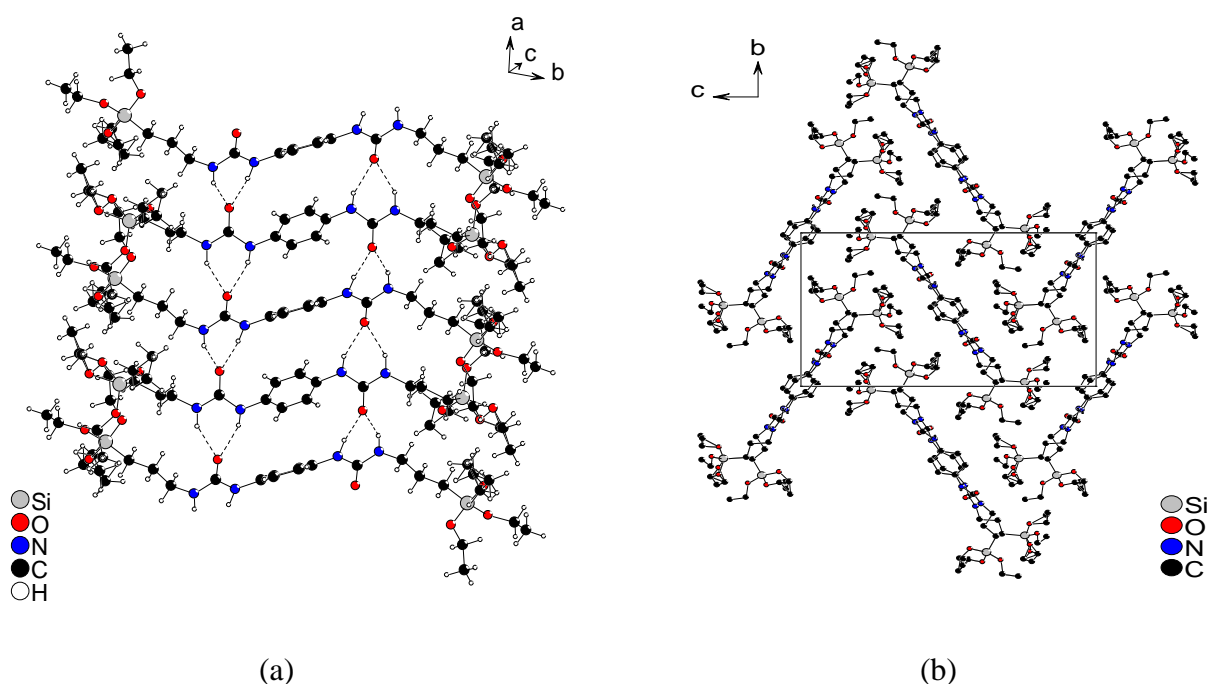


Figure 43 : Structure monocristalline en diffraction de rayons X ; Maille du précurseur moléculaire suivant le plan **(b, c)** (a) et suivant le plan **(a, b)**.

Les cristallites de précurseur subissent une dissolution totale dans le THF. Contrairement au premier système étudié (UPY), les liaisons hydrogènes intermoléculaires sont détruites et le précurseur se trouve alors sous la forme de monomères.

II-1-1-2. Matériau BP

La synthèse du matériau en solution ($\text{pH} = 2.2$; rapport THF/eau : 2/1) conduit à la formation en solution de monocristaux sous la forme de longues aiguilles biréfringentes de plusieurs dizaines de micromètres de longueur¹⁰. Le matériau cristallise alors suivant une

maille monoclinique, dans le groupe d'espace $P2_{1/c}$ avec les paramètres cristallographiques suivants : $a = 9.72 \text{ \AA}$, $b = 4.653 \text{ \AA}$, $c = 21.67 \text{ \AA}$ et $\beta = 98^\circ$. Les ponts siloxanes se mettent en place suivant le plan (**b**, **c**) pour former des lamelles tandis que les liaisons hydrogènes s'expriment le long de l'axe **a** (figure 44)⁴.

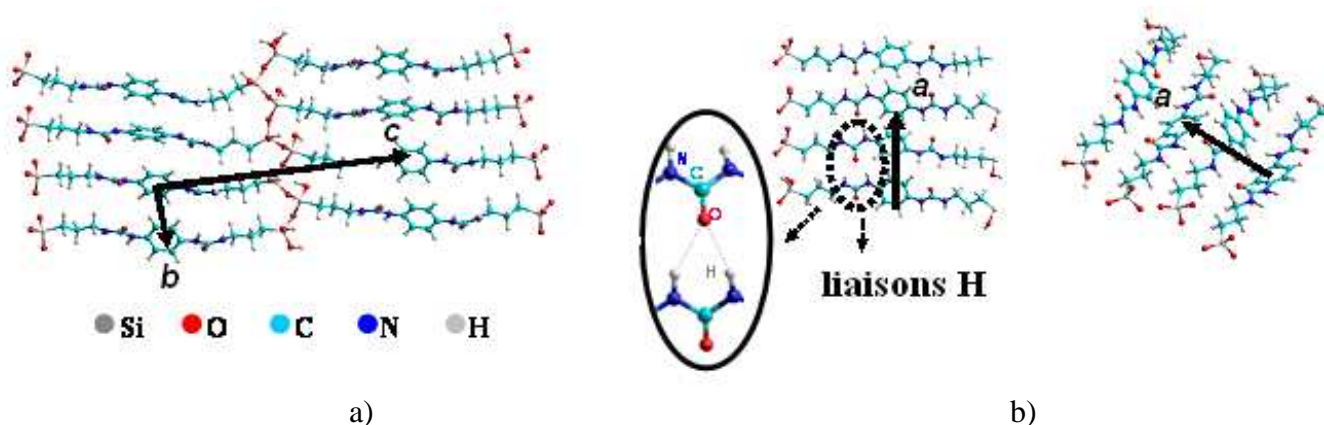


Figure 44 : Structure monocristalline; a) polycondensation du matériau selon le plan (**b,c**); b) liaisons hydrogène entre groupements urée suivant **a**.

Pour compléter cette étude des caractéristiques physico-chimiques du système nous avons réalisé une attribution détaillée des modes de vibration infrarouge du précurseur nécessaire au suivi des mécanismes d'auto-assemblage par spectroscopie infrarouge *in situ* présenté par la suite. Notre étude vibrationnelle couple des résultats expérimentaux avec des simulations réalisées *ab initio*.

II-1-2. Étude vibrationnelle théorique : Attribution des modes infrarouges par le calcul

Comme pour le précurseur UPY nous utilisons le code de calcul DFT SIESTA (cf. chapitre 2, paragraphe II-2-1 pour une description détaillée).

Le spectre infrarouge calculé de la molécule isolée est comparé avec les spectres expérimentaux du précurseur en phase solide et en solution à température ambiante. Les attributions des principaux modes de vibration réalisées grâce aux calculs sur la molécule isolée sont présentées dans le tableau 1.

Le spectre théorique de la molécule isolée et celui du précurseur en solution dans du THF dans la région spectrale comprise entre 1800 et 1300 cm^{-1} sont représentés sur la figure 45. Cette gamme de fréquence étant fortement influencée par les liaisons hydrogènes intermoléculaires, il est important de comparer le calcul réalisé sur une molécule isolée du précurseur avec un spectre du monomère qui n'existe qu'en solution.

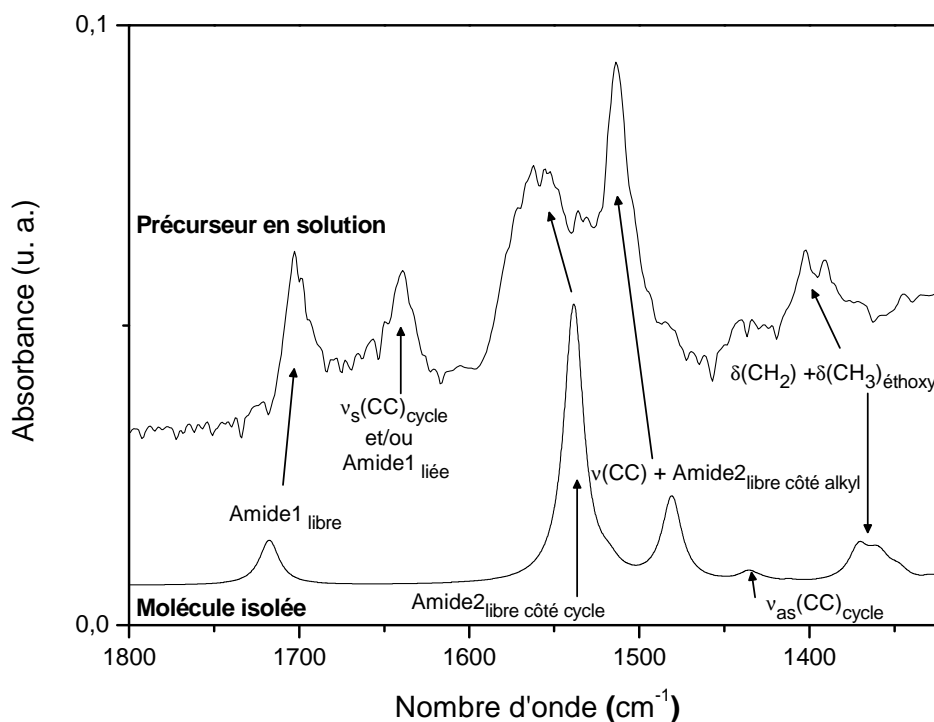


Figure 45 : Comparaison du spectre expérimental du précurseur BP en solution avec le spectre calculé SIESTA pour la molécule isolée dans la région des Amides I et II.

Le premier pic situé à 1717 cm^{-1} pour le calcul sur la molécule isolée correspond à la bande amide 1 « libre », non engagée dans des liaisons hydrogène intermoléculaires. Sur le spectre expérimental cette contribution apparaît à 1702 cm^{-1} . Plus bas à 1639 cm^{-1} sur le spectre expérimental on retrouve le mode amide 1 engagé dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires dans le cas où le précurseur n'est pas totalement dissout en solution. Un assez bon accord est obtenu concernant la modélisation des vibrations des modes amide 2 libres, côté cycle et côté chaîne alkyl. Ils sont calculés respectivement à 1538 et 1480 cm^{-1} et situés à 1560 et 1514 cm^{-1} sur le spectre du précurseur en solution. Le désaccord en intensité suggère encore une fois une interaction significative avec le solvant. Enfin les modes de déformation $\delta(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CH}_3)$ des groupements éthoxy sont assez bien reproduits par le calcul respectivement à 1370 et 1362 cm^{-1} ; ils se situent à plus haute fréquence à 1403 et 1390 cm^{-1} .

sur le spectre expérimental. Les intensités relatives des deux contributions sont bien reproduites et suggèrent ainsi une moindre interaction avec le solvant.

Concernant la partie inorganique, dont les modes de vibration se situent entre 1320 et 850 cm^{-1} (figure 46) on retrouve principalement les vibrations intramoléculaires associées aux groupements éthoxysilanes. La comparaison du spectre infrarouge théorique avec le spectre expérimental du précurseur en solution est rendu difficile dans cette gamme de fréquences puisque le solvant (THF) absorbe très fortement. En revanche le spectre théorique peut être comparé au spectre expérimental du précurseur en phase solide puisque les modes de vibrations présents dans cette région sont peu sensibles aux interactions intermoléculaires.

La simulation numérique reproduit de façon assez satisfaisante, tant en position qu'en intensité, les différentes contributions expérimentales. Cet accord permet d'attribuer les différents massifs de bandes expérimentales. La contribution centrée autour de 1160 cm^{-1} est attribuée aux $\rho(\text{CH}_3)_{\text{éthoxy}}$ au vu de son comportement *in situ* au cours de l'hydrolyse (voir partie suivante). On notera néanmoins qu'une contribution bien définie sur le spectre expérimental autour de 1080 cm^{-1} n'est pas reproduite sur le spectre théorique. Ce désaccord peut s'expliquer par une plus grande dispersité des interactions au sein des $\nu(\text{SiOSi})$ en phase solide qu'en solution.

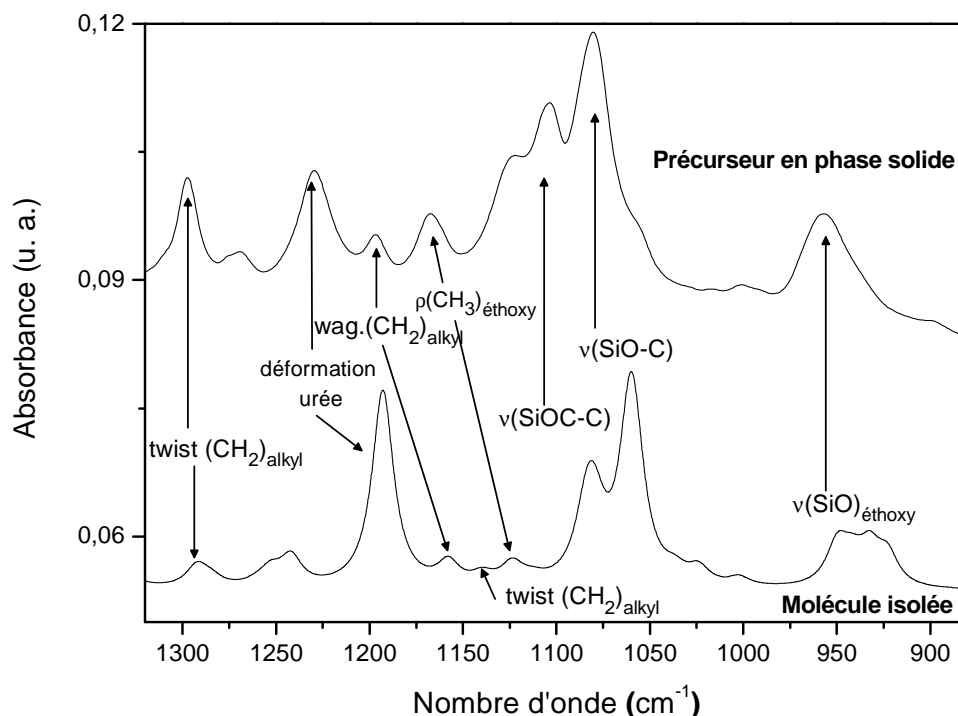


Figure 46 : Comparaison du spectre expérimental et des spectres théoriques dans la région trialkoxysilane.

Fréquence calculée (cm ⁻¹) Siesta Molécule isolée	Fréquence expérimentale (cm ⁻¹)	Attribution
3488		v(NH) urée libre
	* 3332; 3307	v(NH) urée liée
3169; 3082; 2982; 2952	3040; 2975; 2931; 2882	v(CH)cycle, v(CH3) éthoxy, v(CH2) chaîne alkyl; v(CH2) éthoxy
1717	1702	Amide 1 libre
	* 1637	Amide 1 liée
1650 (Intensité calculée nulle)	1639	v _s (CC) cycle
1538	1560	Amide 2 libre côté cycle
1480	1514	v(CC)cycle + Amide 2 libre côté chaîne alkyl
1435		v _{as} (CC) cycle
1370; 1362	1403; 1390	δ(CH2) chaîne alkyl et δ(CH2) éthoxy; δ(CH3) éthoxy
1292	*1297	twist (CH2) chaîne alkyl
1242	*1270	déformation cycle (couplage de modes)
1193	*1229	déformation urée (Amide 3)
1158	*1198	twist (CH2) chaîne alkyl
1140		wagg. (CH2) chaîne alkyl
1123	*1167	ρ(CH3) éthoxy
1081	*1104	v(SiOC-C) éthoxysilanes
1060	*1081	v(SiO-C) éthoxysilanes
1026		v(C-C) chaîne alkyl
1004	*1000	v(C-C) cycle (mouvement dans le plan)
massif entre 950 et 920	massif centré 956	v(Si-O) éthoxysilanes

Tableau 1 : Principales fréquences de vibration du précurseur calculées pour la molécule isolée à l'aide du code Siesta et relevées sur le spectre expérimental en solution et attribution des modes dans le moyen Infrarouge (les bandes marquées d'une * sont attribuées à partir d'une comparaison avec le spectre du précurseur en phase solide).

Les animations des vibrations calculées amide 1 libre, amide 2 libre côté cycle et rocking CH des groupements éthoxy sont présentées à titre d'exemple sur la figure 47. Elles mettent en évidence le couplage important des modes intramoléculaires en particulier le mode amide 2.

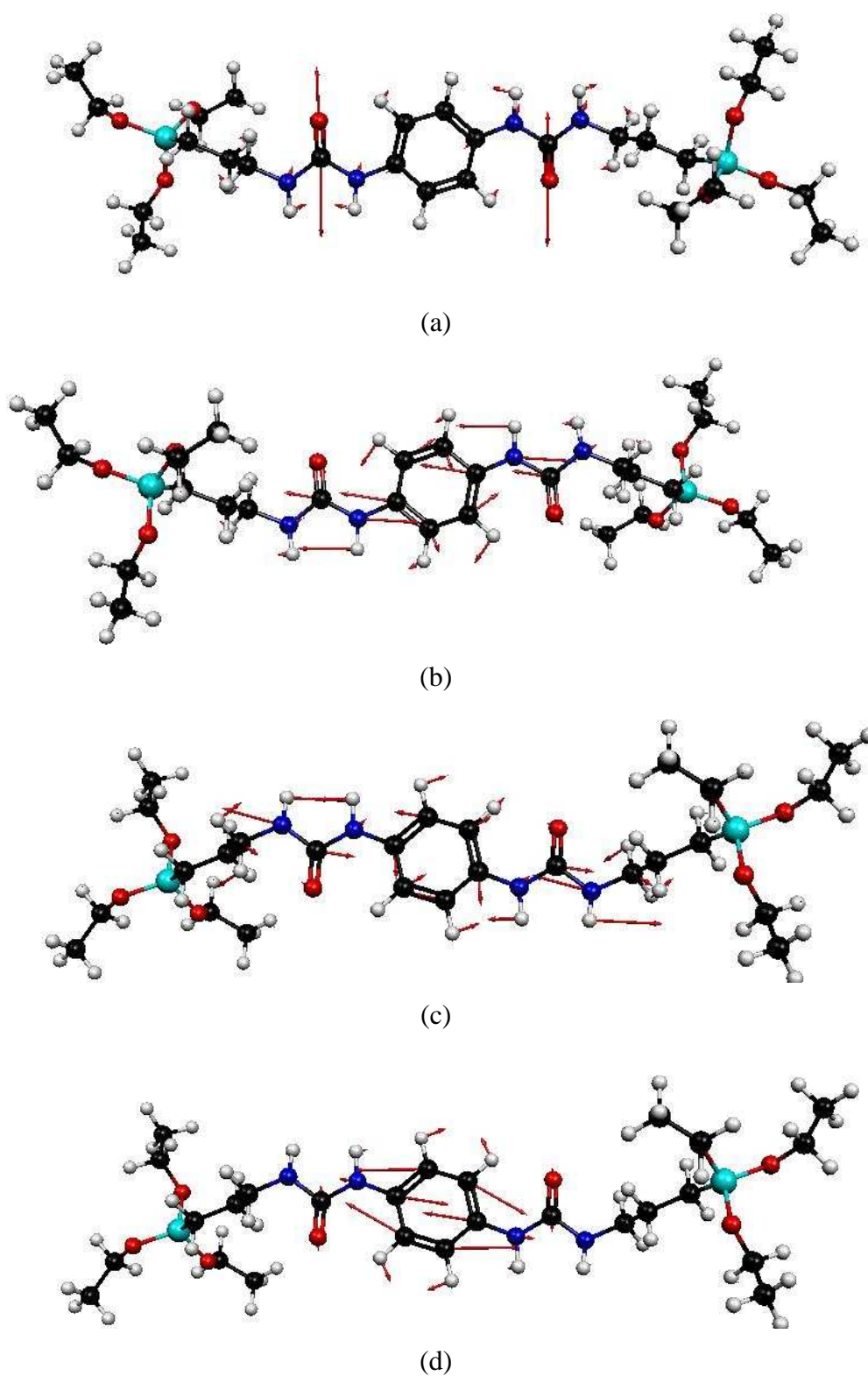
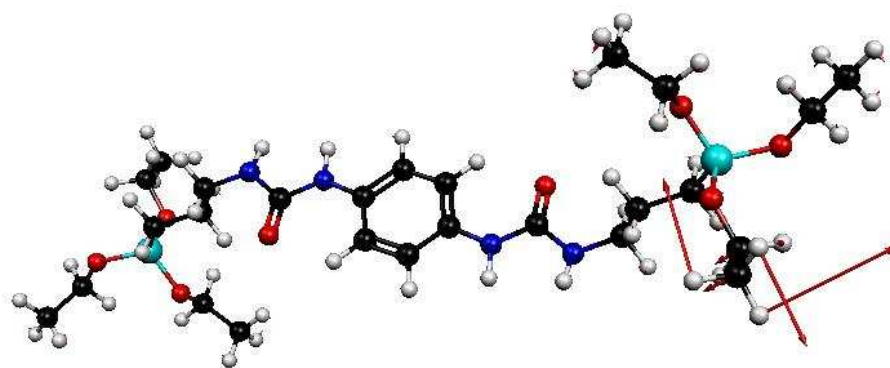


Figure 47 : Animations des principaux modes de vibration de la molécule isolée : (a) mode amide 1 libre calculé à 1717 cm^{-1} ; (b) mode amide 2 libre côté cycle calculé à 1538 cm^{-1} ; (c) mode amide 2 libre côté chaîne alkyl calculé à 1480 cm^{-1} ; (d) mode $\nu(\text{CC})$ cycle calculé à 1650 et 1435 cm^{-1} .



(e)

Figure 47 : Animations des principaux modes de vibration de la molécule isolée : (e) mode $\delta(\text{CH})_{\text{éthoxy}}$ calculé autour de 1360 cm^{-1} .

Après cette brève étude vibrationnelle théorique, nous présentons dans la partie qui suit l'étude *in situ* multi-échelle menée sur ce second système. Comme pour le précurseur UPY trois techniques différentes sont utilisées pour suivre *in situ* la formation organisée du matériau en solution : microscopie optique, diffusion de la lumière et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

II-2. Suivi *in situ* de la synthèse sol-gel du composé

Nous introduisons dans un premier temps les principaux résultats issus du suivi de la réaction sol-gel par microscopie optique sous lumière blanche et polarisée puis par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Des résultats préliminaires sur le suivi *in situ* avaient déjà été obtenus dans le cadre de la thèse de Benoît Pichon⁹. Nous présentons ensuite les résultats complémentaires obtenus par diffusion de la lumière en statique.

II-2-1. Microscopie optique sous lumière polarisée

Le suivi *in situ* de la formation du matériau sous microscope optique est réalisé dans les mêmes conditions que pour le précurseur UPY (voir I.).

Neuf minutes après la mise en présence des réactifs on voit apparaître et pousser en solution des cristaux sous la forme de fines aiguilles (figure 48). Le temps d'apparition des objets à l'échelle microscopique est ici de l'ordre de 4 à 6 fois plus important que le précurseur UPY. Les cristaux atteignent en fin de croissance une taille de l'ordre de quelques centaines de μm (L : 100-200 μm , l : 3-10 μm). La cinétique de croissance des surfaces des sphérulites est présentée sur la figure 49.

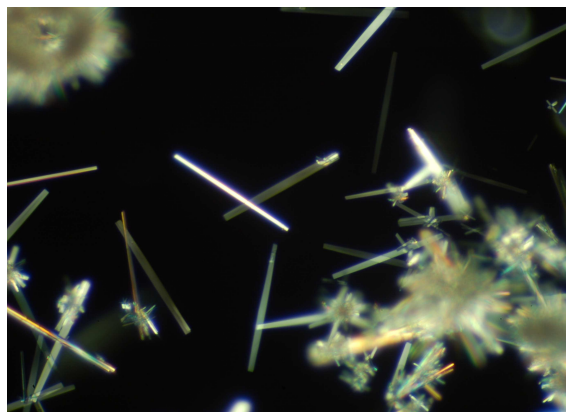


Figure 48 : Image de microscopie optique sous lumière polarisée. Matériau observé *in situ*.

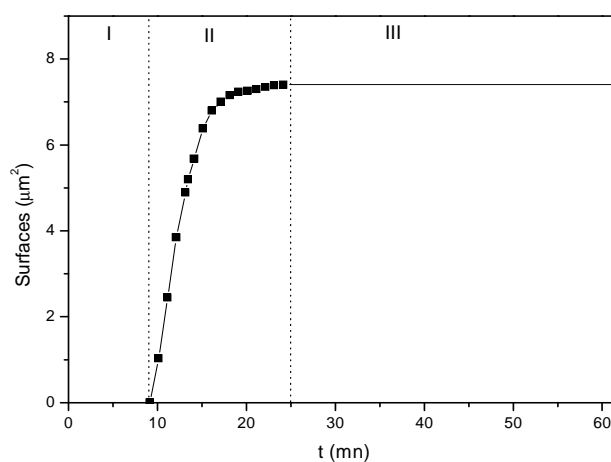


Figure 49 : Surfaces mesurées des cristaux en fonction du temps.

Les cristaux observés sont biréfringents (figure 50). Ils s'allument totalement quand leur direction principale est parallèle à l'axe optique du polariseur p ou de l'analyseur a . La rotation du plan défini par ces deux axes suivant un angle de 45° conduit à leur extinction totale. Ces résultats indiquent que la croissance de ces cristaux s'effectue suivant un axe cristallin.

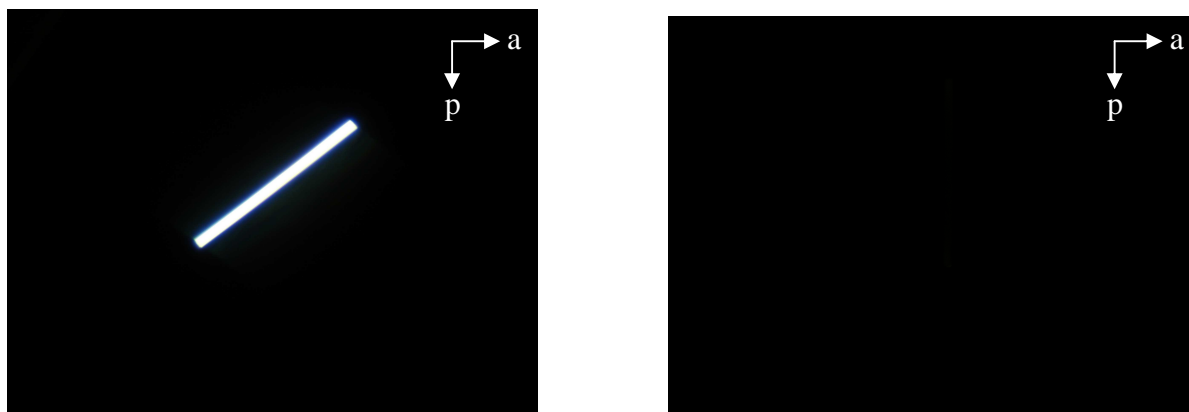


Figure 50 : Monocristal observé en microscopie sous lumière polarisée.

a) Allumé dans le plan (p, a). b) Éteint suivant l'axe p.

Le suivi *in situ* de la formation du composé par spectroscopie infrarouge apporte des informations complémentaires notamment en permettant de quantifier l'évolution des réactions d'hydrolyse et de polycondensation au cours de la synthèse sol-gel. Les résultats sont décrits dans le paragraphe qui suit.

II-2-2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier résolue en temps

La cinétique d'hydrolyse est suivie à partir de l'évolution dans le temps du mode de vibration *rocking* $\rho(\text{CH}_3)$ situé à 1167 cm^{-1} ¹¹ caractéristique des groupes éthoxysilyles du précurseur (figure 51-a). La disparition dans le temps de la bande indique l'hydrolyse des fonctions triéthoxysilyles $\text{Si}(\text{OEt})_3$ en silanols Si-OH .

La réaction de condensation a été étudiée au travers du mode d'élongation asymétrique $\nu_{\text{as}} \text{SiO}$ dans les siloxanes (figure 51-a). L'augmentation de la bande correspondante centrée à 1016 cm^{-1} indique que les fonctions silanols se condensent en ponts siloxanes Si-O-Si .

Les temps caractéristiques des cinétiques d'hydrolyse et de polycondensation sont intimement corrélés. L'hydrolyse démarre immédiatement et a lieu en une heure. La réaction de condensation ne débute quant à elle que dix minutes après (apparition du mode $\nu_{\text{as}} \text{SiO}$) lorsque le taux d'hydrolyse atteint environ 50%. Elle se déroule ensuite parallèlement à

l'hydrolyse et se poursuit de façon significative pendant tout le suivi *in situ*. Elle n'est pas totale au bout de 60 heures.

Une compétition entre l'apparition des espèces hydrolysées en solution et leur consommation par la polycondensation apparaît clairement pendant la phase II (figure 51-a). La progression de l'hydrolyse s'arrête tandis que la polycondensation se met en place très brutalement. Le plateau d'hydrolyse pourrait avoir pour cause une baisse de la concentration en eau associée à la première phase d'hydrolyse. Le début de la condensation induisant une réaugmentation de la concentration en eau peut expliquer la reprise de l'hydrolyse observée en fin de phase II. La réaction de polycondensation est concomitante de l'apparition de cristaux sous microscope optique (figure 51-c). La croissance des cristaux implique donc un début de condensation. Ce point est récurrent pour les deux systèmes étudiés.

Concernant la sous-structure organique, les molécules peuvent ici s'auto-associer par des liaisons hydrogènes intermoléculaires¹². En effet, contrairement au précurseur UPY, on est en présence de molécules de précurseur initialement isolées en solution. La mise en place de liaisons hydrogènes peut alors conduire à la formation d'assemblages supramoléculaires auto-organisés¹³. L'évolution de ces interactions est suivie parallèlement aux réactions d'hydrolyse et de condensation (figure 51-b) au travers de l'évolution de la bande amide 1. En effet des calculs *ab initio* réalisés sur molécule isolée et sur cluster montre l'extrême sensibilité de ces modes aux interactions par liaisons hydrogènes (figure 52-a). Un déplacement de plus de 40 cm^{-1} de la bande amide 1 vers les basses fréquences est obtenu par simulation lorsqu'on passe d'une molécule isolée à un cluster de deux molécules liées par liaisons hydrogènes. De façon attendue, la mise en place de liaisons hydrogènes induit un déplacement vers les basses fréquences de la vibration amide 1 intramoléculaire associée à une diminution de la constante de force intramoléculaire. Sur le spectre expérimental, au début de la réaction la présence de la bande $\nu(\text{CO})_{\text{libres}}$ centrée ici à 1684 cm^{-1} est uniquement détectée. Elle confirme la présence de monomères en solution. Sa largeur importante témoigne d'une dispersion d'interactions qui implique des liaisons hydrogènes désordonnées entre les groupements urée et le solvant. L'intensité de cette bande constante pendant la phase d'hydrolyse, se met à décroître lorsque la polycondensation commence au début de la phase II. On voit alors apparaître une contribution à plus basse fréquence (1635 cm^{-1}), soit un déplacement de l'ordre de 50 cm^{-1} vers les basses fréquences, attribuée à des $\nu(\text{CO})_{\text{liés}}$. L'intensité de la bande augmente tandis que la vibration amide 1 libre disparaît. En effet les profils cinétiques de ces deux contributions sont symétriques en fonction du temps. Ces

résultats suggèrent la formation de liaisons hydrogènes entre groupes urées. La diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande $\nu(\text{CO})_{\text{liés}}$ au cours de la réaction indique une diminution du désordre structural. Au bout de 90 minutes environ, après la fin de l'hydrolyse, le mode de vibration $\nu(\text{CO})_{\text{libre}}$ a disparu, les groupes carbonyles sont alors tous engagés dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires dans la limite de détection de la spectroscopie infrarouge.

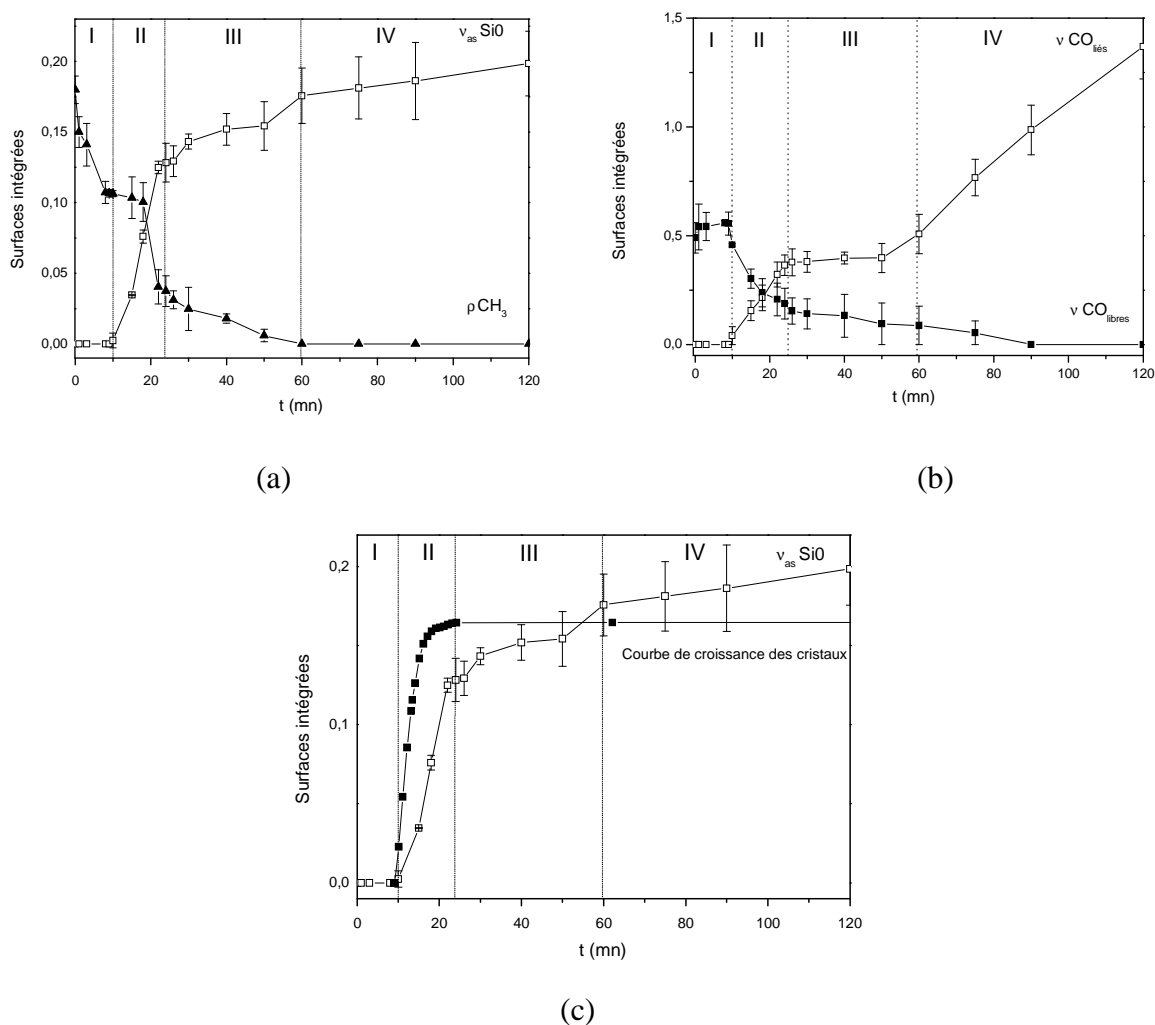


Figure 51 : Absorbances intégrées des bandes relatives aux modes de vibrations : (a) Réactions d'hydrolyse et de condensation ; (b) Formation des liaisons hydrogènes ; (c) Évolution de la polycondensation avec la croissance des cristaux.

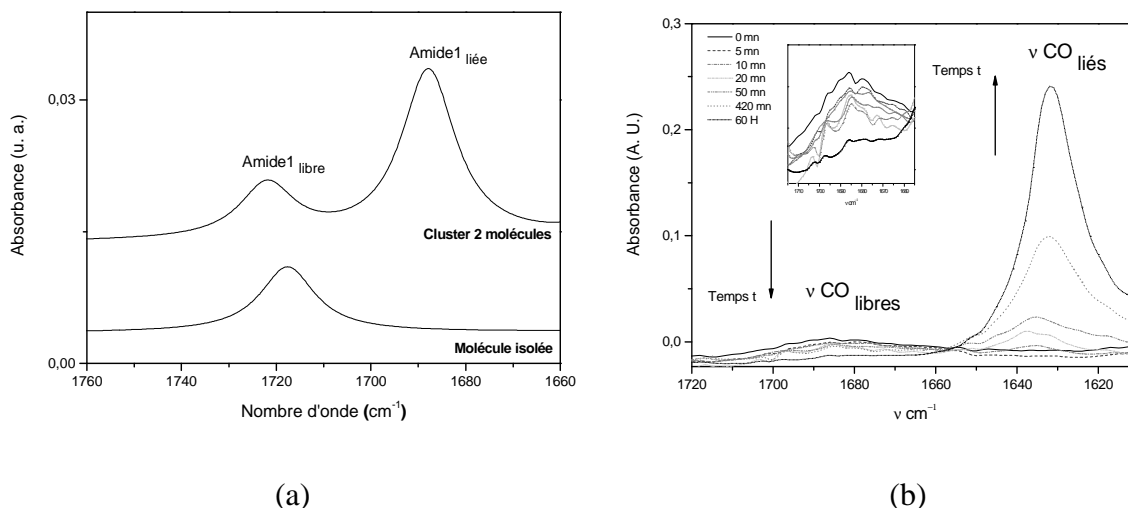


Figure 52 : (a) Spectres simulés pour une molécule isolée et pour un cluster de deux molécules dans la région de l'amide 1; (b) Évolution expérimentale de la bande amide 1 au cours de la synthèse.

A ce niveau une première proposition sur le mécanisme de formation du matériau peut être avancée :

- le précurseur cristallin passe d'abord en solution (étape initiale).
- après l'ajout d'acide, ce précurseur moléculaire s'hydrolyse dans un premier temps sans cristallisation de façon monotone au cours du temps (jusqu'à 10 minutes) (étape I sur les figures 51-a et 51-b) sans interactions détectées avec les autres molécules de précurseur.
- la réaction consiste ensuite en une cristallisation observée en microscopie optique au cours de laquelle les molécules de précurseurs hydrolysées partiellement se condensent (étape II sur les figures 51-a et 51-b). Pendant cette phase, l'hydrolyse des précurseurs moléculaires semble jouer un rôle crucial. Son évolution non monotone (plateau puis reprise rapide de l'hydrolyse) contrairement à l'évolution de la polycondensation (plutôt monotone) suggère un rôle primordial de celle-ci quant à l'initiation des phénomènes d'auto assemblages. On peut proposer le scénario schématique suivant : (1) au début de cette étape II, la saturation de la solution en précurseurs hydrolysés conduit à les rendre insoluble, ce qui provoque la cristallisation et le début de la polycondensation ; (2) la chute de la concentration en espèces hydrolysées et l'apparition en eau initiée par la polycondensation (à partir de 18 minutes) suite à la cristallisation conduit à une reprise de l'hydrolyse. Ces hypothèses impliqueraient dans ce cas que la polycondensation est une conséquence de la cristallisation.

Simultanément, la formation de liaisons hydrogènes entre les groupes urées qui auparavant interagissaient principalement avec le solvant permet d'organiser les motifs organiques au sein du réseau siloxane. L'évolution au cours du temps des liaisons hydrogènes est monotone pendant cette étape contrairement à l'hydrolyse. Les urées sont pratiquement tous liés par liaisons hydrogènes à la fin de cette étape suggérant un rôle dominant des liaisons hydrogènes sur la cristallisation. Ces interactions par liaisons hydrogènes dirigent la formation du réseau inorganique d'une façon fortement anisotrope et conduisent à la formation de rubans pouvant interagir par des interactions faibles de type van der Waals. Le matériau acquiert ainsi sa morphologie finale en 22 minutes environ. Il est constitué de plaques monocristallines peu condensées à l'échelle microscopique.

- La condensation des fonctions silanols se poursuit au sein des cristaux en phase hétérogène (étapes III et IV sur les figure 51-a et 51-b). L'augmentation de la densité du réseau siloxane influe directement sur les liaisons hydrogènes. Auparavant assez dispersées, elles semblent se structurer très nettement dans le plan des feuillet. Cette étape apparaît séparée en deux parties : (1) une phase de polycondensation sans modification des liaisons hydrogènes, (2) une poursuite de la polycondensation introduisant des contraintes significatives sur la structure conduisant à des réorganisations locales au sein des interactions par liaisons hydrogènes intermoléculaires entre urées (modification locale de la charge qui conduit à une augmentation simultanée de la bande amide 1). Lors des étapes III et IV, c'est le développement des ponts siloxanes Si-O-Si qui contrôle très probablement les contraintes et donc l'organisation des liaisons hydrogènes intermoléculaires.

Au bout de 60 heures, le réseau silicate reste peu condensé. Une, voire deux fonctions silanols sur trois ont réagi comme le montre la RMN du silicium¹⁴. Cela laisse supposer que la condensation s'effectue préférentiellement entre les molécules liées par des liaisons hydrogènes et constituant les rubans. Le réseau silicate formé est suffisant pour rigidifier l'assemblage supramoléculaire sans pour autant défavoriser l'engagement des groupes urées dans les liaisons hydrogènes et permettre leur orientation dans le plan des feuillet. La phase de séchage montre que les interactions par liaisons hydrogènes sont significativement altérées (inhomogénéité et affaiblissement) au sein du matériau. Les résultats de cette étude sur l'étape de séchage sont détaillés au chapitre 4.

Si le couplage des résultats de microscopie optique et de spectroscopie infrarouge permettent de donner une description des mécanismes d'auto-assemblage à partir du moment

où la croissance des cristallites en solution apparaît, la préorganisation des molécules en solution reste une question ouverte. C'est dans ce but que des expériences de diffusion de la lumière en mode statique ont été réalisées. Elles doivent permettre d'apporter des informations sur la première phase de la synthèse, à l'échelle submicronique avant de voir apparaître les cristaux sous microscope.

II-2-3. Diffusion de la lumière

II-2-3-1. Protocole expérimental

Le montage expérimental utilisé pour nos acquisitions en diffusion statique est identique à celui présenté dans la partie I de ce chapitre utilisé pour le précurseur UPY.

II-2-3-2. Résultats et discussion

Nous avons représenté sur la figure 53 l'évolution de l'intensité diffusée en fonction du temps de réaction dans le cadre d'une acquisition en diffusion statique de la lumière. Dans un premier temps l'intensité diffusée est quasi inexistante en solution. Ce résultat indique qu'il n'y a pas de préorganisation des molécules sous forme de nucléi en solution. La décroissance de l'intensité diffusée en tout début de la réaction est attribuée au changement de nature du milieu moléculaire pendant l'hydrolyse. Au-delà d'une dizaine de minutes (900 s) on voit apparaître de gros objets en solution. L'apparition des premiers monocristaux se produit donc ici de façon quasi-concomitante avec la réaction de polycondensation. Ce résultat est radicalement différent de celui observé pour les mécanismes d'auto-assemblage du dimère en solution présentés précédemment (UPY). On n'observe pas ici de préorganisation en solution contrairement à la croissance de petits objets anisotropes en solution observée dans le cas précédent.

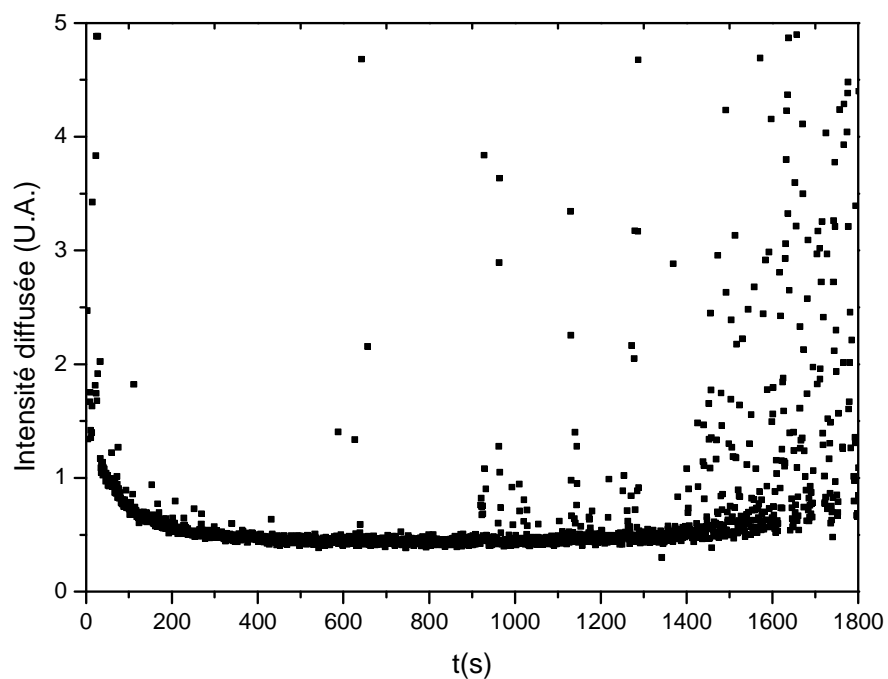


Figure 53 : Diffusion statique de la lumière : évolution de l'intensité diffusée en fonction du temps ; pH = 1.9 ; Rapport volumique THF/eau : 2/1.

On va dans la partie suivante faire une synthèse des processus d'auto-assemblage des deux types de précurseurs en solution et dégager un mécanisme d'auto-assemblage global.

CONCLUSION :

Vers un mécanisme d'auto-assemblage...

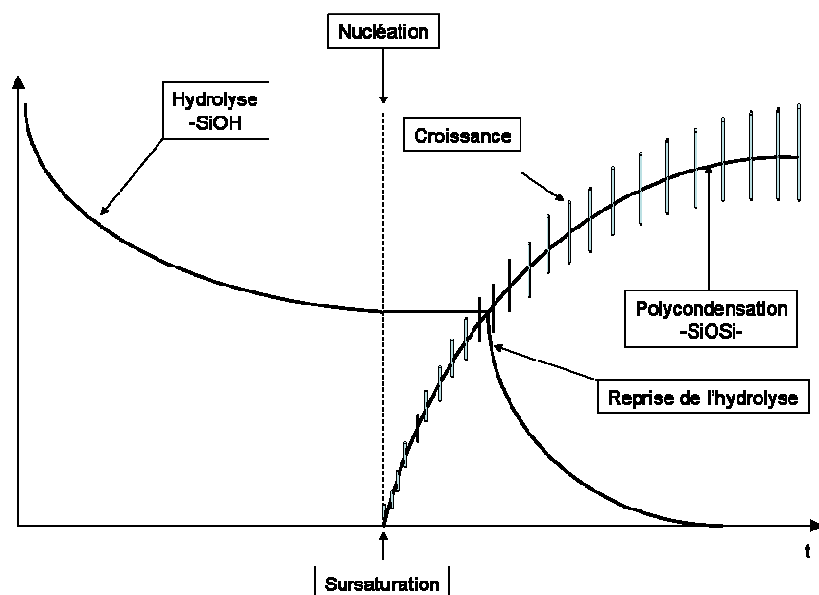
En résumé nous nous sommes intéressés dans ce chapitre aux processus d'auto-assemblage en solution de deux types de précurseurs. Au niveau moléculaire, la principale différence entre ces deux systèmes réside dans leur capacité à interagir par liaisons hydrogènes au cours de l'hydrolyse et de la polycondensation conduisant au matériau hybride auto-assemblé. La compétition d'interactions covalentes et non covalentes impacte très significativement les cinétiques d'auto-assemblage des précurseurs.

La figure 54 résume les différentes étapes de la synthèse observées pour chacun des deux composés à partir des résultats expérimentaux précédemment obtenus. Lorsque les réactifs (eau et catalyseur) sont ajoutés au précurseur en solution, la réaction d'hydrolyse se met en place de façon instantanée pour les deux composés. La cinétique d'hydrolyse apparaît très significativement différente dans les deux cas pour des conditions expérimentales comparables. Elle est 30 fois plus rapide pour le composé UPY que pour le composé BP. Dans le premier cas, la sursaturation critique en espèces hydrolysée est atteinte dès le début de l'hydrolyse, la nucléation et la croissance de petits cristaux anisotropes se mettent en place presque instantanément après l'ajout des réactifs dans le milieu. Pour le deuxième précurseur, BP, l'hydrolyse se déroule dans un premier temps dans un système purement moléculaire. L'étape de nucléation nécessite un taux d'apparition de l'ordre de 50% en espèces hydrolysées, ce qui retarde celle-ci d'un demi-ordre de grandeur en temps. L'équation de Kelvin décrite au chapitre I peut permettre d'expliquer ce décalage en temps entre les deux précurseurs :

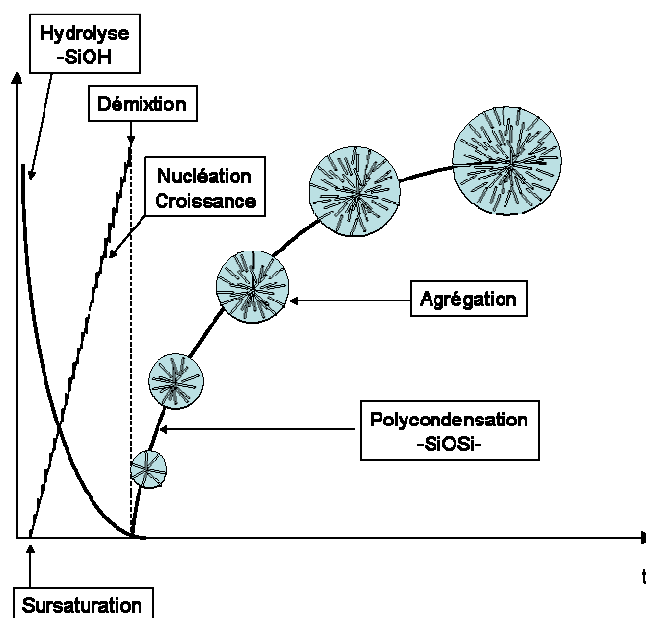
$$\ln \frac{C}{C^*} = \frac{2 \cdot \gamma_{g,l} \cdot V}{r \cdot k \cdot T} \quad (33)$$

Dans cette expression C représente la concentration d'espèces hydrolysées en solution, C^* est la solubilité de ces mêmes espèces en solution, V est le volume occupé par le milieu réactionnel et enfin $\gamma_{g,l}$ est la tension interfaciale entre germe et liquide. Cette dernière est probablement plus élevée pour le précurseur BP qui expose en solution des groupements urées formant des liaisons hydrogènes très dispersées avec le solvant. Le précurseur UPY est lui très peu sensible à la présence du solvant (via ses liaisons hydrogènes) puisque engagé dans

quatre liaisons hydrogènes inter-dimères. L'étape initiale de dissolution du précurseur BP dans le THF se fait plus difficilement que pour le précurseur UPY confirmant cette hypothèse. Ainsi, ce comportement suggère très fortement que la nucléation / croissance est limitée par une énergie d'activation beaucoup plus importante dans le cas où le précurseur expose des groupements susceptibles de créer des liaisons hydrogènes intermoléculaires.



(a)



(b)

Figure 54 : Comparaison des différentes étapes de la synthèse des deux matériaux : (a) système BP/MBP; (b) système UPY/MUPY.

Pendant l'étape de nucléation croissance, la spécificité du système BP/MBP (figure 56-a) s'engageant par liaisons H intermoléculaires, est la croissance de cristaux microscopiques anisotropes concomitante de la mise en place de la polycondensation et des liaisons H intermoléculaires. La taille finale des cristaux est de l'ordre d'une centaine de micromètres en longueur. La cinétique de croissance des cristaux anisotropes observée pour le système UPY/MUPY est radicalement différente.

Pour ce système (figure 54-b), la croissance linéaire des petits objets anisotropes submicroniques en solution est observée parallèlement à l'étape d'hydrolyse qui alimente leur croissance en espèces hydrolysées. Contrairement au cas précédent, aucune trace de polycondensation n'est détectée. En fin d'hydrolyse les petits objets atteignent une taille de l'ordre de 600 à 700 nm, soit une taille de l'ordre de 100 fois inférieure à celle (moyenne) observée dans le cas précédent. Rappelons ici que cette étape est décorrélée de la présence de liaisons hydrogènes intermoléculaires. Au-delà de cette taille critique, un phénomène de démixtion spécifique à ce système est observé. Dans ce cas les interactions attractives à longue portée deviennent dominantes et les cristaux diffusent brutalement. Cette étape conduit à la croissance d'agrégats sphériques biréfringents. Ces sphérulites présentent une organisation de type cristal liquide nématique avec une symétrie radiale en étoile autour de l'axe de symétrie.

Une question centrale concerne l'absence de démixtion observée pour le précurseur BP qui se structure suivant un mécanisme de nucléation croissance en solution qui fait suite à une sursaturation en espèces hydrolysées tandis que les mécanismes d'auto-assemblage de l'UPY révèlent une structuration en deux étapes : a) une sursaturation /nucléation / croissance ; b) une démixtion qui conduit à une agrégation irréversible sous formes de sphérulites. La réponse à cette question réside pour une large part dans la capacité des molécules de précurseur BP à s'associer par liaisons hydrogènes intermoléculaires : a) avec le solvant pour retarder la nucléation ; b) entre molécules de précurseur pendant la phase de croissance suscitant l'émergence de cristaux microscopiques figés de façon irréversible par polycondensation.

Les mécanismes de structuration que nous venons de décrire peuvent se résumer schématiquement sur la figure 55 en deux mécanismes en deux étapes que nous venons de décrire. On pourrait d'une certaine façon conclure que le mécanisme de croissance du système à liaisons hydrogènes BP / MBP correspond à la première partie du mécanisme de structuration du système UPY / MUPY. La présence des liaisons hydrogènes modifie de façon

dramatique l'énergie d'activation nécessaire à la nucléation-croissance. La troisième étape qui conduit au vieillissement des cristaux par poursuite de la polycondensation en solution et lors de l'étape de séchage fait l'objet du chapitre 4.

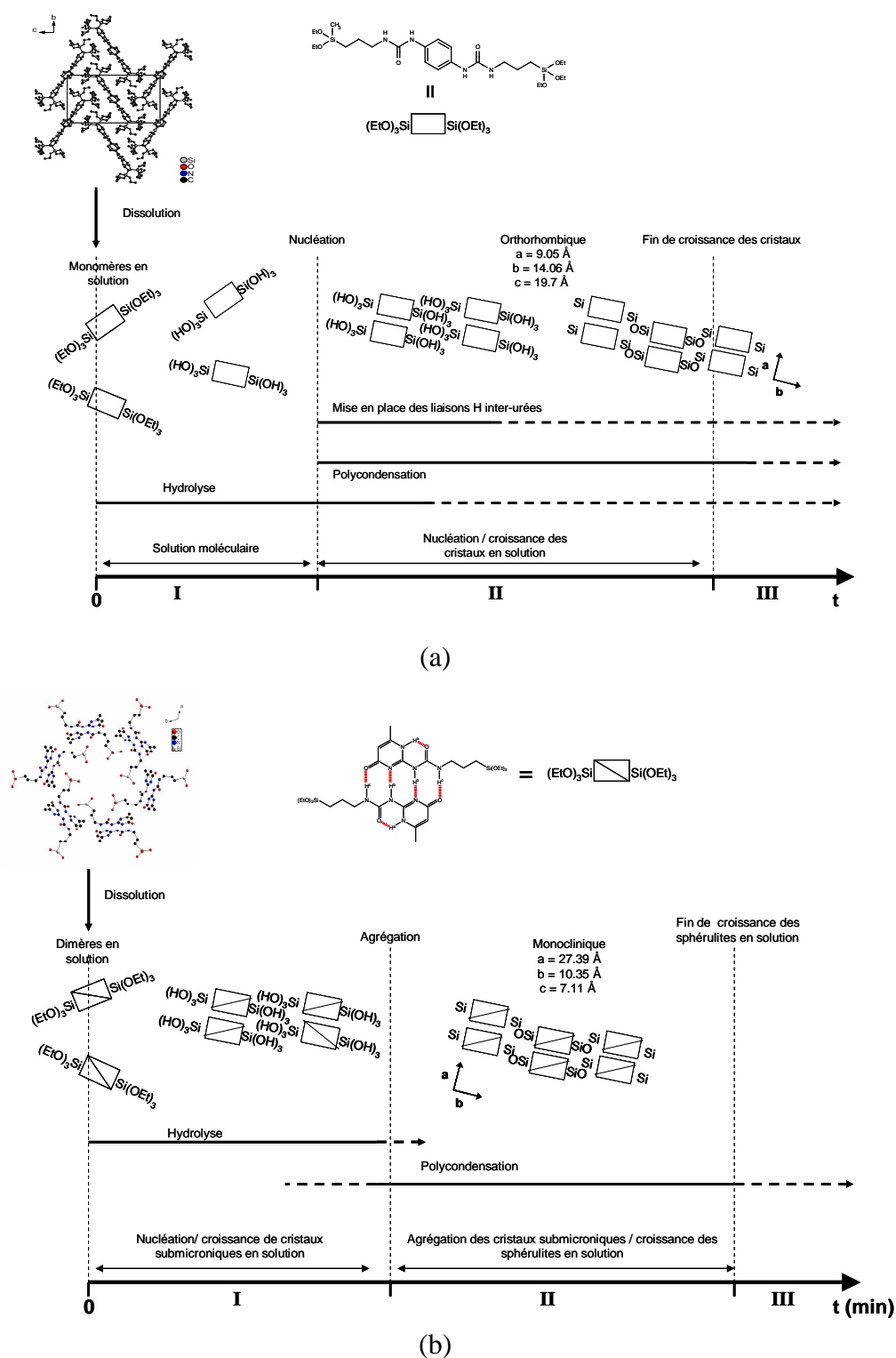


Figure 55 : Mécanismes schématiques de la croissance organisée des deux matériaux en solution : (a) système BP/MBP ; (b) système UPY/MUPY.

BIBLIOGRAPHIE

-
- ¹ a) Cerveau G., Chappellet S., Corriu R.J.P., *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2885-2889; b) Cerveau G., Corriu R. J. P., Framery E., Lerouge F., *Chem. Mater.*, **2004**, *16*, 3794-3799; c) Cerveau G., Corriu R. J. P., Framery E., Lerouge F., *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14* (20), 3019-3025; d) Moreau J.J.E., Pichon B.P., Wong Chi Man M., Bied C., Pritzkow H., Bantignies J-L., Dieudonné P., Sauvajol J-L., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 203-206; e) Moreau J.J.E., Vellutini L., Dieudonné P., Wong Chi Man M., Bantignies J.-L., Sauvajol J.-L., *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4943-4948.
- ² Fujita S., Inagaki S., *Chem. Mater.*, **2008**, *20*, 891-908.
- ³ a) Innocenzi P., Malfatti L., Kidchob T., Costacurta S., Falcaro P., Piccinini M., Marcelli A., Morini P., Sali D., Amenitsch H., *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111* (14), 5345-5350; b) Innocenzi, P.; Kidchob, T.; Malfatti L, Costacurta S., Takahashi M., Piccinini M., Marcelli A., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2008**, *48*, 253-259.
- ⁴ Dieudonné P., Wong Chi Man M., Pichon B., Vellutini L., Bantignies J.L., Blanc C., Creff G., Finet S., Sauvajol J.L., Bied C., Moreau J. J. E., *Small*, **2009**, *4*, 503.
- ⁵ Brinker C. J., Scherer G. W., *Sol-Gel Science. The physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press : Boston, MA, **1990**, p 140.
- ⁶ Pusey P.N., *Dynamic Light Scattering in Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Lindner P., Zemb Th., North-Holland Delta Series, **2002**, p207.
- ⁷ Pederson J.S., *Modelling of Small-Angle Scattering Data in Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, Lindner P., Zemb Th., North-Holland Delta Series, **2002**, p398.
- ⁸ Harrick N.J., *Internal Reflection Spectroscopy*, New York : Interscience, **1967**.
- ⁹ G. Arrachart, *Auto-assemblage d'organosilices par reconnaissance moléculaire*, thèse de doctorat, **2005**.
- ¹⁰ Pichon B., *Étude approfondie de l'auto-organisation de silices hybrides comportant des groupes urées et aromatiques*, thèse de doctorat, **2004**.
- ¹¹ Jitianu, A.; Britchi, A.; Deleanu, C.; Badescu, V.; Zaharescu, M. *J. Non-Cryst. Solids*, **2003**, *319*, 263-279.
- ¹² a) Hanabusa, K.; Shimura, K.; Hiros, K.; Kimura, M., Shirai, H. *Chem. Lett.* **1996**, 885-886.
b) van Esch, J.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Tetrahedron. Lett.* **1997**, *38*, 281-284.

¹³ a) van Esch, J.; De Feyter, S.; Kellogg, R. M.; De Schryver, F.; Feringa, B. L. *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1238-1243. b) van Esch, J.; Schoonbeek, F.; de Loos, M.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Kellogg, R. M.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int Ed.* **1999**, 38, 1393-1397.

¹⁴ a) Moreau J.J.E., Pichon B.P., Bied C., Wong Chi Man M., *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3929-3936; b) Moreau J.J.E., Pichon B.P., Arrachart G., Wong Chi Man M., Bied C., *New. J. Chem.* **2005**, 29, 653-658.

Chapitre IV

Influence du séchage sur la structure de la silice hybride MBP

INTRODUCTION

Nous avons vu au chapitre 2 que les mécanismes d'auto-assemblage des précurseurs hybrides organiques-inorganiques conduisent à des composés possédant une organisation à longue distance en solution¹ très fortement conditionnée par la composition de la partie organique.

Nous discutons dans ce chapitre de l'importance de la dernière étape du processus sol-gel que représente l'élimination du solvant. Autrement dit nous nous intéressons à l'influence du séchage et plus particulièrement des différents modes de séchage sur les propriétés du matériau hybride final.

Deux méthodes peuvent être utilisées classiquement pour l'élimination du solvant : le séchage à l'étuve et la lyophilisation. Le séchage à l'étuve a lieu à température relativement élevée (aux alentours d'une centaine de degrés celcius), pendant une nuit au minimum. La température doit être choisie de façon à ne pas endommager la sous-structure organique plus fragile que le réseau inorganique. La lyophilisation est une évaporation sous vide du solvant. Le traitement a lieu sur deux jours.

Nous avons choisi de nous intéresser au séchage du matériau MBP qui présente une organisation à longue distance plus importante que le matériau MUPY et dont les mécanismes d'auto-assemblage sont fortement influencés par les liaisons hydrogènes intermoléculaires.

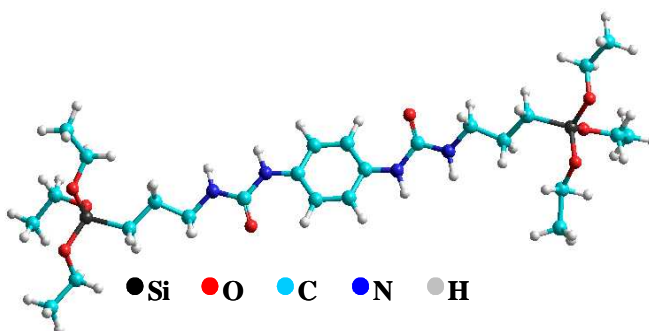


Figure 1 : Formule chimique du précurseur

I. Influence des différents modes de séchages sur le matériau final

La synthèse du matériau MBP en solution est présentée en détail au chapitre 3. L'élimination du solvant est ensuite réalisée de deux façons différentes. Le matériau peut être obtenu : a) soit par séchage à l'étuve à 110°C , b) soit par lyophilisation. Cette dernière méthode consiste à éliminer l'eau d'un produit liquide ou solide, en passant par la surgélation de l'échantillon puis par la sublimation et l'évaporation sous vide des molécules d'eau. Nous comparons dans cette partie les structures du matériau en fonction du mode de séchage. La RMN²⁹Si à l'état solide nous renseigne sur le taux de polycondensation obtenu dans les deux cas, la diffraction des rayons X nous indique la cristallinité du matériau et enfin les expériences menées en spectroscopie infrarouge apportent des informations sur la diversité des interactions par liaisons hydrogènes.

I-1. Diffraction des rayons X

Les analyses en diffraction des rayons X ont été réalisées au laboratoire, à partir d'un dispositif comprenant une source de RX produite par une anode en cuivre, un monochromateur de type « Osmic » focalisant un faisceau intense (10^8 photons/sec). Un détecteur 2D de type « image plate » est utilisé. Les poudres sont placées dans des capillaires en verre de diamètre 1.5 mm. Les diagrammes RX donnent l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion q en nm^{-1} .

L'acquisition des diagrammes de diffraction des rayons X a été réalisée pour le matériau en fin de réaction en solution dans le THF et après passage à l'étuve ou au lyophilisateur. Nous avons représenté l'intensité diffractée en fonction de la norme du vecteur de diffusion q pour les trois composés (figure 2).

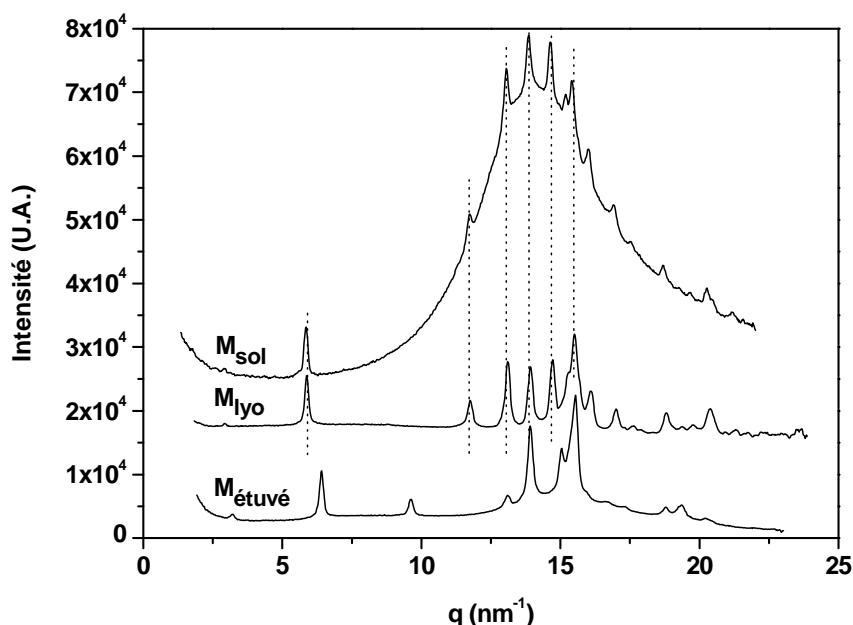


Figure 2 : Diffractogrammes des rayons X; matériau en solution en fin de réaction (M_{sol}) ; matériau après séchage à l'étuve ($M_{étuvé}$) ; matériau après lyophilisation (M_{lyo}).

Le diffractogramme du composé lyophilisé est le même que celui du matériau en solution. La position et la largeur des raies sont identiques sur les deux diffractogrammes. Dans le cas du composé en solution le large massif centré autour de 14 nm^{-1} est attribué à la réponse du solvant (THF). La cristallinité est donc bien conservée pour ce mode de séchage. En revanche le diffractogramme du composé séché à 110°C est très différent. Un affaïssissement de l'intensité et un déplacement des raies ($00n$) vers des valeurs de q plus élevées sont observés dans le cas du matériau étuvé. Ces observations suggèrent une perte de la cristallinité du composé avec une contraction du réseau suivant l'axe c .

L'indexation des raies de diffraction a été réalisée pour chaque composé à l'aide des logiciels WinPlotR² et Checkcell³ (figure 3) connaissant la structure cristalline du matériau final.

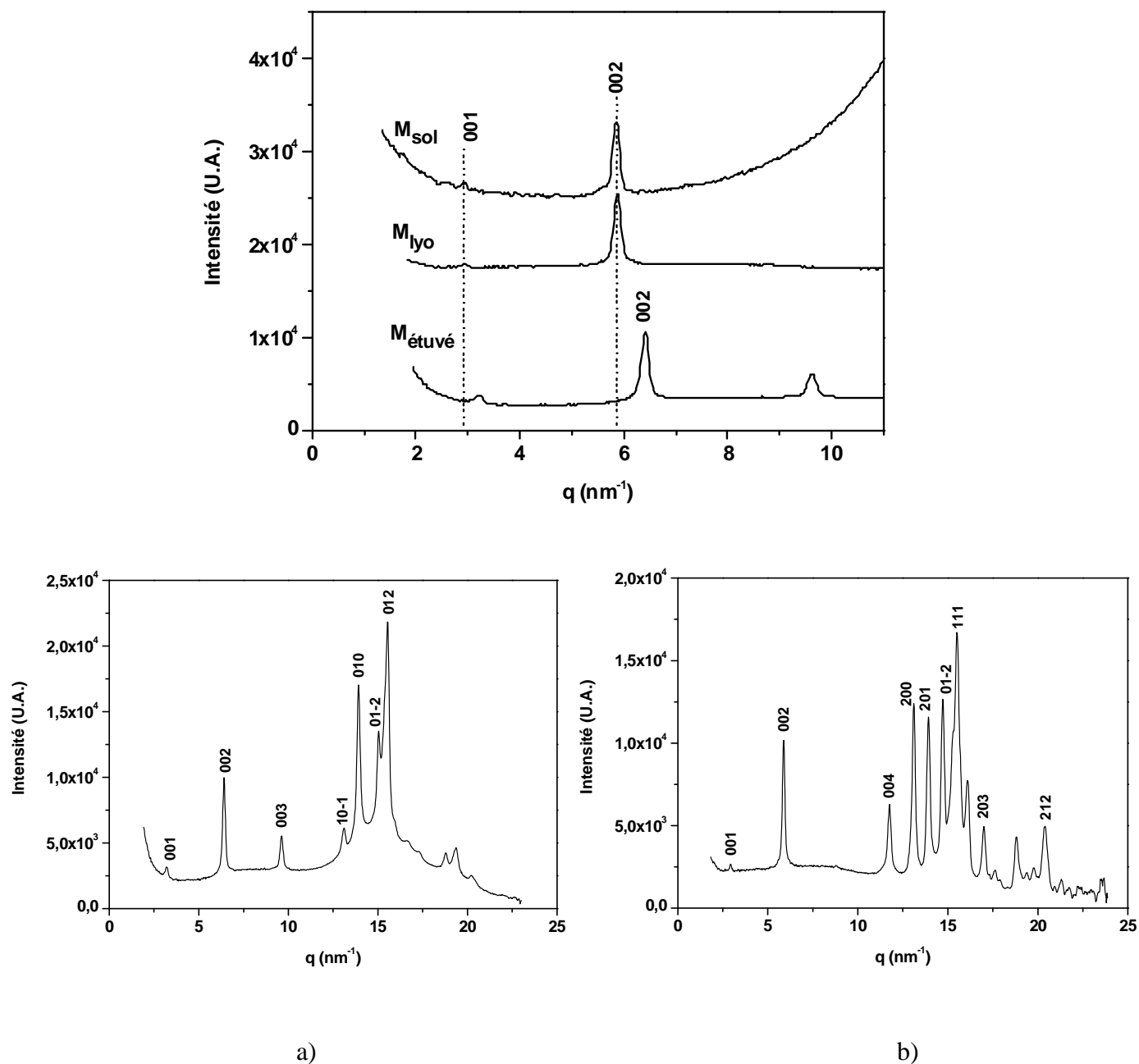


Figure 3 : indexation des raies de diffraction pour le composé séché à l'étuve (a) ; en solution ou après lyophilisation (b)

L'indexation des pics a permis de confirmer la compression du paramètre **c** de la maille de 21,67 Angströms à 19,87 Angströms et celle du paramètre **a** qui passe de 9,72 à

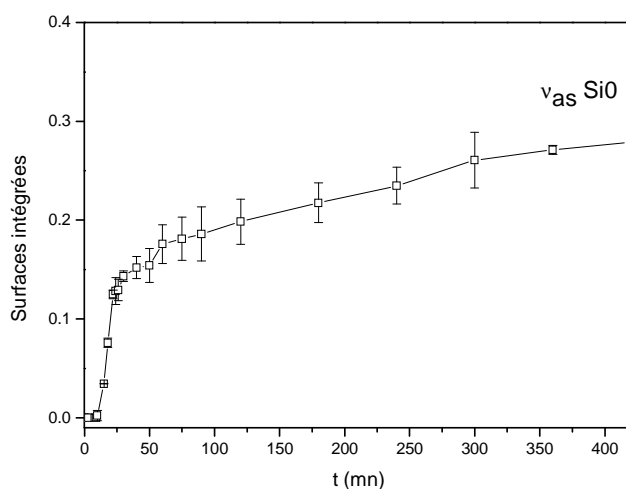
4,53 Angströms. Le paramètre **b** est quant à lui conservé. La diminution du paramètre **c** s'explique par la poursuite de la polycondensation pendant le séchage à l'étuve, induisant des contraintes au niveau du réseau cristallin, des réarrangements locaux et une augmentation du désordre local. La diminution de moitié du paramètre **a** est attribuée à une perte de symétrie donnée par la position alternée des groupements phényle et urée le long de l'axe **a**.

Indexation raies	Matériau en solution	Matériau lyophilisé	Indexation raies	Matériau étuvé
001	2,96	2,92	001	3,20
002	5,86	5,88	002	6,42
			003	9,63
004	11,75	11,75		
			10-1	13,11
200	13,05	13,10		
201	13,85	13,92		
			010	13,93
01-2	14,65	14,71	01-2	15,05
			012	15,53
111	15,42	15,5		
203	16,92	17		

Tableau 1 : Position des raies (nm^{-1}) de diffraction pour les trois composés.

I-2. RMN du silicium en phase solide

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sont confirmés par les spectres de RMN²⁹Si à l'état solide des deux poudres. Dans le cas de l'échantillon lyophilisé (figure 5-b)) le matériau reste comme en solution peu polycondensé avec essentiellement des sites T₁ et T₂ : 49% de sites polycondensés une fois (T₁) et 46% de sites polycondensés deux fois (T₂). Nous avons représenté sur la figure 5-a l'évolution de la polycondensation suivie par spectroscopie infrarouge déjà présentée au chapitre 3. Cette dernière ne se met en place que très partiellement en fin de la croissance cristalline. Elle se poursuit ensuite pendant la phase de vieillissement en solution puis de séchage expliquant le faible taux de sites polycondensés obtenus après lyophilisation. Pour l'échantillon étuvé (figure 5-c) la polycondensation est beaucoup plus significative : 47% de sites polycondensés trois fois (T₃), 53% de sites polycondensés deux fois (T₂). Les pics plus larges laissent quant à eux supposer une moins bonne organisation de la poudre étuvée.



a)

Figure 5 : (a) évolution de la polycondensation en solution suivie par spectroscopie infrarouge ;

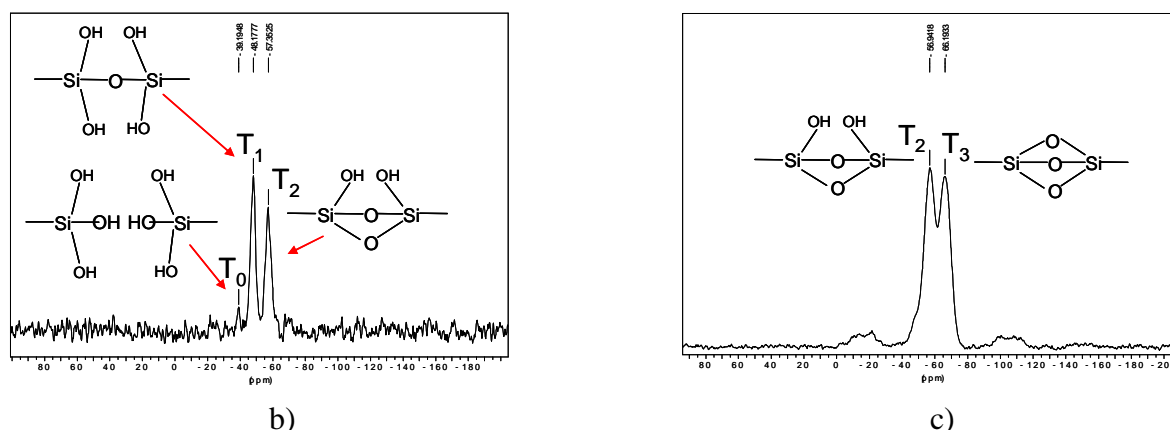
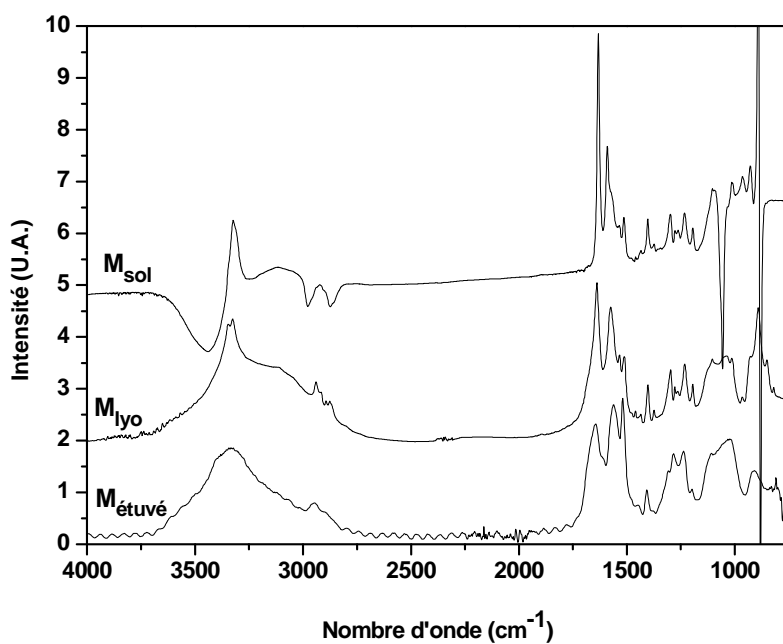


Figure 5 : Spectres RMN ^{29}Si à l'état solide (réalisés sur spectromètre BRUKER FT AM 400) ; (b) Matériau lyophilisé ; (c) Matériau étuvé.

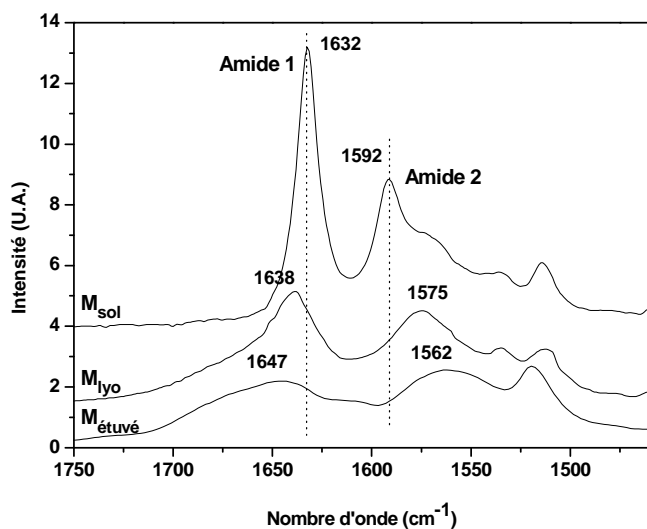
I-3. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour compléter les études précédentes l'acquisition des spectres infrarouges des trois échantillons est réalisée. Pour le matériau en solution nous utilisons un montage ATR avec cristal de Ge en fond de cuve. Dans le cas des poudres on utilise un liant transparent dans le moyen infrarouge (KBr) pour réaliser des pastilles (comportant entre 1 et 3% en masse d'échantillon par rapport à la masse totale de la pastille) dont on mesure ensuite la transmission. Le spectromètre utilisé pour l'enregistrement des spectres est un BRUKER IFS66v à transformée de Fourier. L'acquisition des spectres se fait dans le moyen IR ($400\text{--}4000\text{cm}^{-1}$). On utilise une source de type global, la séparatrice du Michelson est en KBr et le détecteur de type MCT ($7500\text{--}750\text{cm}^{-1}$) refroidi à l'azote.

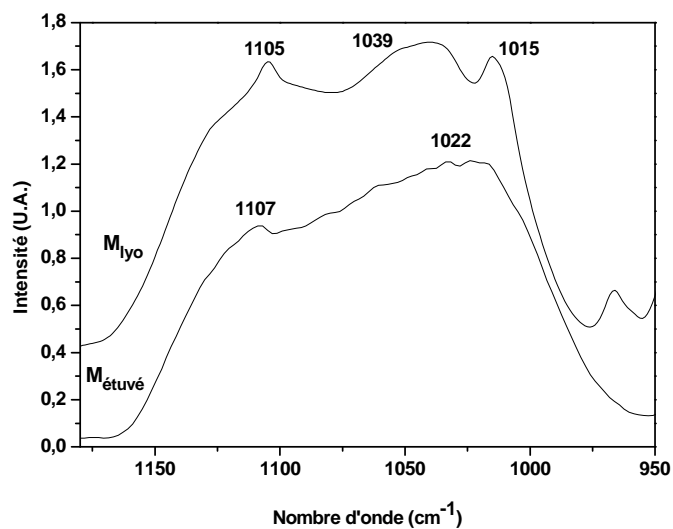
On représente l'intensité absorbée pour chacun des trois composés en fonction du nombre d'onde (figure 6 (a)).



a)



b)



c)

Figure 6 : (a) spectres infrarouges des composés en solution (M_{sol}), après lyophilisation (M_{lyo}) et après passage à l'étuve ($M_{étuvé}$) ; (b) région des amides; (c) région réseau silicate.

Nous nous intéressons plus particulièrement aux régions des vibrations amides 1 et 2 et des modes internes associés au réseau silicate (figure 6 (b) et (c)). Les amides (voir chapitre 2) subissent un élargissement très significatif pour les composés obtenus après séchage par lyophilisation avec un effet encore plus important dans le cas du matériau étuvé. Cet élargissement des bandes infrarouges est caractéristique d'une augmentation de la distribution des constantes de forces vibrationnelles, c'est à dire du désordre dans la structure. Un

affaiblissement considérable attendu de l'intensité des pics avec le séchage est observé associé à la grande dispersité des interactions par liaisons hydrogènes.

Quant à la force moyenne des interactions par liaisons hydrogènes, elle peut être évaluée en quantifiant l'écart $\Delta\nu$ entre les bandes Amide 1 et Amide 2 (voir chapitre 3 partie I-3-2-1.). Celui-ci est de l'ordre de 40 cm^{-1} pour le matériau en solution, 63 cm^{-1} pour la poudre obtenue après lyophilisation et 85 cm^{-1} pour le composé séché à l'étuve. On en déduit un affaiblissement moyen des liaisons hydrogènes pendant le séchage avec un effet plus marqué pour le séchage à l'étuve associé à une dispersité des liaisons hydrogènes.

La région du réseau silicate est présentée pour les poudres obtenues après séchage (figure 6 (c)). Dans le cas de la poudre obtenue par lyophilisation on observe une meilleure définition des bandes qui pourrait être caractéristique d'un réseau mieux organisé mais aussi moins bien polycondensé que dans le cas de la poudre obtenue après passage à l'étuve (voir RMN partie précédente). On remarquera ici que le critère très rudimentaire qui consiste à relier le maximum des pics $\nu(\text{SiOSi})$ au degré de polycondensation relatif pour une famille de composés fonctionne assez bien. Les maximums sont déplacés vers les hautes fréquences pour le composé étuvé par rapport au composé lyophilisé.

L'ensemble des résultats précédents mettent en évidence le rôle essentiel de l'étape finale de la synthèse du matériau que représente le séchage sur sa structuration. Cette étape est toujours déstructurante quant à l'organisation du matériau quelle que soit sa nature. Elle permet la poursuite du processus de polycondensation induisant parallèlement une désorganisation de la sous-structure organique en passant par un affaiblissement et une désorganisation des liaisons hydrogènes, principales interactions à l'origine de l'auto-assemblage du matériau. Cependant le choix de la technique de séchage s'avère important puisqu'il peut permettre de limiter ces effets. Le procédé de séchage par lyophilisation plus doux que le séchage à l'étuve permet de conserver au matériau final une organisation à longue distance proche de celle obtenue pour le composé en fin de réaction en solution.

Afin d'aller un peu plus loin dans la compréhension des différences existant entre les échantillons lyophilisés et étuvés nous présentons dans la partie suivante l'étude en pression de ces deux composés qui donne accès à l'organisation mésoscopique du matériau.

II. Etude du mode de séchage sous pression dans l'infrarouge moyen (4000-400 cm^{-1})

L'utilisation de la spectroscopie IR sous pression permet de sonder l'influence d'une contrainte isotrope sur les différents types d'interactions au sein des matériaux (interactions non covalentes et covalentes). Le dispositif expérimental est décrit ci-dessous.

II-1. Protocole expérimental

II-1-1. Description du montage

Le système de contrôle de la pression est constitué d'enclumes diamants couplées à un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Bruker IFS 66v) fonctionnant sous vide primaire. Nous travaillons dans le domaine du moyen infrarouge (4000-400 cm^{-1}) avec une source globalar, une séparatrice en KBr et un détecteur MCT refroidi à l'azote dont le domaine de détection s'étend entre 7500 et 750 cm^{-1} . Le dispositif de pression est constitué d'une cellule à enclumes diamants à membrane (figure 7-(a)) et d'un « gonfleur » (figure 7-(b)). La cellule pression placée sous vide dans la chambre de l'échantillon du spectromètre est reliée au gonfleur par un capillaire en inox. Le contrôle de la pression s'effectue en appliquant une pression de quelques bars dans la membrane à l'aide d'hélium gazeux, au moyen du « gonfleur ». La pression au niveau des enclumes est modulée de 1 à 15 GPa en raison de la différence de surface entre la membrane, c'est-à-dire la face « externe » du diamant et l'enclume qui représente la face plate du diamant en contact avec l'échantillon.

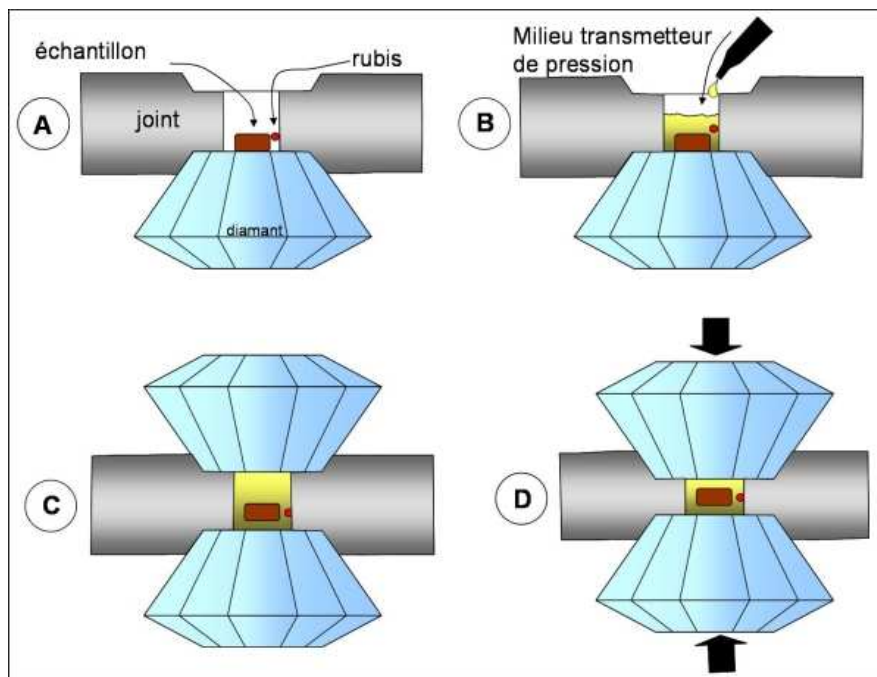


Figure 7 : Principe de chargement d'une cellule à enclumes de diamant⁴.

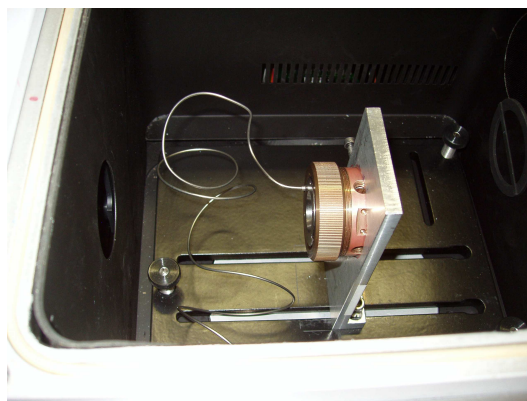


a)



b)

Figure 7 : photos du montage pression ; cellule pression (a) ; gonfleur (b) ;



c)

Figure 7 : photos du montage pression ; cellule en place sur support dans la chambre de l'échantillon du spectromètre (c).

Le liant sert de milieu transmetteur de pression dans l'infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$). L'échantillon est placé dans un trou de diamètre environ 140 microns percé dans un joint, constitué par une feuille d'acier de 200 microns, amincie à 50-70 microns par indentation et percée en son centre. Le joint est serré entre les 2 enclumes (tablettes des diamants). Le trou percé dans le joint doit contenir l'échantillon, un marqueur de pression, un fluide transmetteur de pression. Ici on utilise le NaBr, transparent à l'infrarouge moyen ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) à la fois comme diluant, pour optimiser l'absorption de l'échantillon et comme transmetteur de pression.

On réalise une pastille de l'échantillon à analyser en mélangeant entre 1 et 3% en masse du composé avec du NaBr.

Nous n'utilisons qu'un fragment de cette pastille. L'épaisseur initiale de l'échantillon est celle de la pastille ; il est de l'ordre de $50\text{ }\mu\text{m}$. Cette épaisseur diminue au cours de l'expérience au fur et à mesure que l'on monte en pression. Le diamètre de l'échantillon placé dans la cellule pression est de l'ordre de $140\text{ }\mu\text{m}$.

II-1-2. Évaluation de la pression sur l'échantillon

La pression sur l'échantillon est déterminée grâce à l'utilisation du marqueur de pression : nitrite de sodium (NaNO_2) mélangé au milieu transmetteur de pression NaBr. La quantité de marqueur mélangé au NaBr est de l'ordre de 0,4% en masse. La position du pic infrarouge caractéristique de l'ion nitrite est dépendante de la pression : il se déplace vers les

hautes fréquences lorsque la pression augmente (figure 8). L'étude des déplacements des pics du nitrite (NO_2^-) et du nitrate (NO_3^-) en fonction des variations de pression a été réalisée par Klug et Whalley en 1983⁵. Ces deux ions sont couramment utilisés comme marqueurs de pression.

La simulation de la courbe $P = f(\Delta\nu)$ (figure 8) a permis de remonter à la relation suivante qui nous donne directement accès à la pression exercée sur l'échantillon en fonction du déplacement du pic caractéristique du marqueur utilisé :

$$P = a_1 \cdot \Delta\nu - a_2 \cdot \Delta\nu \cdot \exp(-\Delta\nu/v_0)$$

où P est la pression exercée sur l'échantillon, a_1 , a_2 , v_0 des paramètres constants pour un marqueur donné. Les valeurs données pour le nitrite sont les suivantes : $a_1 = 2,356 \text{ Kbar.cm}$, $a_2 = 1,334 \text{ Kbar.cm}$ et $v_0 = 92 \text{ cm}^{-1}$ et :

$$\Delta\nu = \nu(P) - \nu(0)$$

où $\nu(P)$ et $\nu(0)$ sont les positions du pic en cm^{-1} aux pressions respectives P et zéro Kbar ($\nu(0) = 1279 \text{ cm}^{-1}$).

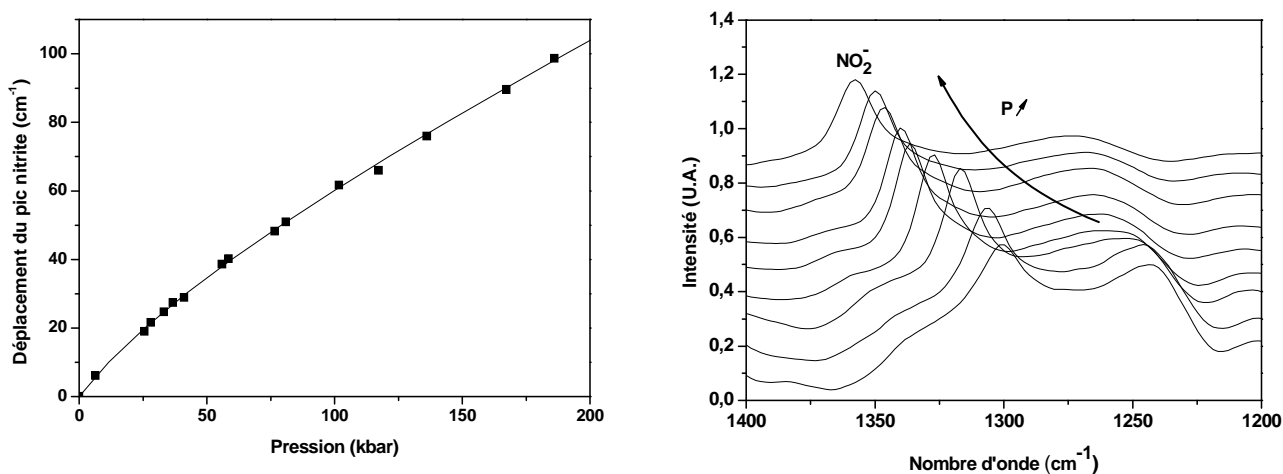
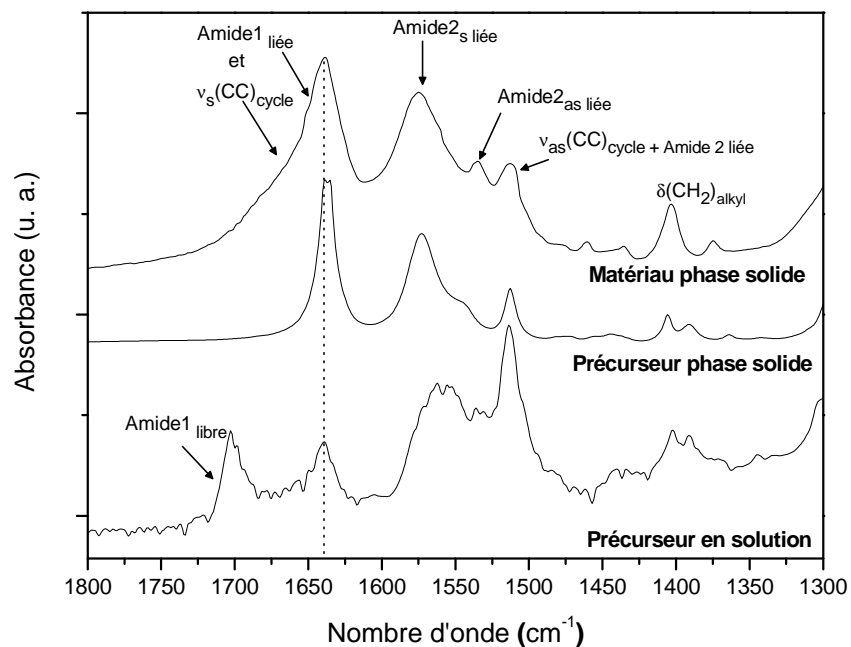


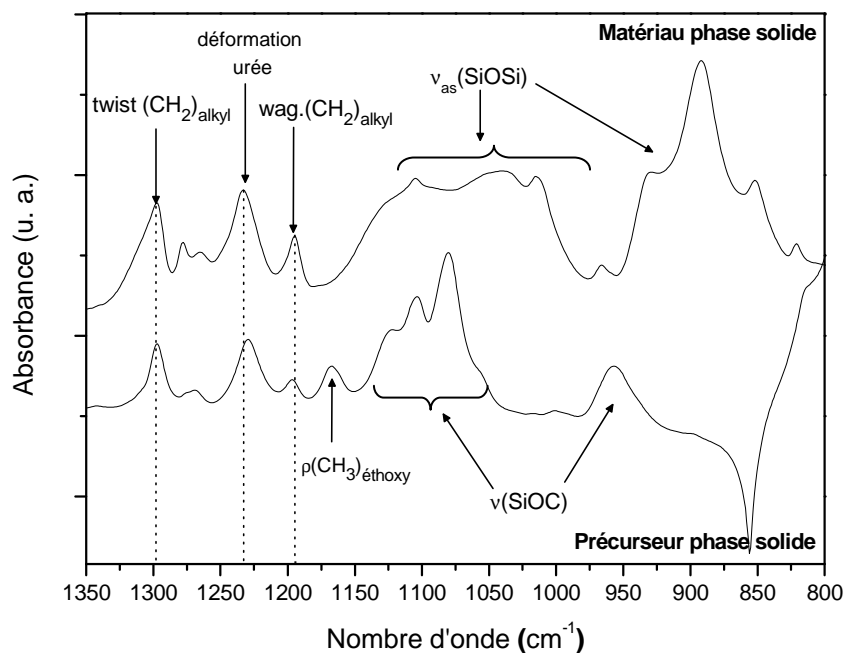
Figure 8 : Déplacement de la bande du nitrite en fonction de la pression.

II-2. Résultats et discussion

Avant de présenter la dépendance de la dynamique infrarouge du matériau MBP, nous proposons une attribution des principales bandes infrarouges (tableau 1) par filiation avec les attributions obtenues pour le précurseur.



(a)



(b)

Figure 9 : attribution des principaux modes de vibrations du matériau MBP en phase solide :
(a) entre 1800 et 1300 cm^{-1} ; (b) entre 1350 et 800 cm^{-1} .

Fréquence expérimentale du précurseur (cm ⁻¹)	Fréquence expérimentale du matériau en phase solide (cm ⁻¹)	Attribution
		v(NH) urée libre
3332; 3307	3347;3325	v(NH) urée liée
3040; 2975; 2931; 2882	3042; 2940; 2917; 2893	v(CH)cycle, v(CH3) éthoxy, v(CH2) chaîne alkyl; v(CH2) éthoxy
* 1702		Amide 1 libre
1637	1639	Amide 1 liée
1639	1639	v _s (CC) cycle
1573	1575	Amide 2 a.s. liée
* 1560		Amide 2 libre
	1535	Amide 2 s. liée
1514	1513	v(CC) cycle + Amide 2 liée
		v _{as} (CC) cycle
1403; 1390	1403	δ(CH2) chaîne alkyl et δ(CH2) éthoxy; δ(CH3) éthoxy
1297	1298	twist (CH2) chaîne alkyl
1270	1278; 1265	déformation cycle (couplage de modes)
1229	1234	déformation urée (Amide 3)
1198	1195	wagg. (CH2) chaîne alkyl
		twist. (CH2) chaîne alkyl
1167		ρ(CH3) éthoxy
1104		v(SiOC-C) éthoxysilanes
1081		v(SiO-C) éthoxysilanes
	Massif entre 1170 et 970	v _{as} (SiOSi)
		v(C-C) chaîne alkyl
1000		v(C-C) cycle
massif centré 956		v(Si-O) éthoxysilanes
	931	v(SiOH)
	892	v _s (SiOSi)

Tableau 1 : Principales fréquences de vibration du matériau relevées sur le spectre expérimental en phase solide, comparées aux fréquences expérimentales du précurseur en phase solide (les bandes marquées d'une * sont attribuées à partir d'une comparaison avec le spectre du précurseur en solution) et attribution des modes du matériau dans le moyen Infrarouge.

Comme attendu un élargissement significatif des bandes du matériau MBP (en particulier dans la région située entre 1800 et 1300 cm^{-1} correspondant aux amides) par rapport à celles du précurseur BP est observé. Elle indique une augmentation du désordre dans la structure induite par la mise en place des ponts siloxanes (dont les bandes de vibration apparaissent principalement dans le large massif situé entre 1170 et 970 cm^{-1}) au cours de la synthèse sol-gel en solution. L'amide 1 et l'amide 2 engagées dans des liaisons hydrogènes intermoléculaires au cours de la synthèse sont respectivement déplacées vers les basses et vers les hautes fréquences.

Lors des expériences en pression, la pression est augmentée de façon progressive et isotrope sur chaque échantillon (étuvé et lyophilisé) : de 0 Kbar jusqu'à 15 Kbar pour le composé étuvé et jusqu'à un peu plus de 10 Kbar pour le composé lyophilisé. Pour chaque palier de pression on enregistre l'intensité transmise par le composé. On trace ensuite l'intensité absorbée en fonction du nombre d'onde pour chaque échantillon (figure 10).

L'évolution de la sous-structure organique et plus particulièrement des liaisons hydrogènes est étudiée dans un premier temps au travers de l'évolution de la bande amide 1 centrée à 1650 cm^{-1} . Dans un deuxième temps la réponse des deux autres principaux éléments du réseau organique (que sont le groupement phényle et les chaînes alkyl) est évaluée en suivant l'évolution des bandes $\nu(\text{CC})$ du cycle et $\delta(\text{CH})$ de la chaîne alkyl. Enfin, nous terminons cette étude par le suivi de l'évolution du réseau silicate dont les bandes principales sont les $\nu_{\text{as}}(\text{SiOSi})$ situées entre 1000 et 1100 cm^{-1} .

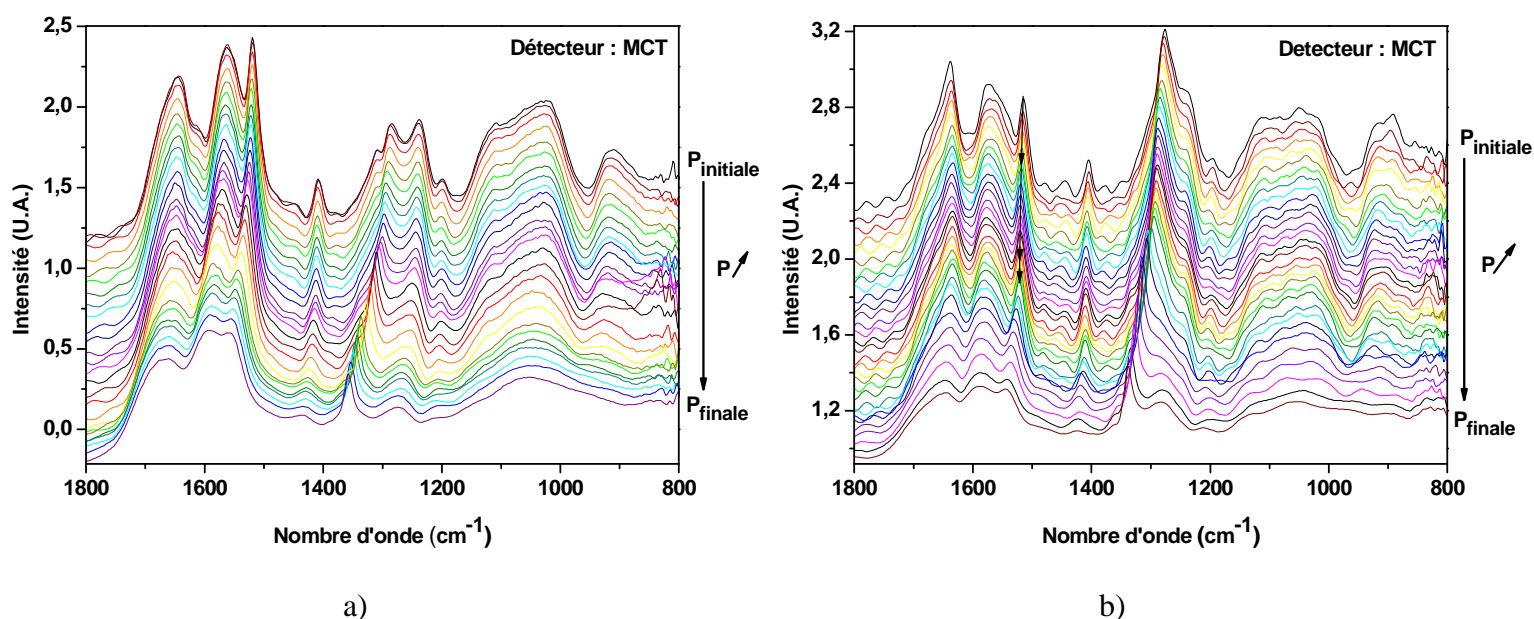


Figure 10 : Spectres IRTF sous pression; a) Matériau étuvé; b) Matériau lyophilisé.

II-2-1. Suivi de la sous-structure organique

II-2-1-1. Liaisons hydrogènes

Classiquement lorsque la pression augmente, les constantes de forces intramoléculaires augmentent et les fréquences de vibration des bandes IR se déplacent vers les hautes fréquences.

La bande Amide 1 (figure 11 ; $\nu(\text{CO})$ initialement à 1645cm^{-1} pour l'échantillon étuvé et à 1638cm^{-1} pour la poudre lyophilisée) est couramment utilisée comme indicateur de force des liaisons hydrogènes entre groupements urée. Un déplacement de cette bande vers les petits nombres d'onde indique un renforcement des interactions hydrogènes.

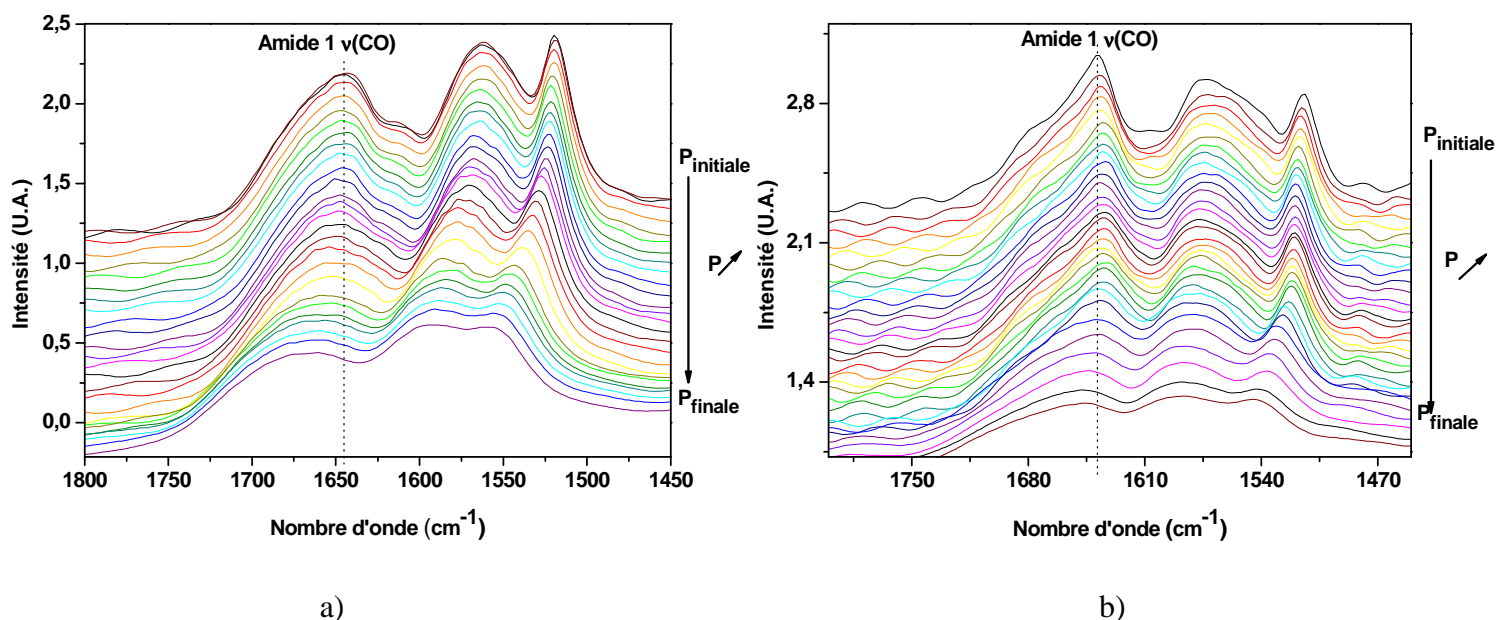


Figure 11 : Evolution de la bande Amide 1 en fonction de la pression ; a) matériau étuvé ; b) matériau lyophilisé.

La figure 12 montre la dépendance des nombres d'onde des vibrations intramoléculaires amides 1 pour le matériau étuvé avec la pression jusqu'à 15 GPa.

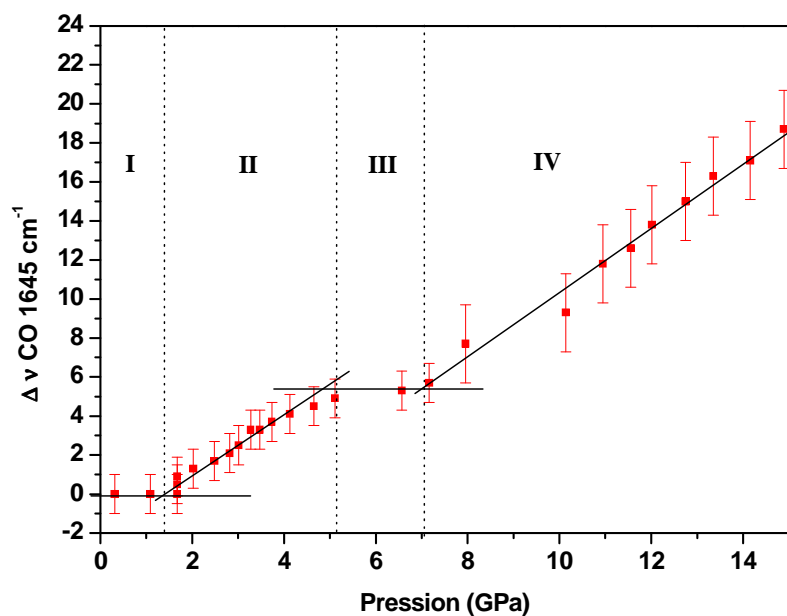


Figure 12 : Déplacement de la bande Amide 1 en fonction de la pression pour le composé étuvé.

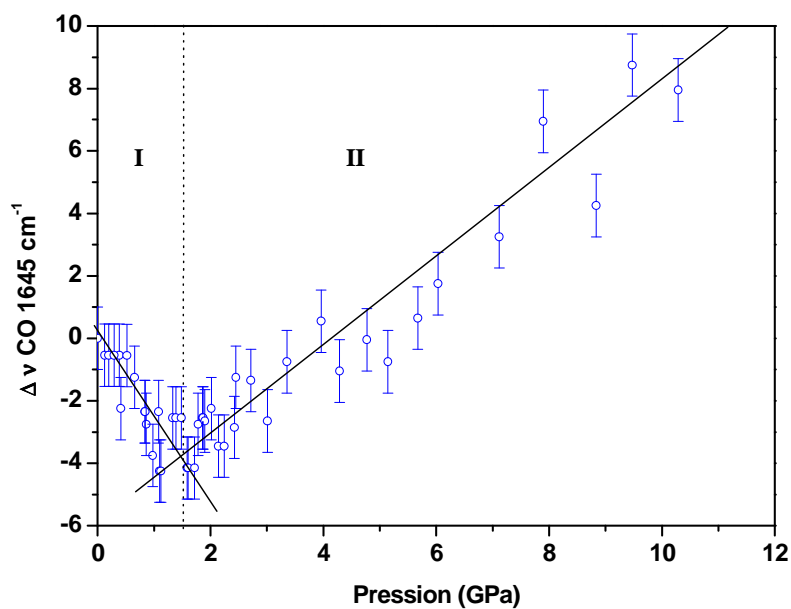


Figure 13 : Déplacement de la bande Amide 1 en fonction de la pression pour le composé lyophilisé.

Le composé étuvé connaît quatre régimes distincts et successifs. Dans un premier temps (I), la position de la fréquence suit une asymptote horizontale jusqu'à 1,5 GPa indiquant une compression des pores du matériau. Au-delà une dépendance linéaire croissante (pente 3-(II) = $1,56 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}$) du déplacement de la bande avec la pression est observée (II) jusqu'à 5 GPa où un nouveau palier apparaît jusqu'à environ 7 GPa. Pour des pressions supérieures à 7 GPa la bande subit de nouveau un déplacement monotone vers les hautes fréquences avec une pente proche de celle du premier régime (pente 3-(IV) = $1,6 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$).

Pour le composé lyophilisé (figure 13) on distingue deux régimes : la bande amide 1 se déplace vers les basses fréquences dans un premier temps avant de retrouver un comportement analogue au matériau étuvé entre 1,5 et 2 GPa avec un déplacement de la bande vers les grands nombres d'onde (pente 4-(II) = $1,51 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$). Le déplacement de la bande amide 1 vers les basses fréquences est attribuable à un renforcement des liaisons hydrogènes intermoléculaires. Par voie de conséquence, la constante de force associée aux vibrations intramoléculaires est affaiblie et la fréquence de vibration amide 1 diminue. L'augmentation continue de la pression conduit ensuite à l'affaiblissement de ces mêmes liaisons hydrogènes, la poudre lyophilisée retrouvant alors le même comportement que l'étuvée avec une pente moyenne de l'ordre de $1,6 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$.

Afin de résumer les résultats obtenus, les spectres sont superposés sur la figure 14.

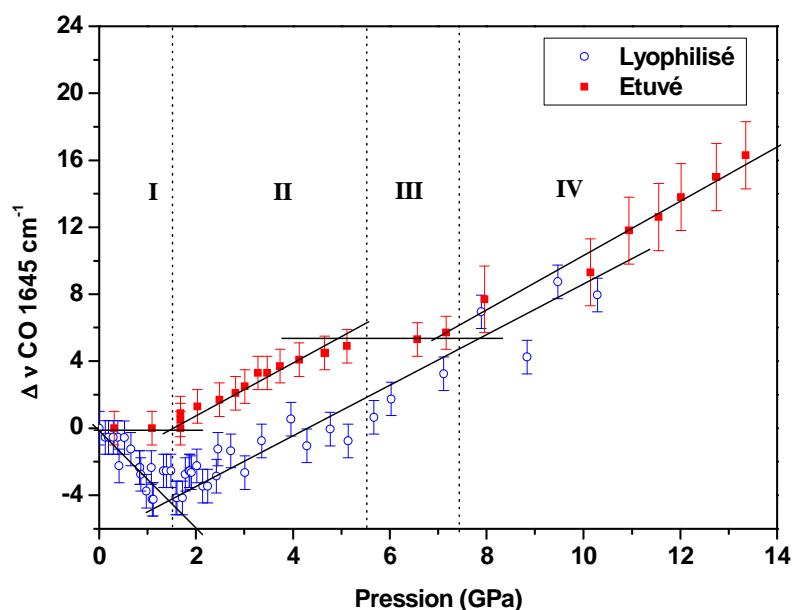


Figure 14 : Déplacements de la bande Amide 1 pour chaque composé en fonction de la pression.

Le composé lyophilisé mieux cristallisé mais moins polycondensé voit ses liaisons hydrogènes renforcées dans un premier temps tandis que pour l'étuvé plus rigide aucune modification au sein des liaisons hydrogènes n'est démontrée. Au-delà de 1,5 GPa les liaisons H des deux composés sont affectées de façon similaire. Pour les deux échantillons on observe un affaiblissement de celles-ci suggérant une augmentation du désordre dans la structure.

On note cependant l'apparition d'un deuxième plateau dans l'évolution de la bande Amide 1 pour le composé étuvé entre 5 et 7 GPa pouvant correspondre à la compression d'une deuxième famille de pores non affectée par les premiers paliers de pression.

II-2-1-2. Chaînes hydrophobes

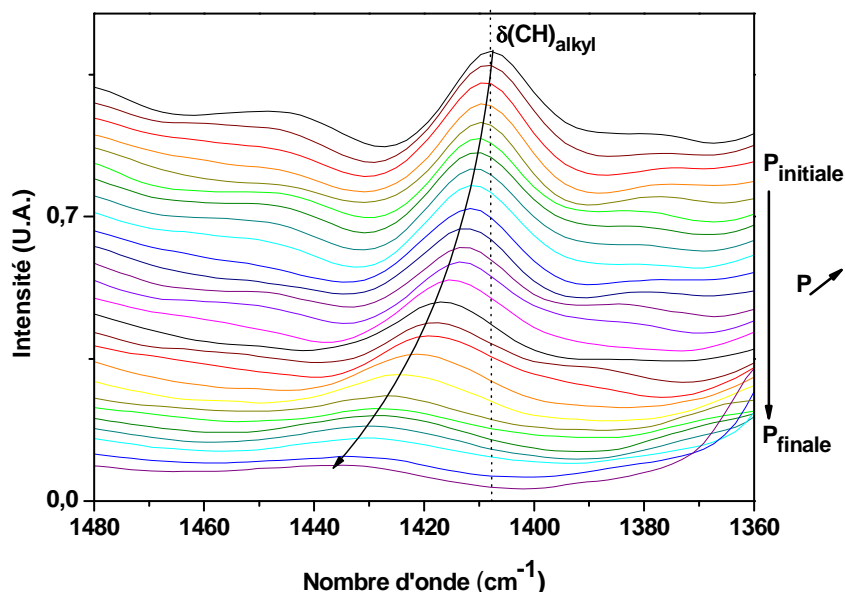


Figure 15 : Evolution de la bande $\delta(\text{CH})_{\text{alkyl}}$ en fonction de la pression pour le composé étuvé.

Les résultats obtenus concernant les déformations des chaînes alkyl en fonction de la pression sont présentés sur la figure 15 pour le composé étuvé. On observe deux régimes : avant et après 1,5 GPa. La comparaison des deux matériaux pour cette vibration $\delta(\text{CH})_{\text{alkyl}}$ en fonction de la pression est présentée sur la figure 16.

Avant 1,5 GPa aucune dépendance des $\delta(\text{CH})$ avec la pression n'est observée pour le matériau étuvé tandis qu'une forte compressibilité du matériau lyophilisé est observée (pente $4,2 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$). Au-delà de cette pression, le matériau lyophilisé devient moins compressible (pente : $1,96 \text{ cm}^{-1}.\text{GPa}^{-1}$) et les dépendances des $\delta(\text{CH})$ pour les deux matériaux sont comparables.

La pression de transition est identique à celle observée pour les bandes Amide 1. D'un point de vue structural les chaînes alkyl sont directement liées de façon covalente aux urées. On observe que les dépendances en pression de ces deux types de groupements sont intimement liées. A basse pression (en dessous de 1,5 GPa), après étuvage, la compression des pores n'affecte pas les constantes de force associées aux liaisons hydrogènes et aux chaînes alkyl. Après lyophilisation la forte compressibilité des chaînes alkyl est associée au renforcement des liaisons hydrogènes. Ce point indique un couplage important entre ces

modes. Ainsi l'amorphisation associée à la polycondensation accrue après séchage ne permet pas une réorganisation des interactions non covalentes en pression. La plus grande flexibilité du réseau lyophilisé montre que les liaisons hydrogènes se réorganisent avec la pression. Au-delà de 1,5 GPa le comportement des deux matériaux s'homogénéise avec une compressibilité moyenne équivalente.

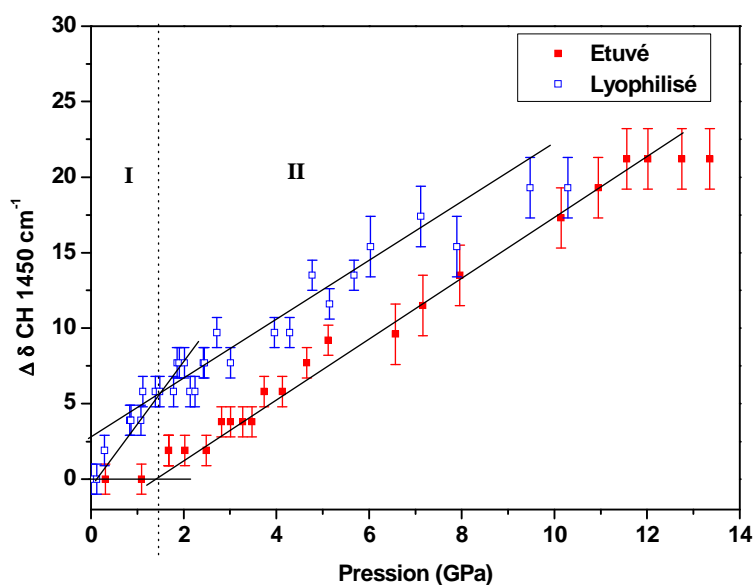


Figure 16 : Déplacement de la bande $\delta(\text{CH})_{\text{alkyl}}$ en fonction de la pression pour chaque composé.

II-2-1-3. Groupement phénylène

L'évolution de la sous-structure organique est également suivie au niveau du groupement phénylène par le biais du déplacement de la bande $\nu(\text{CC})$ du cycle située à 1515 cm^{-1} .

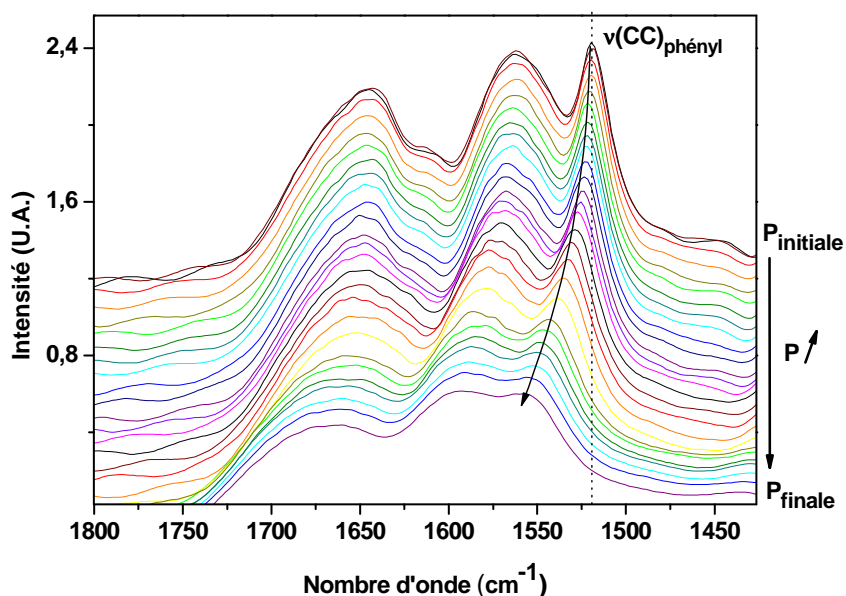


Figure 17 : Évolution de la bande $\nu(\text{CC})_{\text{cycle}}$ en fonction de la pression pour le composé étuvé.

Dans le cas de la bande $\nu(\text{CC})$, son déplacement en fonction de l'augmentation de la pression est monotone pour le composé lyophilisé alors que l'on a un changement de régime autour de 3 GPa pour l'étuvé. Pour l'échantillon étuvé le réseau silicate est mieux polycondensé donc plus rigide. Les premiers paliers de pression ont un effet moindre sur la structure, les constantes de force internes associées et les interactions entre groupements phénylènes ne sont pas affectées par les variations de la pression. En continuant d'augmenter la pression on retrouve le même comportement que pour le matériau lyophilisé avec un groupement phénylène fortement perturbé avec une augmentation concomitante attendue des constantes de force avec la pression.

Pour résumer ces résultats sur l'influence de la pression sur les interactions non-covalentes, les acquisitions de spectres infrarouges sous pression nous apportent des informations complémentaires sur la compétition des interactions covalentes et non-covalentes au sein des

deux composés. En dessous de 2 GPa, la poudre lyophilisée mieux cristallisée et moins polycondensée, donc moins rigide voit ses liaisons hydrogènes renforcées, ses chaînes alkyl rigidifiées et son réseau silicate réarrangé. Le matériau étuvé moins bien cristallisé mais mieux rigidifié car plus polycondensé voit quant à lui son groupement phénylène mieux préservé pour les pressions les plus basses. Au-delà de ce premier régime différent dans le cas du composé étuvé et du composé lyophilisé, les deux échantillons ont un comportement similaire avec un affaiblissement des liaisons hydrogènes associé à une amorphisation progressive pour les deux échantillons.

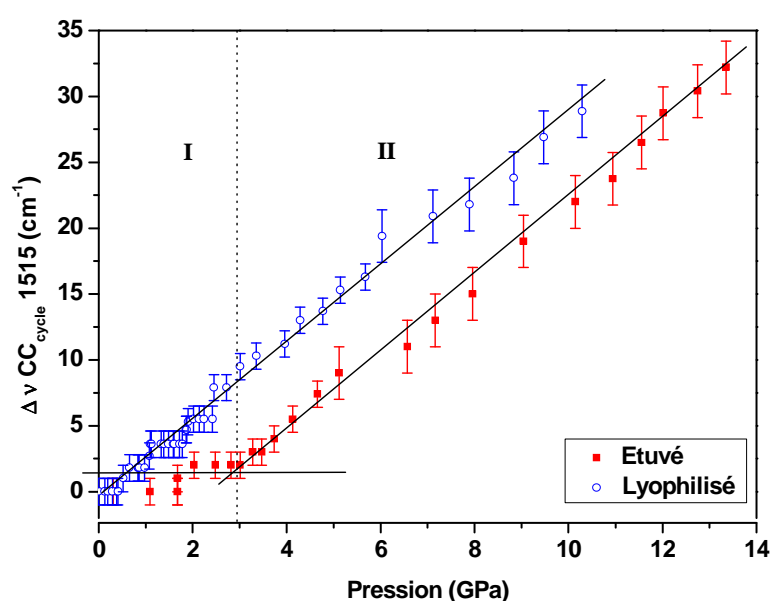


Figure 18 : Déplacement de la bande $\nu(\text{CC})_{\text{cycle}}$ en fonction de la pression pour chaque composé.

II-2-2. Suivi du Réseau inorganique

La réponse du réseau silicate est suivi par le biais des vibrations $\nu(\text{SiOSi})_{\text{as}}$ antisymétriques situées entre 1150 et 950 cm^{-1} . L'observation de la zone correspondante des spectres (figure 19) indique une large distribution des constantes de forces caractéristiques du réseau silicate traduite par la présence de larges massifs centrés autour de 1100 cm^{-1} et 1020 cm^{-1} . Le suivi classique du déplacement des pics en fonction de la pression est donc rendu difficile pour le réseau inorganique.

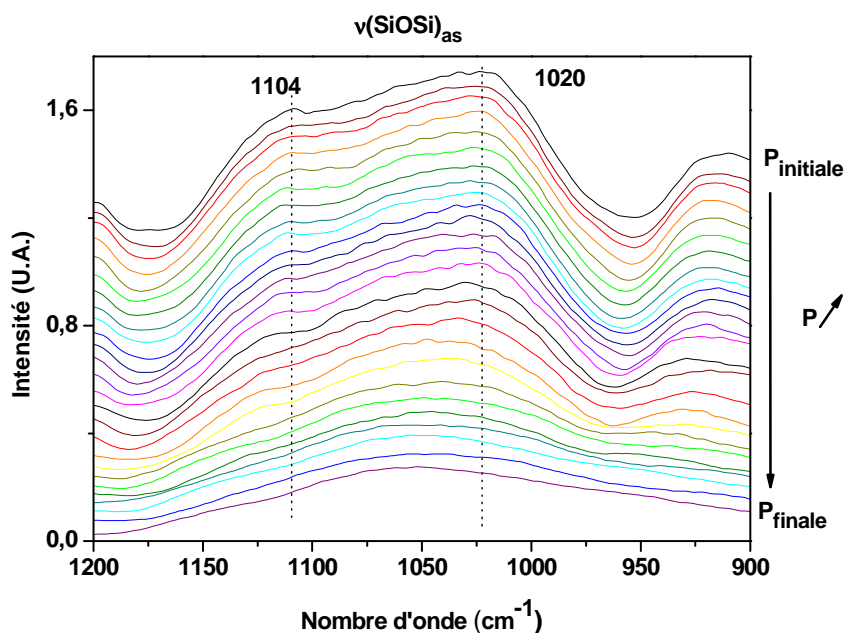


Figure 19 : Évolution du réseau inorganique en fonction de la pression pour le composé étuvé.

Nous choisissons donc de suivre son évolution en traçant le rapport R de l'intensité des bandes à 1020 et 1104 cm^{-1} ($R = I(1020) / I(1104)$) en fonction de la pression.

Dans les composés de type T_3 (polycondensés trois fois, c'est-à-dire complètement polycondensés), le massif situé à haute fréquence correspond à une partie du réseau inorganique dite « irrégulière » (figure 20-a) laissant la place à de nombreux espaces vides compressibles tandis que la bande centrée autour de 1020 cm^{-1} correspond à un réseau plus compact et donc plus rigide⁶ (figure 20-b). Le rapport des deux bandes en fonction de la pression permet donc d'avoir une idée de la sensibilité du réseau de ponts siloxanes avec la pression.

Il est à noter que nos systèmes sont sensiblement différents au niveau des réseaux silicates dans la mesure où le taux de condensation est variable entre les matériaux et au sein des systèmes. Les plus condensés donnent lieu à une vibration $\nu(\text{Si-O-Si})$ située à plus haute fréquence que pour les molécules moins polycondensées.

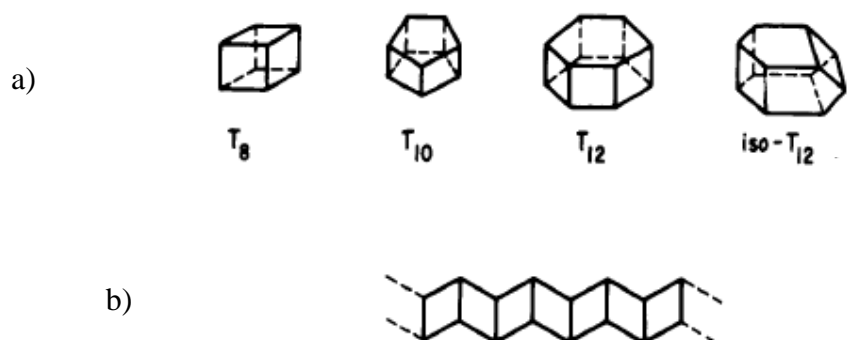


Figure 20 : Organisations possibles pour le réseau silicate⁷ ; a) Structures irrégulières ; b) Structure régulière.

Pour le composé étuvé, comme pour les parties organiques à basse pression la compression des pores n'est pas associée comme attendu à la sensibilité du réseau silicate.

Après lyophilisation, contrairement au composé étuvé, le matériau évolue localement vers une structure plus compacte en parallèle du renforcement des liaisons hydrogènes. Au-delà de 1,5 GPa le phénomène se poursuit mais avec une amplitude moins importante.

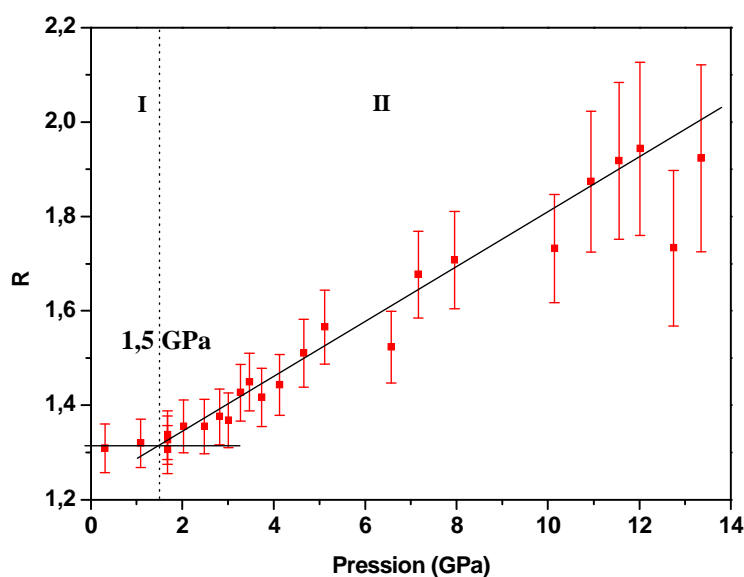


Figure 21 : Evolution du rapport des bandes silicates $\nu(\text{SiOSi})_{\text{as}}$ en fonction de la pression pour le composé étuvé.

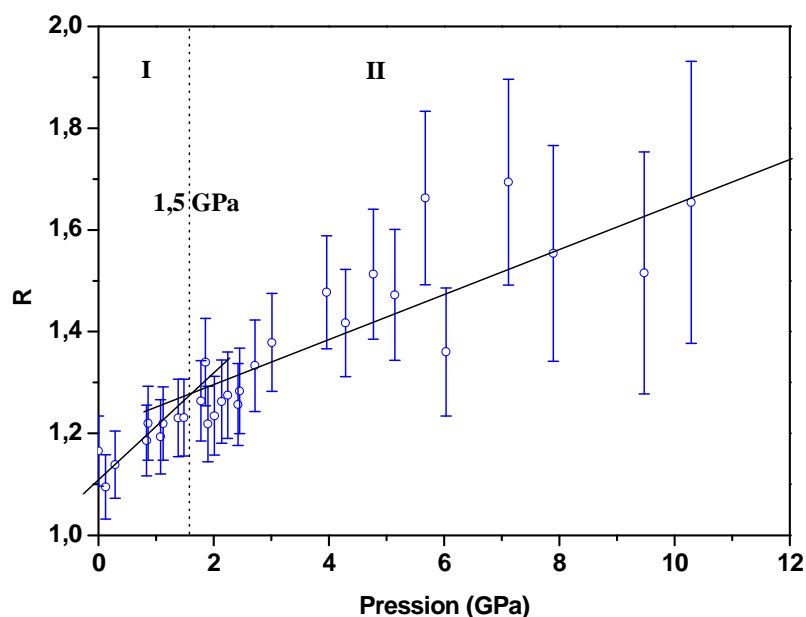


Figure 22 : Evolution du rapport des bandes silicates $v(\text{SiOSi})_{\text{as}}$ en fonction de la pression pour le composé lyophilisé.

Si l'on compare l'évolution des deux échantillons (figure 23), on peut faire plusieurs remarques : premièrement $R_{\text{étuvé}}(P_0) > R_{\text{lyophilisé}}(P_0)$. Le composé séché possède donc une sous-structure plus compacte que le composé lyophilisé. Cette observation va dans le sens des résultats préalablement obtenus en RMN²⁹Si : le lyophilisé est moins polycondensé ce qui laisse donc la place à un réseau siloxane moins compact au sein duquel on aura la présence de trous (cages). Deuxièmement, pour les deux types de séchage on note un accroissement du rapport R avec la pression suggérant une compression du réseau inorganique (l'intensité de la bande centrée autour de 1104 cm^{-1} caractéristique d'un réseau « irrégulier » décroît rapidement au profit de la bande centrée à 1020 cm^{-1} caractéristique d'un réseau plus compact) lorsqu'on augmente la pression. Et troisièmement l'évolution du rapport d'intensité connaît deux régimes comme pour la sous-structure organique. Pour les premiers paliers de pression jusqu'à 2 GPa, R croît rapidement dans le cas du système lyophilisé ; son squelette inorganique étant moins dense que pour l'étuvé, les réarrangements vers une structure plus dense sont donc plus importants dans son cas pour les premiers paliers de pression. Le système étuvé quant à lui ressent très peu les effets de la pression pour les pressions les plus basses. Au-delà de 2 GPa les réseaux inorganiques des deux composés retrouvent la même évolution avec la pression.

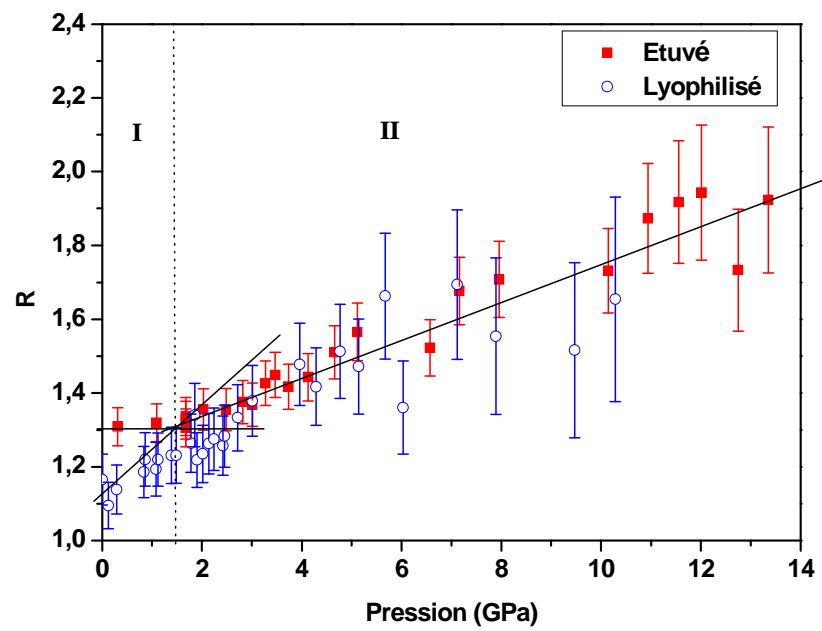


Figure 23 : Évolution du rapport des bandes silicates $\nu(\text{SiOSi})_{\text{as}}$ en fonction de la pression pour chaque composé.

CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus montre que le procédé de séchage conditionne de façon importante l'organisation finale du matériau hybride préalablement obtenu en solution.

Le séchage à l'étuve conduit à une altération dramatique de l'organisation à longue distance dans le matériau en concomitance d'une polycondensation très importante (T_2 , T_3). Dans ce cas les liaisons hydrogènes intermoléculaires apparaissent beaucoup plus faibles et dispersées que lorsque le matériau est lyophilisé.

Après lyophilisation le matériau garde une cristallinité identique à celle du matériau obtenu en solution et un taux de polycondensation beaucoup plus faible (T_1 , T_2) qu'après le séchage à l'étuve.

La lyophilisation permet au système de se réorganiser sous une contrainte mécanique grâce à la flexibilité des interactions non covalentes au sein d'une structure mésoscopique moins compacte et moins polycondensée. L'espace interlamellaire est particulièrement sensible à cette réorganisation. En effet un renforcement des liaisons hydrogènes avec la pression est observé jusqu'à une pression de l'ordre de 1.5 GPa. De même un réarrangement des ponts siloxanes vers des structures plus compactes est mis en évidence. Par opposition la structure du composé étuvé n'est pas sensible à la pression dans ce domaine.

Pour les deux composés une transition de phase ordre-désordre est observée (figure 23) autour de 1.5 GPa. En dessous de ce palier, le composé lyophilisé subit des réarrangements importants tandis que le composé étuvé plus condensé et donc plus rigide reste relativement peu affecté par ces premiers paliers de pression. Au-delà de 1.5 GPa les comportements des deux systèmes sont comparables. Un affaiblissement des liaisons hydrogènes intermoléculaires est observé pour les deux matériaux signe d'une augmentation du désordre. Il est associé à un compactage du réseau silicate et à un renforcement des constantes de forces $v(CC)_{\text{cycle}}$ et $\delta(CH)_{\text{alkyl}}$.

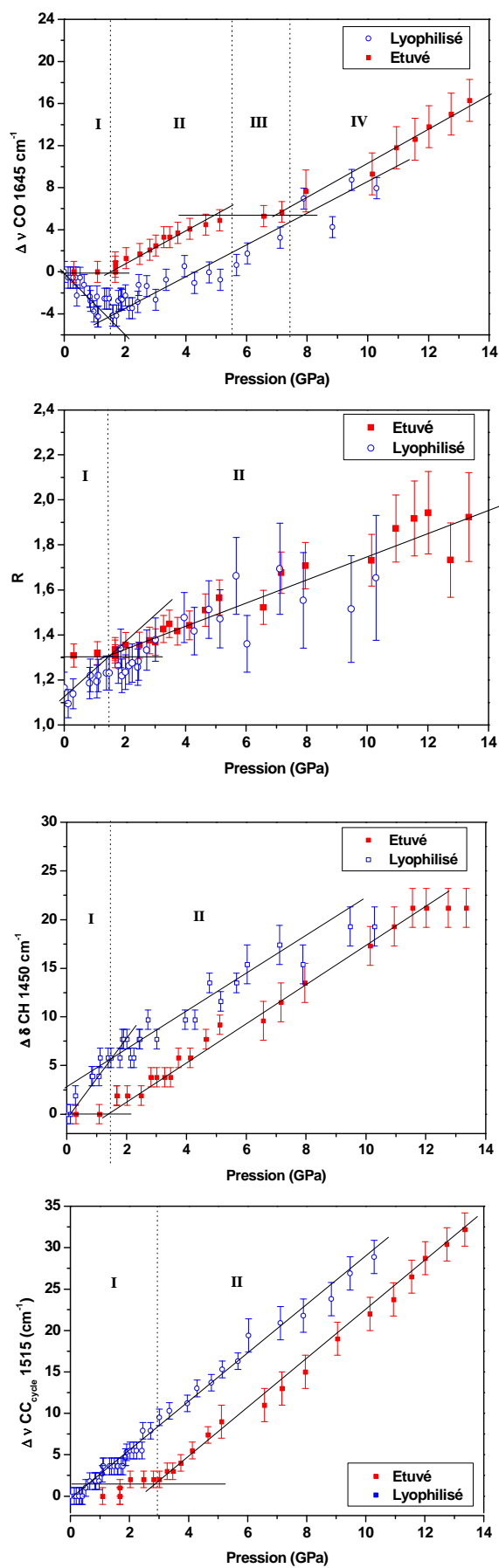


Figure 24 : Transition ordre-désordre au sein des composés étuvé et lyophilisé.

BIBLIOGRAPHIE

-
- ¹ a) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, *J. Am. Chem. Soc.* **2001** 123, 1509; b) J. J. E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, C. Bied, J. L. Bantignies, P. Dieudonné, J. L. Sauvajol, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001** 123, 7957; c) N. Liu, K. Yu, B. Smarsly, D.R. Dunphy, Y. B. Jiang, C.J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 14540; d) C. Bied, J.J.E. Moreau, L. Vellutini, M. Wong Chi Man, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.* **2003**, 26, 583-586; e) J.J.E. Moreau, B. Pichon, M. Wong Chi Man, C. Bied, H. Pritzkow, J. L. Bantignies, P. Dieudonné, J. L. Sauvajol, *Angew. Chem.* **2004** 116, 205-208; *Angew. Chem.Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 203-206; f) J.L. Bantignies, L. Vellutini, J.L. sauvajol, P. Hermet, J.R. Bartlett, C. Bied, Ph. Dieudonné, M. Wong Chi Man, D. Maurin, J.J.E. Moreau, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 15797-15802; g) R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reyé, R. Corriu, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 616- 618; h) J.J.E. Moreau, L. Vellutini, C. Bied, M. Wong Chi Man *J. Sol- Gel Sci. & Technol.* **2004**, 31, 151-156 ; i) M. Wong Chi Man, P. Dieudonné, B. Pichon, L. Vellutini, J-L. Bantignies, C. Blanc, G. Creff, S. Finet, J-L. Sauvajol, C. Bied, Joël J.E. Moreau, *Adv. Func. Mater.*, **2008**, à paraître.
- ² T. Roisnel, J. Rodríguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7), **2000**, 118-123, Ed. R. Delhez and E.J. Mittenmeijer.
- ³ LMGP-Suite of Programs for the interpretation of X-ray Experiments, by Jean laugier and Bernard Bochu, ENSP/Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, BP 46. 38042 Saint Martin d'Hères, France. WWW: <http://www.inpg.fr/LMGP> and <http://www.ccp14.ac.uk/tutorial/lmgp/>.
- ⁴ P. Gillet, La Cellule à enclumes de diamant, Laboratoire des Sciences de la Terre, École Normale Supérieure de Lyon,
<http://planet-terre.ens-lyon.fr/planetterre/XML/db/planetterre/metadata/LOM-cellule-diamant.xml#id2451081>
- ⁵ D.D. Klug, E. Whalley, *Rev. Sci. Instrum.*, **1983**, 54 (9), 1205-1208.
- ⁶ a) B. Orel, R. Ješe, A. Vilčnik, U. Lavrenčič Štangar, *J. Sol-Gel Sci. & Technol.*, **2005**, 34 , 251-265 ; b) J.F. Brown, L. H. Vogt, P. I. Prescott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 86, 1020-1025; c) J.F. Brown, H. Lester, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4313-4317.
- ⁷ Brown J. F., Vogt L. H., Prescott P. I., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 86, 1120.

Conclusion générale

Ce travail de thèse porte sur la compréhension des mécanismes de structuration des polysilsesquioxanes. La compréhension de ces phénomènes est essentielle pour aller vers un meilleur contrôle de la structure donc des propriétés et des applications potentielles de ces composés. Les propriétés d'auto-assemblage des précurseurs hybrides organiques-inorganiques sont dominées par des interactions faibles type liaisons hydrogènes, pi-stacking ou interactions hydrophobes entre les sous-structures organiques d'une part et par les conditions de synthèse chimique d'autre-part. Pour comprendre les mécanismes qui dirigent cette organisation une étude approfondie sur la compétition entre les interactions non-covalentes et covalentes est envisagée. Une attention particulière est portée sur l'influence des liaisons hydrogènes sur la structuration.

Dans le premier chapitre bibliographique nous avons brièvement rappelé les principales caractéristiques des silices hybrides. Nous avons vu que la principale voie d'élaboration de ces composés, la synthèse sol-gel a lieu dans des conditions de chimie douce permettant l'association des propriétés du réseau organique et du réseau inorganique et qu'elle permettait l'élaboration d'une grande variété de silices hybrides. Les polysilsesquioxanes auto-organisés étudiés lors de cette thèse représentent une famille de silices hybrides caractérisées par des interactions covalentes entre sous-structure organique et inorganique. Les principaux mécanismes à l'origine de la croissance organisée en solution : nucléation, croissance limitée par la diffusion ou l'attachement, phénomènes de vieillissement (agrégation, agglomération, coalescence, etc) ont également été précisés.

Le deuxième chapitre a permis de décrire de façon détaillée les caractéristiques physico-chimiques du système précurseur / matériau UPY. Une étude originale de la dynamique vibrationnelle infrarouge du précurseur qui couple des données expérimentales avec des simulations *ab initio* est effectuée. Elle conduit à une meilleure compréhension de l'influence des interactions intermoléculaires (en particulier les liaisons hydrogènes) sur la dynamique vibrationnelle des modes internes. Cette étude du précurseur permet finalement d'attribuer par filiation les modes internes du matériau hybride correspondant. La résolution de la structure cristalline du composé final a été menée. Nous avons pu montrer que le composé cristallisait suivant une maille monoclinique ($a = 27.39 \text{ \AA}$, $b = 10.35 \text{ \AA}$, $c = 7.11 \text{ \AA}$)

dans le groupe d'espace $P 2_1/b 1 1$. Le point marquant de cette étude structurale réside dans le fait que la structure est complètement contrôlée par les interactions intermoléculaires entre groupements organiques. La sous-structure inorganique apparaît quant à elle complètement désordonnée.

Le troisième chapitre est dédié à l'étude des mécanismes d'auto-assemblage des silices hybrides. Nous réalisons une étude *in situ* de la synthèse des matériaux hybrides en solution en couplant des sondes à différentes échelles : microscopie optique, diffusion de la lumière et spectroscopie infrarouge. Nous nous intéressons en particulier à l'influence des interactions par liaison hydrogène sur la structuration des composés. Dans le cas où la structure du précurseur en solution (organisée en dimères) permet de s'affranchir d'interactions par liaison hydrogène, nous montrons, pour le précurseur UPY (dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone), que la croissance des cristaux anisotropes est concomitante de l'ajout du réactif et du catalyseur et du début de l'hydrolyse indiquant une faible énergie d'activation. La croissance d'objets microscopiques en solution est ensuite gouvernée par la diffusion et l'agrégation des monocristaux conduisant à des sphérulites de type nématique. Cette étape est concomitante de la polycondensation. Dans le cas où les liaisons hydrogènes intermoléculaires sont susceptibles de s'exprimer au cours des processus d'auto-assemblage, les cinétiques et morphologies des objets obtenus sont radicalement différentes. Pour le précurseur BP qui expose des urées libres en solution, l'apparition des premiers cristaux anisotropes sous forme d'aiguilles en solution nécessite un développement de l'ordre de 50 % de l'étape d'hydrolyse. Cela indique que la présence des liaisons hydrogènes intermoléculaires est à l'origine d'une augmentation très importante des barrières d'activation. La croissance des monocristaux est alors concomitante de l'apparition des liaisons hydrogènes intermoléculaires. L'apparition simultanée de la polycondensation est le signe d'une phase de croissance cristalline irréversible. Il demeure que la question de la réversibilité de l'étape primaire de nucléation-croissance des nanocristaux issus du précurseur UPY en l'absence des liaisons hydrogènes n'est pas tranchée. Une étude par spectroscopie infrarouge résolue en temps de cette étape en adaptant au mieux les conditions expérimentales (nature du solvant et du cristal ATR) est une perspective particulièrement intéressante. Elle permettrait en particulier de définir si ce mécanisme est classique de type Van der Waals réversible ou bien s'il existe déjà une certaine irréversibilité suite à l'apparition de ponts siloxanes non détectés dans nos expériences. Les interactions faibles de type *pi-stacking* et interactions hydrophobes

ne semblent pas en revanche jouer de rôle prépondérant dans l'organisation des composés en solution au cours des synthèses étudiées.

De plus, en complément de l'étude des nanocristaux réalisée par diffusion de lumière, un suivi *in situ* de la synthèse par diffraction des rayons X résolue en temps sur grands instruments permettrait d'apporter des informations sur l'évolution structurale des objets en solution pendant les phases successives de cristallisation (nucléation-croissance) et d'agrégation.

Le quatrième chapitre s'intéresse, suite aux processus d'auto-assemblage décrits au chapitre 3, à la dernière phase de la synthèse des silices hybrides qui conduit à l'obtention du matériau en phase solide. L'influence du procédé de séchage sur l'organisation finale du matériau préalablement obtenu en solution est étudiée en détails. Nous avons vu que le séchage à l'étuve conduit à une altération dramatique de l'organisation à longue distance du matériau concomitant d'une polycondensation très importante. Dans ce cas les liaisons hydrogènes intermoléculaires apparaissent beaucoup plus faibles que lorsque le matériau est lyophilisé. Après lyophilisation le matériau garde une cristallinité identique à celle du matériau obtenu en solution et un taux de polycondensation beaucoup plus faible qu'après le séchage à l'étuve. La lyophilisation permet au système de se réorganiser sous une contrainte mécanique grâce à la flexibilité des interactions non covalentes. Un renforcement des liaisons hydrogènes avec la pression est observé jusqu'à une pression de l'ordre de 1,5 GPa. De même un réarrangement des ponts siloxanes vers des structures plus compactes est mis en évidence. Par opposition la structure du composé étuvé plus rigide est peu sensible aux premiers paliers de pression. Au-delà de 1,5 GPa qui semble correspondre à une transition ordre-désordre, les deux systèmes sont affectés de façon comparable.

Suite à ce travail, le rôle central des interactions intermoléculaires par liaisons hydrogènes sur la structuration apparaît clairement. L'utilisation des vibrations intermoléculaires associées à ces liaisons H comme sonde des processus d'auto-assemblage est une perspective intéressante tant au niveau fondamental concernant leur dynamique vibrationnelle spécifique dans les silices hybrides, qu'au niveau de la compréhension de la structuration de ces composés. On peut évoquer deux pistes :

- la première concerne l'utilisation couplée de spectroscopies vibrationnelles complémentaires comme la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman ou encore la

diffusion inélastique des neutrons associée à des simulations indispensables pour la compréhension de cette dynamique. Par exemple, l'exploitation des résultats expérimentaux dans l'infrarouge lointain nécessite un couplage avec des simulations des spectres vibrationnels réalisées par différentes approches (dynamique moléculaire, DM et théorie de la fonctionnelle de la densité, DFT). Un travail sur la faisabilité de l'utilisation de la dynamique moléculaire (beaucoup moins coûteuse en temps de calcul) serait ici particulièrement intéressant pour valider les champs de forces empiriques de dynamique moléculaire utilisés sur les simulations DFT déjà réalisées.

- la seconde concerne le suivi temporel *in situ* du comportement de la liaison hydrogène intermoléculaire dans l'infrarouge lointain au cours des processus d'auto-assemblage qui permettrait d'approfondir les résultats déjà obtenus sur la compréhension des mécanismes de structuration de ces matériaux.

ANNEXES

ANNEXE A

Bases théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité

Les méthodes *ab initio* cherchent à prédire les propriétés des matériaux par la résolution des équations de la mécanique quantique sans utiliser de variables ajustables. Parmi les méthodes *ab initio*, la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)ⁱ est une reformulation du problème quantique à N-corps en un problème portant uniquement sur la densité électronique. Aujourd'hui, la DFT constitue l'une des méthodes les plus utilisées pour les calculs quantiques de structure électronique du solide car la réduction du problème qu'elle apporte permet de rendre accessible au calcul l'état fondamental d'un système comportant un nombre important d'électrons. Dans cette annexe, les équations sont écrites en unités atomiques ($\hbar = 1$, $e = 1$, et $m_e = 1$, où e dénote les électrons) et le formalisme mathématique est développé en négligeant le spin des particules.

1. Fondements théoriques

Considérons un système de N électrons en présence de M noyaux, et plaçons nous dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer suivant laquelle les degrés de liberté des noyaux et des électrons sont découplés à cause de leur très grande différence de masse. Les électrons réagissent donc instantanément aux changements de positions des ions et on peut alors résoudre les équations concernant les électrons en considérant que la position des noyaux est fixe. L'état fondamental du système électronique est alors solution de l'équation de Schrödinger :

$$H \Psi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}) = E \Psi(\{\mathbf{r}\}; \{\mathbf{R}\}), \quad (\text{A1})$$

où, $\{\mathbf{r}\} = \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$ représente l'ensemble des coordonnées électroniques, $\{\mathbf{R}\} = \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_M$ représente l'ensemble des coordonnées nucléaires, et le signe « ; » signifie que la fonction

ⁱ Les méthodes DFT sont généralement considérées comme des méthodes *ab initio*, mais il y a toujours discussion pour savoir à partir de quel moment ou à partir de quelle « quantité » de paramétrisation nous pouvons utiliser le terme *ab initio*.

d'onde électronique Ψ dépend *paramétriquement* de la position des noyaux. L'hamiltonien, H , de type N-corps, est de la forme :

$$H = T + V_{ee} + V = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \Delta_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j<i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}, \quad (\text{A2})$$

où Z_j représente le numéro atomique de l'atome j . Dans cette équation, T , V_{ee} et V représentent respectivement l'énergie cinétique des électrons, le potentiel d'interaction électron-électron, et le potentiel d'interaction électron-noyau. Conformément à l'usage en DFT, on note V le potentiel extérieur pour les N électrons et v le potentiel extérieur pour un électron, soit :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i) = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^M \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}.$$

2. Théorie de la fonctionnelle de la densité

Comme le nombre N d'électrons pour un solide est de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_A \sim 10^{23}$, le problème doit être simplifié pour pouvoir être résolu. Pour cela, dans le cadre de la DFT, on cherche à substituer l'inconnue du problème, $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$, par la densité électronique, $n(\mathbf{r})$, définie par :

$$n(\mathbf{r}) = N \int d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2.$$

Il peut sembler impossible à première vue de condenser autant l'information puisque nous sommes passés d'une inconnue à $3N$ variables à une inconnue à 3 variables. Pourtant, le premier théorème de Hohenberg et Kohn autorise cette substitution de manière rigoureuse. Le deuxième théorème de Hohenberg et Kohn permet aussi d'affirmer que la résolution de ces équations peut être remplacée par la recherche du minimum de l'énergie. Regardons à présent le cœur de ces deux théorèmes.

2.1. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn¹

2.1.1. Premier théorème de Hohenberg et Kohn

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn stipule que l'énergie de l'état fondamental d'un système d'électrons en interaction placés dans un potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ peut s'écrire sous la forme d'une fonctionnelle *unique* de la densité électronique telle que :

$$E[n] = F[n] + \int d^3\mathbf{r} \cdot n(\mathbf{r}) \cdot v(\mathbf{r}) , \quad (\text{A3})$$

où $F[n] = T[n] + V_{ee}[n]$ est la fonctionnelle *universelle* de Hohenberg et Kohn. Cette fonctionnelle est qualifiée d'universelle car elle est valable pour n'importe quel système électronique puisqu'elle est indépendante du potentiel v .

Démonstration du premier théorème de Hohenberg et Kohn :

Si le potentiel externe n'est pas déterminé de manière univoque par la densité électronique de l'état fondamental, alors on peut trouver deux potentiels externes différents, V et V' (tel que $V - V' \neq c$, où c est une constante), qui donnent la même densité électronique $n(\mathbf{r})$. Définissons par Ψ et $E_0 = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$ la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental associée à l'hamiltonien $H = T + V_{ee} + V$ et par Ψ' et $E'_0 = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle$ la fonction d'onde et l'énergie de l'état fondamental associée à l'hamiltonien $H' = T + V_{ee} + V'$. A priori, les fonctions d'ondes Ψ et Ψ' sont différentes puisqu'elles obéissent à des hamiltoniens différents. En prenant Ψ' comme fonction d'essai pour H , le principe variationnel nous permet d'écrire :

$$E_0 \leq \langle \Psi' | H | \Psi' \rangle = \langle \Psi' | H' | \Psi' \rangle + \langle \Psi' | H - H' | \Psi' \rangle = E'_0 + \langle \Psi' | V - V' | \Psi' \rangle.$$

De même, si nous prenons maintenant Ψ comme fonction d'essai pour H' , nous avons :

$$E'_0 \leq \langle \Psi | H' | \Psi \rangle = \langle \Psi | H | \Psi \rangle + \langle \Psi | H' - H | \Psi \rangle = E_0 + \langle \Psi | V - V' | \Psi \rangle.$$

En prenant la somme des deux inégalités précédentes, on obtient : $E_0 + E'_0 < E'_0 + E_0$, ce qui est évidemment une contradiction. Par conséquent, on en conclut que deux potentiels externes différents ne peuvent donner lieu à la même densité électronique pour l'état fondamental.

Ce premier théorème de Hohenberg et Kohn a une importance considérable. En effet, l'hamiltonien électronique (A2) est complètement déterminé si on connaît le nombre d'électrons N du système ainsi que le potentiel externe v . Cependant, puisque la densité électronique détermine, d'une part le nombre d'électrons, et d'autre part v , il s'ensuit que la densité électronique détermine complètement l'hamiltonien (A2) du système électronique. Par conséquent, toutes les propriétés qui peuvent être déduite de l'hamiltonien (A2) peuvent s'exprimer comme une fonctionnelle de la densité électronique. En particulier, l'énergie de l'état fondamental peut s'écrire comme une fonctionnelle de la densité électronique telle que :

$$E[n] = F[n] + \int d^3\mathbf{r} \cdot n(\mathbf{r}) \cdot v(\mathbf{r}), \text{ où } F[n] = T[n] + V_{ee}[n].$$

Nous venons d'établir que la densité électronique de l'état fondamental est en principe suffisante pour obtenir toutes les propriétés d'un système électronique. Seulement, comment pouvons-nous être sûrs qu'une densité électronique donnée est celle de l'état fondamental recherché? La réponse à cette question constitue le second théorème de Hohenberg et Kohn.

2.1.2. Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn

Le second théorème de Hohenberg et Kohn n'est rien d'autre que le principe variationnel appliqué à la densité électronique. Ce second théorème stipule que la densité $n_0(\mathbf{r})$ de l'état fondamental Ψ_0 du système est celle qui rend la fonctionnelle $E[n]$ minimum.

Démonstration du second théorème de Hohenberg et Kohn :

D'après le premier théorème de Hohenberg et Kohn, une densité électronique n définit son propre potentiel externe, son propre hamiltonien, et sa propre fonction d'onde $\Psi[n]$. Ainsi,

nous pouvons avoir une correspondance entre le principe variationnel dans sa version « fonction d'onde » et dans sa version « densité électronique » de sorte que :

$$\langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle = E[n] \geq E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle$$

Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn offrent le cadre théorique permettant de résoudre l'équation de Schrödinger (A1) avec la densité électronique comme variable fondamentale. Cependant, l'expression analytique de la fonctionnelle $F[n]$ de Hohenberg et Kohn est inconnue. Ainsi, Hohenberg et Kohn ont formulé une fabuleuse théorie qui semble ressembler à un colosse aux pieds d'argile.

2.2. Les équations de Kohn et Sham²

Juste un an après la formulation des théorèmes de Hohenberg et Kohn, Kohn et Sham ont proposé une méthode pour minimiser la fonctionnelle $F[n]$. Ils ont proposé de remplacer le problème de N électrons en interaction par un ensemble de particules fictives indépendantes reproduisant la même densité électronique que le vrai système électronique. Dans ces conditions, chaque particule fictive est soumise à un potentiel effectif $v_s(\mathbf{r})$ qui représente le potentiel extérieur $v(\mathbf{r})$ et l'effet des autres électrons. La méthode de Kohn-Sham ressemble donc à celle de Hartree-Fock mais elle a l'avantage d'être rigoureusement exacte en traitant les effets de la corrélation électronique négligés par cette dernière.

Pour arriver aux équations de Kohn et Sham, écrivons la fonctionnelle $F[n]$ de manière à séparer les termes dont on connaît l'expression analytique de ceux que l'on ne connaît pas. Ainsi, nous pouvons écrire F sous la forme :

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n], \quad (A4)$$

où $T_s[n]$ est l'énergie cinétique d'un système de particules sans interactions, $E_H[n]$ est l'énergie de Hartree qui représente l'énergie électrostatique classique d'une distribution de charges de densité $n(\mathbf{r})$ telle que:

$$E_H[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) \cdot n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|},$$

et $E_{xc}[n] = T[n] - T_s[n] + V_{ee}[n] - E_H[n]$ représente l'énergie d'échange-corrélation. C'est en quelque sorte le tapis sous lequel on glisse tout ce qui n'est pas contenu dans les deux premiers termes de l'équation (A4) afin que l'équation (A3) soit correcte. Ainsi, E_{xc} est définie comme la différence entre l'énergie cinétique du vrai gaz d'électron en interaction ($T[n]$) et du gaz de particules fictives de Kohn-Sham ($T_s[n]$), ainsi que de la partie non classique de l'énergie électronique.

Pour minimiser la fonctionnelle $E[n]$, nous devons annuler sa dérivée fonctionnelle par rapport à la densité $n(\mathbf{r})$ en tenant compte de la contrainte de normalisation : $\int n(\mathbf{r}) \cdot d^3\mathbf{r} = N$. Ceci peut être réalisé en introduisant le paramètre de Lagrange μ tel que :

$$\frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} [T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + \int d\mathbf{r} \cdot n(\mathbf{r}) \cdot v(\mathbf{r}) - \mu \int d\mathbf{r} \cdot n(\mathbf{r})] = 0.$$

En évaluant la dérivée fonctionnelle, on obtient :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) - \mu = 0, \quad (\text{A5})$$

où v_H et v_{xc} sont respectivement le potentiel de Hartree et le potentiel d'échange-corrélation définis par :

$$v_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \text{et} \quad v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Regardons maintenant un système de particules indépendantes soumises à un potentiel local $v_s(\mathbf{r})$. L'énergie de l'état fondamental s'écrit :

$$E[n] = T_s[n] + \int d\mathbf{r} \cdot n(\mathbf{r}) \cdot v_s(\mathbf{r}).$$

En minimisant cette fonctionnelle par rapport à $n(\mathbf{r})$, on obtient :

$$\frac{\delta T_s}{\delta n(\mathbf{r})} + v_s(\mathbf{r}) - \mu = 0. \quad (\text{A6})$$

En identifiant les équations (A5) et (A6), on déduit que les particules indépendantes donneront la même densité de charge que le gaz d'électrons si et seulement si on pose :

$$v_s(\mathbf{r}) = v_H(\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})}.$$

Ainsi, tout revient à résoudre de manière auto-cohérente le système d'équations de Schrödinger à un corps suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left[-\frac{1}{2}\Delta + v_s(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \Psi_i(\mathbf{r}) \\ v_s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r})} + \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ n(\mathbf{r}) = \sum_i \Psi_i^*(\mathbf{r}) \Psi_i(\mathbf{r}) \end{array} \right. \quad (\text{A7})$$

$$(\text{A8})$$

$$(\text{A9})$$

où les fonctions Ψ_i sont soumises à la condition d'orthonormalité : $\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}$, où δ est le symbole de Kronecker. Notons que si l'énergie ε de l'état fondamental et la densité $n(\mathbf{r})$ ont une interprétation physique bien établie, cela n'est pas le cas des fonctions d'onde Ψ qui doivent donc être considérées comme des outils mathématiques. Cette théorie peut être étendue aux états excités en prenant en compte la dépendance dans le temps comme c'est notamment le cas dans la time dependent density functional theory (TD-DFT).

En pratique, pour résoudre les équations de Kohn et Sham, on part d'une densité $n(\mathbf{r})$ initiale à partir de laquelle on calcule le potentiel effectif grâce à l'équation (A8). On résout alors le problème aux valeurs propres (A7), qui nous donne les Ψ_i à partir desquels nous pouvons calculer n . On procède ainsi par itérations successives jusqu'à ce que la densité

n'évolue plus d'une itération à l'autre. En pratique on s'attache à ce que l'énergie totale ne varie plus à un seuil de tolérance près et on appelle ceci atteindre l'auto-cohérence.

2.3. Les fonctionnelles d'échange - corrélation

Pour résoudre le système d'équations (A7, A8, et A9) il nous faut maintenant une approximation pour le terme d'échange-corrélation, qui est le dernier terme pour lequel nous ne connaissons pas d'expression en fonction de la densité. La recherche d'approximation précise pour l'échange et la corrélation est toujours d'actualité et nous ne présentons ici que les fonctionnelles standards qui ont déjà été largement utilisées. Les deux approximations les plus connues sont l'approximation de la densité locale (LDA) et l'approximation des gradients généralisés (GGA).

2.3.1. L'approximation de la densité locale

L'approximation la plus répandue pour calculer le terme d'échange-corrélation est l'approximation de la densité locale (LDA). Cette approximation fait l'hypothèse que la densité fluctue assez lentement. Elle remplace donc le potentiel d'échange-corrélation en chaque point de l'espace par celui d'un gaz uniforme d'électrons qui interagissent. Le gaz d'électrons est pris de la même densité que la densité au point calculé. Ceci permet d'en donner une expression exacte en interpolant des calculs Monte-Carlo. Ceci a été fait au début des années 80³. La LDA est souvent une approximation efficace, même quand la densité fluctue de manière non négligeable. Cependant, elle a certains désavantages, comme une sous-estimation systématique de l'énergie de cohésion des solides et des paramètres de maille⁴. L'erreur sur les paramètres structuraux est souvent faible (de l'ordre de 1 à 2%), mais peut devenir importante quand des liaisons de types Van der Waals sont en jeu.

2.3.2. L'approximation des gradients généralisés

La manière la plus naturelle d'améliorer la LDA est de tenir compte de l'inhomogénéité de la densité électronique en introduisant dans l'énergie d'échange-corrélation des termes

dépendant du gradient de la densité. L'approximation des gradients généralisés (GGA)⁵ permet d'introduire une combinaison entre les termes locaux et des termes dépendant du gradient. Elle donne de bons résultats et permet d'améliorer les énergies de cohésion et les paramètres de maille. Cependant, l'amélioration par rapport à la LDA n'est pas toujours systématique car la GGA sur-corrige parfois la LDA^{6,7}. Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi la GGA car elle décrit avec une meilleure précision que la LDA les composés fonctionnalisés par liaisons hydrogène.

2.4. Les pseudopotentiels

L'usage de pseudopotentiels conduit à un allègement important du temps de calcul des calculs *ab initio*. Les propriétés physiques du système sont généralement supposées être déterminées par les électrons de valence. De ce fait, la densité électronique peut être séparée en une partie formée par les électrons de valence et une autre partie formée par les électrons de cœur. Cette dernière, au lieu d'être décrite par la fonction d'onde atomique, est obtenue par un pseudopotentiel plus faible que le potentiel de cœur, et donne naissance à une pseudo-fonction d'onde. Celle-ci est lissée par rapport à la fonction d'onde multi-électronique de la région du cœur mais reste identique à la véritable fonction d'onde hors du cœur (voir figure A1). Ces pseudopotentiels tiennent également compte des effets relativistes. Il existe différentes formes de pseudopotentiels qui contiennent des paramètres affinés sur les données expérimentales ou des calculs *ab initio*.

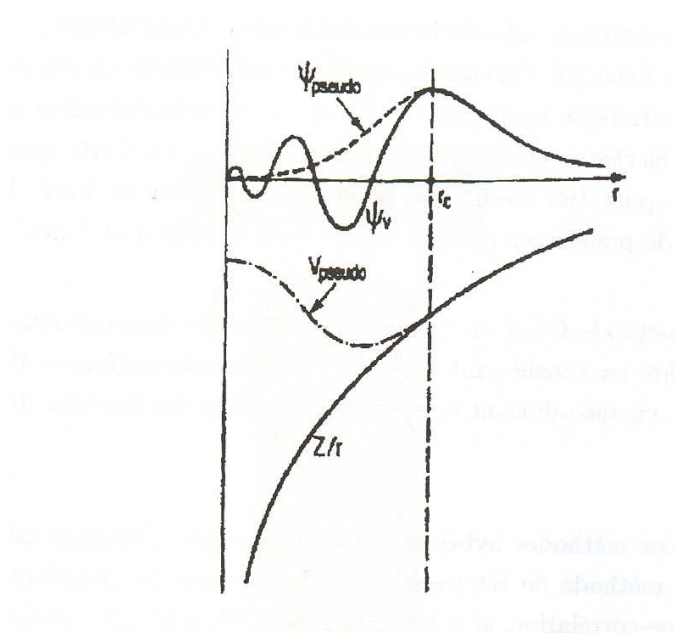


Figure A1 : Illustration du potentiel incluant tous les électrons (traits pleins) et du pseudopotentiel correspondant (traits pointillés)⁸. Les fonctions d'ondes associées sont aussi représentées. Au-delà de la distance de coupure (r_c), les deux fonctions sont identiques.

3. Description d'un code DFT

En résumé, un code DFT est caractérisé par 4 points majeurs:

- Ses conditions aux limites (périodiques ou non).
- Le traitement des électrons de cœur (pseudopotentiels ou tout électrons)
- L'expression du terme d'échange-corrélation utilisé (LDA, GGA, ...)
- La base de fonction d'ondes utilisée (ondes planes, gaussiennes, ...)

Références

- ¹ P. Hohenberg, and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136** (1964) B864.
- ² W. Kohn, and L. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
- ³ D. M. Ceperley, and B. J. Adler, *Phys. Rev. Lett.* **45** (1980) 566.
- ⁴ R. O. Jones, and O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **61** (1989) 689.
- ⁵ J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
- ⁶ G. Garcia, C. Elsässer, S. Louie, and M. Cohen, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 9829.
- ⁷ A. Zupan, P. Blaha, K. Schwartz, and J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 11266.
- ⁸ M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64** (1992) 1045.

ANNEXE B

Bases théoriques pour le calcul *ab initio* des spectres d'absorption infrarouges

Dans cette annexe, j'expose brièvement la théorie des phonons et celle de l'interaction de la matière avec le rayonnement électromagnétique afin de démontrer l'équation fondamentale de l'absorption infrarouge utilisée dans le cadre de cette thèse.

1. Théorie des phonons

1.1. La matrice dynamique¹

Soit un cristal dont les trois translations primitives sont définies par : \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 et \mathbf{a}_3 . On repère la position d'un atome k appartenant à la maille \mathbf{l} par : $\mathbf{r}(\mathbf{l}, k) = \mathbf{r}(\mathbf{l}) + \mathbf{r}(k)$. A cause de l'agitation thermique, les noyaux vibrent autour de leurs positions d'équilibre. Si $\mathbf{u}(\mathbf{l}, k)$ représente le vecteur déplacement du noyau (\mathbf{l}, k) par rapport à sa position d'équilibre, $\mathbf{r}^0(\mathbf{l}, k)$, la position instantanée du noyau k appartenant à la maille \mathbf{l} sera donnée par le vecteur : $\mathbf{r}(\mathbf{l}, k) = \mathbf{r}^0(\mathbf{l}, k) + \mathbf{u}(\mathbf{l}, k)$. L'hamiltonien nucléaire, H , du cristal est alors la somme de l'énergie cinétique, T , due au déplacement des noyaux et de l'énergie potentielle, V , fonction uniquement de la position des noyaux : $H = T + V$. L'énergie cinétique de vibration, T , est donnée par la relation :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \mathbf{l}, k} \frac{p_{\alpha}^2(\mathbf{l}, k)}{M_k}, \quad (\text{B1})$$

où $p_{\alpha}(\mathbf{l}, k)$ représente l'impulsion dans la direction α du noyau (\mathbf{l}, k) , et M_k est la masse du noyau k . Comme en général, les composantes des déplacements $\mathbf{u}(\mathbf{l}, k)$ des noyaux sont très petites par rapport aux paramètres du réseau cristallin, on peut développer l'énergie potentielle, V , autour de la position d'équilibre des noyaux. En utilisant la forme tridimensionnelle du théorème de Taylor, on obtient :

$$V = V_0 + \sum_{\alpha, l, k} \phi_{\alpha}(l, k) u_{\alpha}(l, k) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, l, k} \sum_{\beta, l', k'} \phi_{\alpha\beta}(l, k; l', k') u_{\alpha}(l, k) u_{\beta}(l', k') + \dots \quad (\text{B2})$$

Le terme V_0 est simplement une constante qui représente l'énergie potentielle statique du cristal lorsque tous les atomes restent à leurs positions de repos. Cependant, comme l'énergie est toujours définie à une constante additive près, on pourra toujours considérer le terme V_0 comme nul par un simple changement d'origine de celle-ci. Les coefficients $\phi_{\alpha}(l, k)$ et $\phi_{\alpha\beta}(l, k; l', k')$ sont respectivement les composantes d'un tenseur du premier ordre et du second ordre appelés constante de force du premier ordre et du second ordre. Les composantes de ces tenseurs sont réelles et elles sont définies par les relations :

$$\phi_{\alpha}(l, k) = \frac{\partial V}{\partial u_{\alpha}(l, k)}$$

$$\phi_{\alpha\beta}(l, k; l', k') = \frac{\partial^2 V}{\partial u_{\alpha}(l, k) \partial u_{\beta}(l', k')}.$$

En examinant plus en détail l'équation (B2), on remarque que le terme $\phi_{\alpha}(l, k)$ représente au signe près, la force dans la direction α exercée sur le noyau (l, k) par tous les autres noyaux, lorsque chacun d'eux est placé dans sa position de repos. Par conséquent, ce terme doit s'annuler puisque aucune force ne s'exerce sur aucun noyau à l'équilibre. Puisque le terme V_0 et le terme linéaire s'annulent, la première correction non nulle à l'énergie potentielle est donnée par le terme quadratique. Dans le cadre de l'approximation harmonique, seul ce terme est retenu, et on écrit finalement l'énergie potentielle, V , sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, l, k} \sum_{\beta, l', k'} \phi_{\alpha\beta}(l, k; l', k') u_{\alpha}(l, k) u_{\beta}(l', k'). \quad (\text{B3})$$

A partir des équations (B1) et (B3), l'hamiltonien nucléaire du cristal devient dans l'approximation harmonique :

$$H = \frac{1}{2} \sum_{\alpha, l, k} \frac{p_{\alpha}^2(l, k)}{M_k} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha, l, k} \sum_{\beta, l', k'} \phi_{\alpha\beta}(l, k; l', k') u_{\alpha}(l, k) u_{\beta}(l', k'). \quad (\text{B4})$$

En utilisant les équations de Hamilton,

$$\begin{aligned}\frac{\partial p_\alpha(\mathbf{l}, k)}{\partial t} &= -\frac{\partial H}{\partial u_\alpha(\mathbf{l}, k)} \\ \frac{\partial u_\alpha(\mathbf{l}, k)}{\partial t} &= \frac{\partial H}{\partial p_\alpha(\mathbf{l}, k)},\end{aligned}$$

on arrive finalement aux équations du mouvement :

$$M_k \frac{\partial^2 u_\alpha(\mathbf{l}, k)}{\partial t^2} = - \sum_{\beta, \mathbf{l}', k'} \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, k; \mathbf{l}', k') u_\beta(\mathbf{l}', k'). \quad (\text{B5})$$

La périodicité du réseau suggère de chercher les solutions des équations du mouvement sous la forme d'ondes planes telles que :

$$u_\alpha(\mathbf{l}, k) = \frac{1}{\sqrt{M_k}} u_\alpha(k) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\mathbf{l}) - \omega_m(\mathbf{q})t)}, \quad (\text{B6})$$

où \mathbf{q} est un vecteur d'onde de la première zone de Brillouin, m est l'indice d'un mode de vibration particulier, et $u(k)$ est indépendant de l'indice de maille. En substituant l'expression (B6) dans les équations du mouvement (B5), on obtient :

$$\omega_m^2 u_\alpha(k) = \sum_{k', \beta} D_{\alpha\beta}(k, k'; \mathbf{q}) u_\beta(k'), \quad (\text{B7})$$

où D est la matrice dynamique définie par :

$$D_{\alpha\beta}(k, k'; \mathbf{q}) = \frac{1}{\sqrt{M_k M_{k'}}} \sum_{\mathbf{l}'} \phi_{\alpha\beta}(\mathbf{l}, k; \mathbf{l}', k') e^{i\mathbf{q}[\mathbf{r}(\mathbf{l}') - \mathbf{r}(\mathbf{l})]}. \quad (\text{B8})$$

Dans le cas où nous avons g atomes dans la maille primitive, les équations (B7) représentent pour chaque valeur de \mathbf{q} , un système de $3g$ équations linéaires et homogènes. En outre, D est une matrice carrée hermitique de dimension $3g \times 3g$. L'équation (B7) n'a de solution non triviale que si et seulement si le déterminant séculaire est nul, c'est-à-dire si :

$$\left| D_{\alpha\beta}(k, k'; \mathbf{q}) - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \right| = 0. \quad (\text{B9})$$

Ainsi la condition (B9) conduit à une équation séculaire de degré $3g$ en ω^2 possédant $3g$ racines $\omega_m^2(\mathbf{q})$ où $m = 1, \dots, 3g$.

1.2. Principe de calcul de la matrice dynamique par les méthodes *ab initio*

A l'heure actuelle, il existe deux méthodes pour calculer la matrice dynamique de manière *ab initio*: la méthode linéaire^{2,3} et la méthode directe⁴.

1.2.1. La méthode linéaire

La méthode linéaire est basée sur une théorie de perturbation de l'état fondamental. La matrice dynamique peut être déterminée pour n'importe quel vecteur d'onde de la zone de Brillouin, avec un temps de calcul comparable à celui d'une simple optimisation de géométrie. Seuls les phonons harmoniques sont accessibles avec cette technique. Bien que la méthode linéaire constitue aujourd'hui la méthode la plus performante pour calculer la matrice dynamique, cette méthode est limitée car elle demande d'une part un code de calcul spécialisé, et d'autre part son temps de calcul très important la limite seulement à des cristaux contenant quelques dizaines d'atomes par maille. C'est pour ces dernières raisons que nous n'avons pas retenu la méthode linéaire pour modéliser les propriétés vibrationnelles de l'urédopyrimidinone. Pour le lecteur intéressé par l'implémentation de cette méthode, nous le renvoyons aux références citées ci-dessus.

1.2.2. La méthode directe

Dans le cas de la méthode directe, il existe deux variantes. Dans la première variante, appelée méthode des phonons gelés, la matrice dynamique est construite par différence finie de l'énergie. La seconde variante de la méthode directe utilise plutôt les forces (forces de Hellmann-Feynman) pour construire la matrice dynamique par différence finie, ce qui rend cette variante de la méthode directe plus précise que la méthode des phonons gelés.

L'implémentation de la méthode directe est aujourd'hui bien établie. Le principal avantage de cette méthode est qu'elle ne demande pas de code de calcul spécialisé mais nécessite simplement un code capable de pouvoir calculer l'énergie totale et/ou les forces sur les atomes, ce qui aujourd'hui est une option standard de tout code de DFT qui se respecte. Un autre avantage de la méthode directe est qu'elle peut calculer les constantes de force anharmoniques à n'importe quel ordre. Néanmoins, comme c'est une méthode de type « supermaille », elle demande de considérer des supermailles dont la taille est compatible avec le vecteur \mathbf{q} de la perturbation qu'on veut figer dans le cristal, et elle proscrit également le calcul de la matrice dynamique en un vecteur \mathbf{q} incommensurable avec les vecteurs de la maille unité du cristal.

2. Théorie de la spectroscopie d'absorption infrarouge

2.1. Position du problème

Dans une expérience d'absorption infrarouge, l'énergie absorbée par un matériau d'indice n peut se mesurer par l'intermédiaire du rapport entre l'intensité de l'onde transmise, I , et celle de l'onde incidente, I_0 , selon la loi de Beer-Lambert⁵: $I / I_0 = e^{-\mu x}$, où x est l'épaisseur du matériau et μ est le coefficient d'atténuation linéique (ou coefficient d'absorption) caractéristique du matériau. On montre facilement grâce aux lois de l'électromagnétisme que ce coefficient d'atténuation linéique est proportionnel à la partie imaginaire de la susceptibilité électrique, χ'' , tel que⁶: $\mu = \frac{\Omega}{cn} \chi''$, où c et Ω sont respectivement la célérité de la lumière et la fréquence de l'onde. Par conséquent, le calcul de l'absorption infrarouge est corrélé au calcul de la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique χ'' .

2.2. Calcul de la partie imaginaire du tenseur de susceptibilité électrique^{7,8}

Considérons un système cristallin décrit par un hamiltonien, H_0 , indépendant du temps. Ce système est initialement en équilibre thermodynamique avec un thermostat à la température T . Son opérateur densité, ρ_0 , est alors l'opérateur densité canonique tel que :

$\rho_0 = Z^{-1} e^{-\beta H_0}$, où $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B est la constante de Boltzman, et Z est la fonction de partition du système définie par : $Z = \text{Tr}[\exp(-\beta H_0)]$.

A partir de maintenant, on isole le système en le séparant de son thermostat, et on lui applique adiabatiquement un champ électrique extérieur $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}_0 e^{-i\Omega t + \eta t}$ de fréquence Ω . Le facteur $e^{\eta t}$ est introduit pour contrôler le caractère adiabatique de la perturbation ($\eta \rightarrow 0^+$). Le couplage entre le système et le champ électrique extérieur appliqué est alors décrit par l'hamiltonien, H_E ($H_E = 0$, $t = -\infty$), qui s'écrit dans l'approximation dipolaire : $H = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{E}(t)$, où \mathbf{M} est un opérateur hermitique en représentation de Schrödinger caractérisant le moment dipolaire du système. Le champ électrique $\mathbf{E}(t)$ est ici considéré comme une variable classique (théorie semi-classique). L'hamiltonien, H , du système est alors : $H = H_0 + H_E$.

Sous l'action du champ électrique, le système sort de son état d'équilibre et se polarise. La valeur moyenne de la polarisation, $\langle P_\alpha(t) \rangle$, dans la direction α à l'instant t est alors donnée par :

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = \text{Tr}(\rho P_\alpha) = \frac{1}{V} \text{Tr}(\rho M_\alpha),$$

où V est le volume du système, et l'opérateur densité obéit à l'équation d'évolution :

$$i\hbar \frac{\partial \rho}{\partial t} = [H, \rho].$$

En développant l'opérateur densité en une série du deuxième ordre telle que : $\rho = \rho_0 + \Delta\rho$, et en écrivant $\Delta\rho$ dans la représentation interaction :

$$\Delta\rho^I(t) = e^{i\frac{H_0}{\hbar}t} \Delta\rho e^{-i\frac{H_0}{\hbar}t},$$

On obtient la valeur moyenne de la polarisation qui s'exprime pour un matériau non ferroléctrique comme :

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = -\frac{1}{V} \frac{i}{\hbar} \sum_\beta \int_{-\infty}^t \text{Tr}(e^{-i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} [\rho_0, M_\beta] e^{i\frac{H_0}{\hbar}(t-t')} M_\alpha) E_\beta(t') dt'.$$

Or, comme par définition, nous avons :

$$\langle P_\alpha(t) \rangle = \varepsilon_0 \sum_\beta \int_{-\infty}^t \chi_{\alpha\beta}(t-t') E_\beta(t') dt',$$

on obtient, par identification, l'expression du tenseur de susceptibilité électrique :

$$\chi_{\alpha\beta}(\tau) = \frac{1}{V\varepsilon_0} \frac{i}{\hbar} \langle [M_\alpha(\tau), M_\beta(0)] \rangle \theta(\tau), \quad (\text{B10})$$

où nous avons posé $\tau = t - t'$, \hbar est la constante de Planck réduite, et θ est la fonction 'step' d'Heaviside. La fonction (B10) est appelée fonction de Green retardée du système et elle joue un rôle de tout premier plan dans la théorie de la réponse linéaire.

La forme la plus générale du moment dipolaire, \mathbf{M} , d'un système cristallin est :

$$M_\alpha = \sum_{\beta, l', k'} Z_{\alpha\beta}^*(k) u_\beta(l', k'), \quad (\text{B11})$$

où $Z^*(k)$ et $u_\beta(l', k')$ sont respectivement le tenseur de charges effectives de Born du noyau k et le déplacement dans la direction β du noyau k' dans la maille l' . En substituant l'expression du moment dipolaire (B11) dans (B10), le tenseur de susceptibilité électrique devient :

$$\chi_{\gamma\delta}(\tau) = \frac{1}{V\varepsilon_0} \frac{i}{\hbar} \sum_{\alpha, l, k} \sum_{\beta, l', k'} Z_{\gamma\alpha}^*(k) Z_{\delta\beta}^*(k') \langle [u_\alpha(l, k; \tau), u_\beta(l', k', 0)] \rangle \theta(\tau). \quad (\text{B12})$$

En prenant la transformée de Fourier de (B12) et en utilisant l'équation suivante (pour $\mathbf{q} = \mathbf{0}$)¹ :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega\tau} \theta(\tau) \langle [u_\alpha(l, k; \tau), u_\beta(l', k', 0)] \rangle d\tau = \frac{1}{N} \frac{\hbar}{i} \lim_{\epsilon \rightarrow 0} \sum_m \frac{u_\alpha(k, m) u_\beta^*(k, m)}{(\omega + i\epsilon)^2 - \omega_m^2},$$

ainsi que la distribution de Dirac sous la forme :

$$\delta(x) = \frac{1}{\pi} \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \frac{\varepsilon}{x^2 + \varepsilon^2},$$

On obtient l'équation fondamentale de la spectroscopie infrarouge en fonction des modes propres de vibration⁹:

$$\chi''_{\gamma\delta}(\omega) = \frac{\pi}{V\varepsilon_0} \sum_m \frac{S_{\gamma\delta}(m)}{2\omega_m} [\delta(\omega - \omega_m) - \delta(\omega + \omega_m)],$$

où le tenseur S est la force d'oscillateur du mode m qui est fonction des charges effectives et des déplacements propres tel que :

$$S_{\gamma\delta}(m) = \left[\sum_{\alpha,k} Z_{\gamma\alpha}^* u_{\alpha}(k, m) \right] \left[\sum_{\beta,k'} Z_{\delta\beta}^* u_{\beta}(k', m) \right].$$

Ainsi, nous obtenons un résultat important de la spectroscopie d'absorption infrarouge : un mode m sera actif en infrarouge si et seulement si sa force d'oscillateur S est non nulle.

En ce qui concerne le tenseur de charges effectives, Z^* , il peut être calculé de manière *ab initio* soit dans le cadre de la réponse linéaire¹⁰, soit dans le cadre de la théorie moderne de la polarisation¹¹. Le développement mathématique relatif au calcul de ce tenseur de charges dépasse le cadre théorique de cette thèse. Cependant, le lecteur intéressé par ce développement mathématique pourra consulter les références citées ci-dessus.

Références

- ¹ A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatova, *Theory of lattice dynamics in the harmonic approximation*, Academic Press, New-York (1971).
- ² P. Giannozzi, S. de Gironcoli, P. Pavone, and S. Baroni, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1651.
- ³ S. Baroni, S. de Gironcoli, A. Dal Corso, and P. Giannozzi, *Rev. Mod. Phys.* **73** (2001) 515.
- ⁴ K. Parlinski, Z. Q. Li, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4063.
- ⁵ J.-P. Pérez, *Optique : Fondements et Applications*, Dunod, Paris (2000).
- ⁶ J.-P. Pérez, *Electromagnétisme : Fondements et Applications*, Dunod, Paris (1990).
- ⁷ A. A. Maradudin, and R. F. Wallis, *Phys. Rev.* **123** (1961) 777.
- ⁸ P. Hermet, *Thèse de Doctorat*, Montpellier (2004).
- ⁹ M. Born, and K. Hang, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford (1954).
- ¹⁰ X. Gonze, and C. Lee, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 10355.
- ¹¹ R. D. King-Smith, and D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 1651.

ANNEXE C

Paramètres DFT utilisés pour le calcul de la réponse infrarouge du précurseur dérivé de l'uréidopyrimidinone

Le terme d'échange-corrélation a été traité dans l'approximation de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) qui est une fonctionnelle de type des gradients généralisés (GGA). H ($1s^1$), C ($2s^2, 2p^2$), N ($2s^2, 2p^3$), O ($2s^2, 2p^4$), et Si ($3s^2, 3p^2$) ont été considérés comme des électrons de valence dans la construction des pseudopotentiels. Les interactions entre le coeur et les électrons ont été décrites par des pseudopotentiels à normes conservées de type Troullier-Martins. Les fonctions d'ondes des électrons de valence ont été développées sur une base double-zéta en tenant compte de fonctions de polarisation pour chaque type d'atomes (base DZP). Les rayons de coupure utilisés pour les orbitales *s* et *p* de chacun des atomes constitutifs de l'uréidopyrimidinone sont rassemblés dans le tableau C-I. Les calculs ont été réalisés dans l'espace réel en utilisant une grille correspondant à une énergie de coupure par rapport aux ondes planes de 300 Ry. L'optimisation de géométrie a été réalisée sur une molécule isolée et sur des clusters de deux molécules en utilisant un algorithme de type gradient conjugué jusqu'à obtenir des forces atomiques résiduelles inférieures à 0.01 eV/Å.

La matrice dynamique a été calculée dans l'approximation harmonique par différence finie à partir de la connaissance des forces de Hellmann-Feynman (HF) et en utilisant un déplacement de 0.03 Å (méthode directe). Les forces de HF ont été calculées en faisant une moyenne sur des déplacements positifs et négatifs afin de minimiser les effets anharmoniques liés au calcul de ces forces. Les modes normaux de phonons ont été ensuite calculés par diagonalisation directe de la matrice dynamique. Les tenseurs de charges effectives de Born ont été calculés par la théorie moderne de la polarisation comme formulée par R. D. King-Smith et D. Vanderbilt. Finalement, ayant calculé toutes les quantités pertinentes nécessaire au calcul du spectre infrarouge, ce dernier a été calculé à partir de l'équation BX de l'annexe B.

		ζ_1	ζ_2
H	<i>s</i>	6.047	3.445
C	<i>s</i>	4.994	3.067
	<i>p</i>	6.254	3.144
N	<i>s</i>	4.389	2.596
	<i>p</i>	5.496	2.629
O	<i>s</i>	3.937	2.243
	<i>p</i>	4.931	2.243
Si	<i>s</i>	6.116	4.1
	<i>p</i>	7.853	4.704

Tableau C-I : Rayons de coupure utilisés (en unités atomiques) des orbitales *s* et *p* de chaque type d'atomes constitutifs de l'uréïdopyrimidinone.

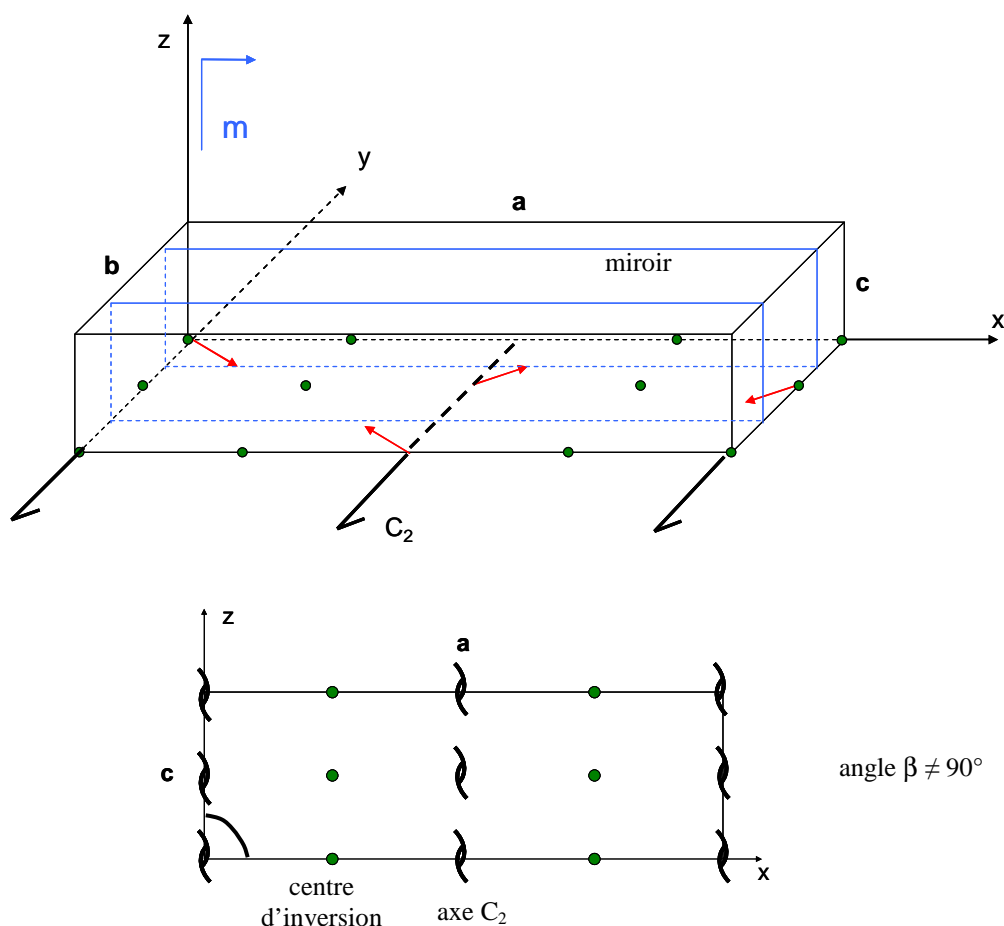
ANNEXE D

Positions des monomères dans la maille pour les deux orientations du groupe d'espace n°14

Dans les représentations ci-dessous, la flèche à l'origine de la maille (**a**, **b**, **c**) schématise un monomère. Les éléments de symétrie du groupe (miroir, axe d'ordre 2, inversion) nous permettent de retrouver la position des trois autres monomères présents dans la maille.

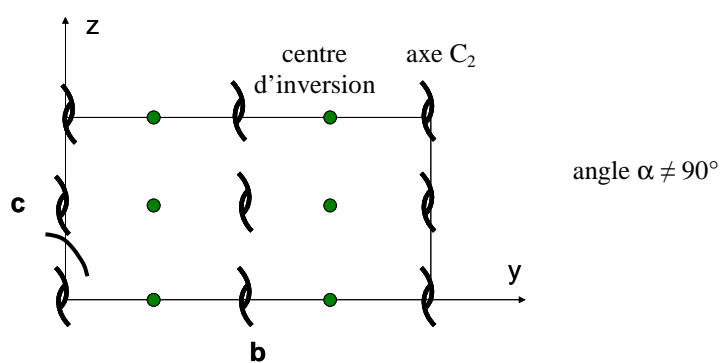
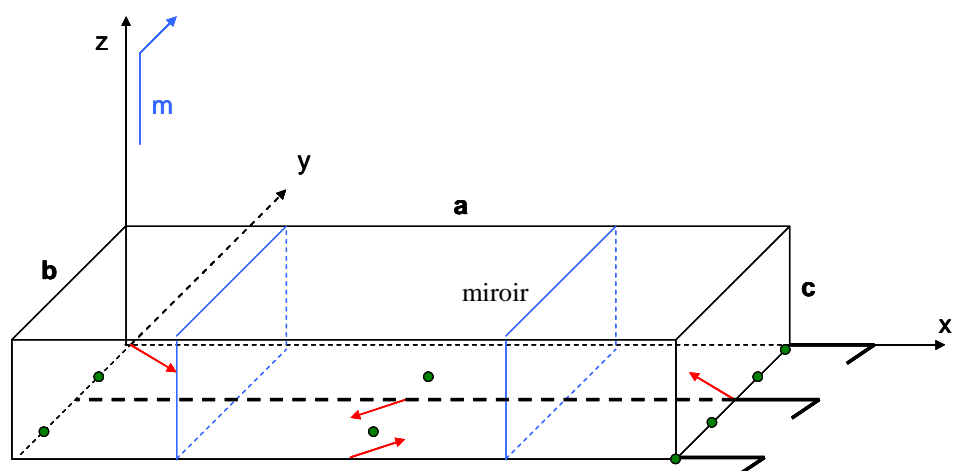
Les deux orientations du groupe d'espace n°14 présentées ci-dessous conviennent pour notre composé. En effet les règles de sélection mesurées sont bien satisfaites dans les deux cas ($h00$ $h = 2n$ et $0k0$ $k = 2n$), mais l'orientation des éléments de symétrie induit des positions différentes pour les quatre monomères de la maille. Les deux « groupes » sont donc à prendre en compte pour la suite des calculs menés.

Orientation P 1 2₁/a 1



On en déduit pour cette orientation du groupe les règles de sélection suivantes : $h0l$ $h = 2n$ et $0k0$ $k = 2n$.

Orientation $P 2_1/b 1 1$



On en déduit pour cette orientation du groupe les règles de sélection suivantes : $h00$ $h = 2n$ et $0kl$ $k = 2n$.

ANNEXE E

Principe du spectromètre à transformée de Fourier

Le principe de fonctionnement du spectromètre à transformée de Fourier est basé sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson. Ce dernier (figure 1) est constitué de deux miroirs plans perpendiculaires dont l'un est fixe (M1) et l'autre est mobile (M2). Une lame semi-réfléchissante, la séparatrice, inclinée à 45° par rapport à la direction de propagation du rayonnement incident est placée au centre du montage. Lorsqu'un faisceau infrarouge arrive sur le dispositif à partir d'une source ponctuelle S , la séparatrice dédouble le faisceau incident en un faisceau transmis d'intensité I_t et un faisceau réfléchi d'intensité I_r . Ces deux faisceaux sont réfléchis par les miroirs. À leur retour sur la séparatrice, chacun d'eux est à nouveau dédoublé en un faisceau transmis et un faisceau réfléchi. Les amplitudes des faisceaux émergents sont égales et ils peuvent interférer à la sortie de l'instrument. Si les deux miroirs sont à égale distance de la séparatrice, les chemins optiques suivis par les deux faisceaux sont identiques et ils émergent en phase. Si, par contre, le miroir mobile est translaté de x , le chemin optique du premier trajet augmente de $2x$ et les faisceaux sont plus ou moins déphasés. Le faisceau recombinaison est ensuite focalisé sur l'échantillon à analyser puis récupéré au niveau du détecteur.

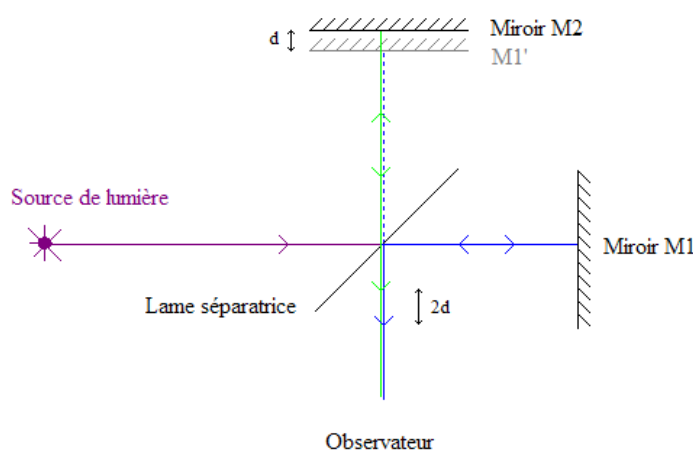


Figure 1 : schéma d'un interféromètre de Michelson.

Un spectre en fréquence est obtenu après transformée de Fourier de l'interférogramme de ces deux faisceaux déphasés. Le premier faisceau qui passe par le miroir mobile parcourt une distance l entre la source et le détecteur. Le deuxième réfléchi par le miroir mobile parcourt une distance $l + 2x$. Pour une source monochromatique de fréquence, l'expression des champs électriques $E_1(\omega)$ et $E_2(\omega)$ respectivement associés aux deux faisceaux est la suivante :

$$E_1(\omega) = A_1(\omega).A_{s1}(\omega).\exp i(\omega.t - k.l) \quad (1)$$

$$E_2(\omega) = A_2(\omega).A_{s2}(\omega).\exp i[\omega.t - k.(l + 2x)] \quad (2)$$

$A_1(\omega)$ dépend des conditions expérimentales de l'interféromètre (intensité de la source pour la fréquence ω , résolution, pertes par transmission de la lame semi-transparente,...), $A_{s1}(\omega)$ et $A_{s2}(\omega)$ dépendent des propriétés optiques de l'échantillon. Pour des mesures en absorption et pour le faisceau de référence : $A_{s1}(\omega) = A_{s2}(\omega) = A_s(\omega)$. Comme $k = \frac{\omega}{c}$, l'intensité à l'entrée du détecteur s'écrit dans ce cas :

$$I(x, \omega) = \frac{1}{2} |E_1 + E_2|^2 = S(\omega) \left[1 + \cos\left(\frac{\omega}{c}.2x\right) \right] \quad (3)$$

où $S(\omega) = |A_1(\omega)|^2 |A_s(\omega)|^2$ est l'intensité spectrale pour la fréquence ω . Pour une source polychromatique émettant de la lumière entre les fréquences $\omega = 0$ et $\omega = \infty$, on obtient l'interférogramme $I(x)$ tel que :

$$I(x) = \int_0^\infty S(\omega) \left[1 + \cos\left(\frac{\omega}{c}.x\right) \right] d\omega = \frac{1}{2} I(0) + \int_0^\infty S(\omega) \cos\left(\frac{\omega}{c}.2x\right) d\omega \quad (4)$$

où $I(0)$ est l'intensité pour une différence de chemin optique égale à zéro. En appliquant la relation classique de l'intégrale de Fourier et si l'on a un interférogramme symétrique [$I(-x) = I(x)$], on obtient le spectre en fréquence :

$$S(\omega) = \frac{4}{c} \int_0^\infty \left[I(x) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cos\left(\frac{\omega}{c}.2x\right) dx \quad (5)$$

Les mesures d'intensité $I(x)$ sont faites à des intervalles réguliers Δx entre $x = 0$ et $x = D$, où D est la différence de chemin optique maximale entre les deux faisceaux (elle est égale à deux fois le déplacement total du miroir mobile). On a donc $x = h \cdot \Delta x$, avec $h = 0, 1, 2, \dots, D/\Delta x$.

L'intégrale (5) peut alors être remplacée par la sommation suivante :

$$S(\omega) = \frac{4}{c} \sum_{x=0}^D \left[I(x) - \frac{1}{2} I(0) \right] \cdot \cos\left(\frac{\omega}{c} \cdot 2x\right) \cdot \Delta x \quad (6)$$

En mesurant le spectre en fréquence pour le faisceau de référence $S_0(\omega)$ et le spectre avec l'échantillon $S_A(\omega)$ on obtient le facteur d'absorption : $A(\omega) = S_A(\omega) / S_0(\omega)$.

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse porte sur la compréhension des mécanismes d'auto-assemblage de silices hybrides organiques-inorganiques obtenues par voie sol-gel.

Les précurseurs moléculaires utilisés sont constitués d'une sous-structure inorganique présentant des groupements triéthoxysilanes et d'une sous-structure organique qui confère au matériau des propriétés d'auto-association. Deux précurseurs sont envisagés dans ce travail. Le premier possède une partie organique constituée d'un phénylène séparant deux groupements urées qui lui permettent de s'auto-organiser par liaisons H au cours de la synthèse du matériau en solution. Le second est un dérivé monosilylé de l'uréidopyrimidinone qui s'auto-organise en dimères en solution hypothéquant sa capacité à interagir par liaisons H intermoléculaires au cours de la synthèse. Une étude fondamentale de la dynamique vibrationnelle infrarouge des deux précurseurs qui compare des données expérimentales dans l'infrarouge moyen et lointain et des calculs *ab initio* est présentée. L'influence de la liaison hydrogène sur la dynamique vibrationnelle est étudiée en détail. Ces résultats sont ensuite utilisés pour suivre la compétition d'interactions covalentes et non covalentes pendant les processus d'auto-assemblage. Une étude expérimentale multi-échelle *in situ* de la cinétique d'auto-organisation des deux précurseurs qui couple la microscopie optique, la diffusion de lumière et la spectroscopie infrarouge est réalisée. Nous proposons un modèle de structuration en solution dominé par des barrières d'activation contrôlées par les liaisons H. La structure du matériau hybride à base d'uréidopyrimidinone en phase solide est résolue à partir d'une étude structurale basée sur la diffraction des rayons X. L'étude en pression des matériaux obtenus par étuvage et lyophilisation montre que l'organisation locale (liaisons H, taux de polycondensation) et mésoscopique sont largement conditionnées par cette étape.

STRUCTURING OF SELF-ASSEMBLED HYBRID SILICAS : MECHANISTIC STUDIES

ABSTRACT

This PhD work concerns the understanding of the self-assembling mechanisms of organic-inorganic hybrid silicas obtained via sol-gel route.

The molecular precursors consist of an inorganic substructure with triethoxysilyl groups associated to an organic substructure which provides the self-organization properties. Two precursors are studied in this work. The first one has a phenyl group as organic substructure between two urea groups which favour the self-assembly via intermolecular H-bonds during the synthesis of the material in solution. The second one is a monosilylated ureidopyrimidinone derivative that initially self-assembles in dimers in solution precluding its capacity to interact by intermolecular H-bonds during the sol-gel synthesis. A fundamental study of mid and far infrared vibrational dynamic together with *ab initio* calculations of the two precursors are carried out. The influence of H-bond on infrared vibrational dynamic is studied. These results are then used to monitor the competition between covalent and non covalent interactions during the self-organization process. An *in situ* experimental study which combines optical microscopy, light scattering and infrared spectroscopy gives a better insight into the self-assembling kinetics of the two precursors. We propose a structuring model in solution dominated by activation barriers governed by H-bonds. The structure of the hybrid material in solid phase is determined from a structural study based on X-Ray diffraction. The investigation under pressure of the hybrid materials obtained after heating and freeze-drying shows that both the short order arrangement (H-bonds, polycondensation rate) and the mesoscopic structure strongly depend on this step.

MOTS-CLÉS : Procédé sol-gel, hydrolyse-condensation, silices hybrides organiques-inorganiques, assemblage supramoléculaire, auto-assemblages, liaisons hydrogènes, diffusion de lumière, microscopie optique spectroscopie infrarouge.

ANNÉE : 2009

AUTEUR : Gaëlle CREFF

Université Montpellier II, Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux, Place Eugène Bataillon, 34 095 MONTPELLIER CEDEX 5.