



	Experiment title: Etude par diffusion X aux grands angles de l'évolution de la structure de l'eau en conditions sub- et supercritiques	Experiment number: 02-01-704
Beamline:	Date of experiment: from: 06/04/2006 to: 17/04/2006	Date of report: 10-09-2006
Shifts:	Local contact(s): Cyrille Rochas	<i>Received at ESRF:</i>
Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists): Cécile DA SILVA* , Laboratoire de Cristallographie Jean-Louis HAZEMANN* , Laboratoire de Cristallographie Eric LAHERA , Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique Olivier PROUX* , Laboratoire de Géophysique Interne et Tectonophysique		

Contexte scientifique

Le but de ce projet était de réaliser des expériences de diffusion X aux grands angles (WAXS) sur deux solvants modèles de polarité différentes, l'eau et le méthanol, des conditions ambiantes aux conditions supercritiques. En effet, dans des conditions de température et de pressions élevées, *i.e.* proches des valeurs du point critique (P_c), les propriétés de transport et de solvation des liquides évoluent radicalement. Etant donnée l'importance de ces modifications pour la compréhension des processus caractéristiques des sciences de la vie et de la terre ainsi que pour le développement des procédés de traitements de déchets, il est indispensable de comprendre les modifications structurales engendrées. Ces modifications se manifestent à plusieurs échelles, au niveau macroscopique (densité, compressibilité), mésoscopique (formation de clusters) et moléculaire (ordre local entre molécule).

Résultats antérieurs :

Les travaux effectués par notre équipe depuis quelques années nous ont déjà permis de progresser dans notre connaissance de l'eau seule. Récemment, une expérience de Diffusion Inélastique Raman non-résonant nous a permis d'acquérir le seuil K de l'O de l'eau pure au voisinage du P_c (Wernet P. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **123** (2005) 154503). L'analyse qualitative des résultats montre que la structure locale de l'O est largement modifiée au voisinage du P_c par rapport aux conditions ambiantes ; la structure de l'eau peut être alors décrite par des clusters "hautes densité" de structure locale différente de celle de l'eau aux conditions ambiantes et séparés par des zones de très basse densité. Ces inhomogénéités locales de densité (LDI) ont également été caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). La confrontation de l'ensemble de ces résultats permet de mettre en avant une évolution non-continue de la structure de l'eau entre l'ambiante et les conditions supercritiques, dans laquelle les liaisons hydrogène (liaisons entre l'O d'une molécule et l'H d'une autre) persistent.

Nous avons montré que des expériences de WAXS réalisée sur D2AM sur du CO_2 supercritique permettait de suivre par ce biais l'évolution des distances O-O entre molécules (Putaux J.L. *et al.*, Rap. d'Exp. CRG-D2AM 02-01-670 (2005)) et souhaité appliquer cette approche à l'étude de l'eau et le méthanol.

Contexte expérimental :

Dans le temps qu'il nous avait été attribué, nous avons privilégié, l'étude de l'eau seule et reporté l'étude du méthanol. L'intérêt de travailler à haute énergie (25 KeV) et avec une caméra 2D relativement grande nous a permis de suivre quantitativement la montée aux petits angles caractéristiques de l'augmentation des fluctuations de densité et d'enregistrer les premières corrélations de paires O-O. Ce large domaine en q nous a permis de nous affranchir des incertitudes des mesures de transmissions liées à la monocristallinité de l'environnement échantillon. Il nous a ainsi été possible de décrire l'approche de l'isochore critique avec une grande précision (au degré près).

Dans ces conditions expérimentales, la position des pics de diffraction correspondants aux distances intermoléculaires O-O de l'eau ($3/3.2 \text{ \AA}$) ont été enregistrées.

Résultats préliminaires :

Les courbes expérimentales de diffusion X de l'eau des conditions ambiantes aux conditions supercritiques présentées sur la figure 1 permettent qualitativement d'observer avec l'augmentation de la température:

- l'augmentation de l'intensité diffusée pour les basses valeurs de q , caractéristique de l'augmentation des fluctuations de densité (mesures SAXS, Testemale D. *et al.*, *J. Chem. Phys.* **122** (2005) 194505)
- le décalage progressive du pic de diffraction principal, centré vers $1,15 \text{ \AA}^{-1}$ à 25°C , vers $1,09 \text{ \AA}^{-1}$ à 391°C
- la présence d'un épaulement à gauche du pic principal

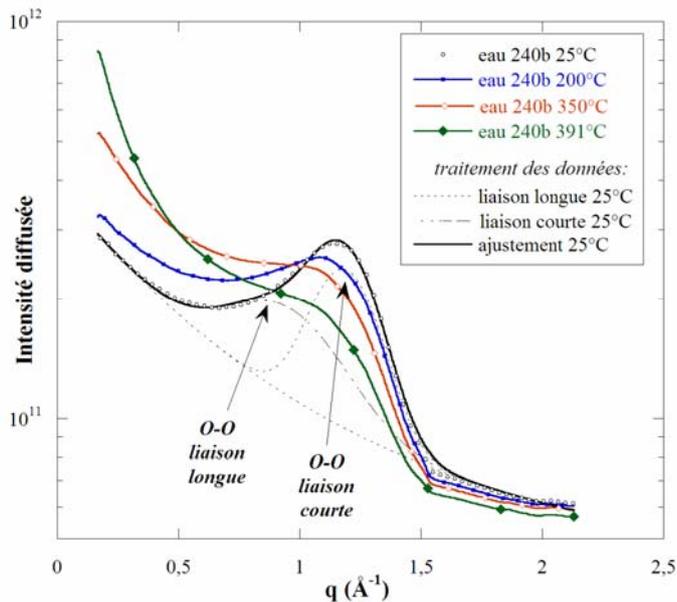


Figure 1 : évolution de la diffusion X de l'eau sur une isobare de 240 bars et pour des températures des conditions ambiantes à 391°C . Ce diagramme montre clairement la sensibilité des petits angles aux fluctuations de densité du milieu, nous permettant à l'échelle du degré de s'approcher de l'isochore critique.

L'information contenue dans les pics de diffusion a été soustraite du diagramme de diffusion par extraction d'un fond, simulé en termes de fluctuation de densité aux petits angles (en q^2) et en formalisme de Porot à grand q (en q^4). Le pic ainsi extrait a été ajusté à l'aide de deux gaussiennes. A partir de ces données expérimentales il a ainsi été possible de déterminer deux paramètres importants : les distances O-O et la quantité de liaisons hydrogène présente dans le fluide.

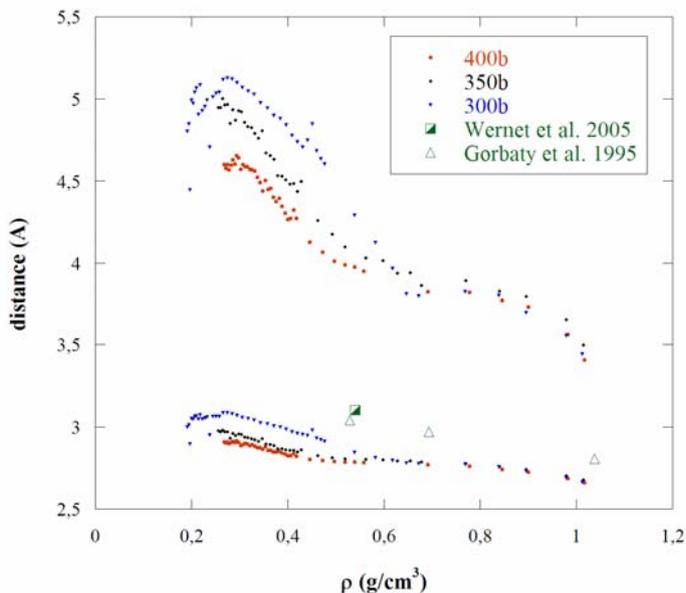


Figure 2 : évolution des deux distances O-O de l'eau pour différents isobars. Pour une meilleure comparaison, les courbes sont tracées en fonction de la densité du milieu.

L'évolution des distances O-O depuis les conditions ambiantes jusqu'au conditions supercritiques ($\rho \sim 0.3 \text{ g/cm}^3$) est représentée figure 2, et comparée à des valeurs de la littérature pour des conditions similaires. Les deux distances augmentent lorsque la densité diminue, quasi-linéairement pour la distance courte, de manière beaucoup plus brusque au voisinage du domaine supercritique pour la longue. En conditions supercritiques les deux types de distances O-O sont de l'ordre de 3 \AA et de 4.5 \AA .

Gorbaty et Kalinichev (*J. Phys. Chem.* **99** (1995) 5336-5340) montrent très bien que l'une des distances correspond à des molécules d'eau engagées dans des liaisons hydrogène (liaison courte) et l'autres à des molécules d'eau ne présentant que des interactions de type Van der Waals (liaison longue). Ainsi, en calculant le rapport de l'aire de ces deux pics simulés chacun par une gaussienne, il est possible de déterminer la fraction de molécule d'eau présentant des liaisons hydrogène.

A partir de nos données expérimentales nous avons calculé cette fraction et l'avons comparée à celle disponible dans la littérature pour des domaines de température et/ou pression équivalents aux nôtres (figure 3). Nous montrons très clairement une anomalie dans le domaine des fluctuations de densité. Le nombre de liaisons hydrogène augmente brutalement et s'écarte d'une décroissance quasiment linéaire avec la température. Cependant notre domaine ne couvre pas celui des basses densités de type gaz. On cherchait en effet à bien décrire le maximum des fluctuations de densité. Ce manque de donnée ne permet pas de conclure sur l'étendue de ce domaine présentant un nombre de liaisons hydrogène « anormal » et de constater ou non si cette courbe rattrape ensuite la décroissance linéaire avec la température. En perspective, nous envisageons de décrire complètement le domaine de basse densité pour l'eau et d'effectuer le même domaine d'acquisition pour le méthanol, système présentant moins de liaisons hydrogène que l'eau.

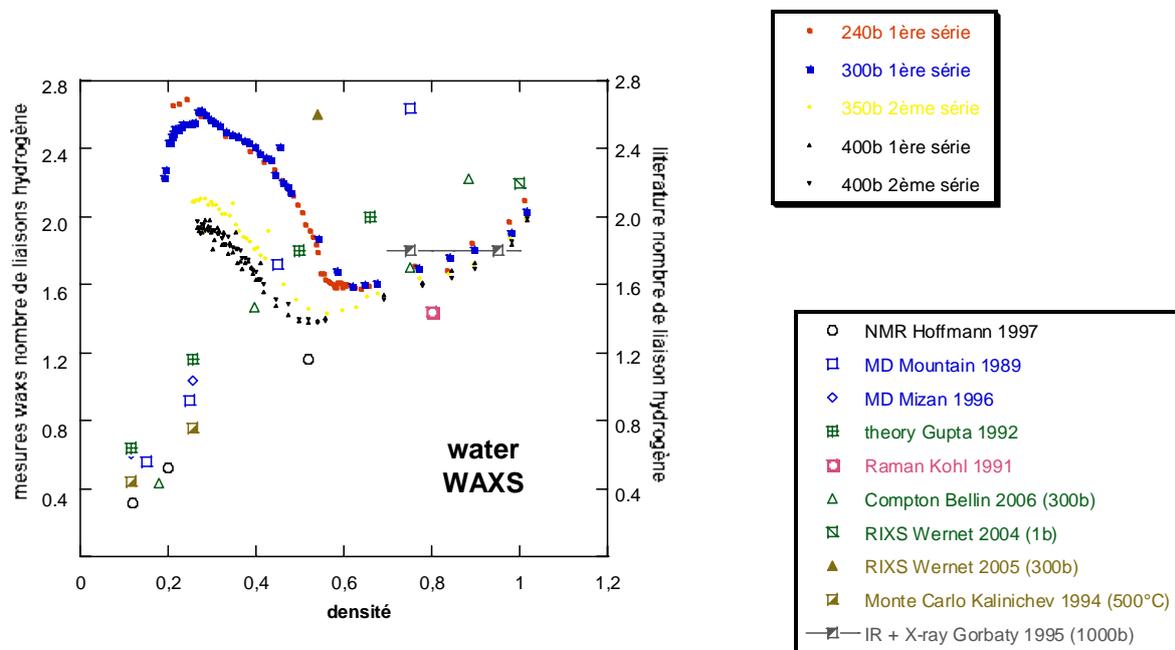


Figure 3 : fraction de molécule d'eau engagée dans une liaison hydrogène

Communications

Ces études de l'eau en conditions supercritiques par diffusion X aux petits et aux grands angles, ont fait l'objet de trois présentations orales :

Da Silva C., Proux O., Testemale D. and Hazemann J.-L., "Local structures in supercritical solutions: an in situ investigation by X-ray synchrotron radiation", *5th Synchrotron Radiation in Materials Science (SRMS5)*, Chicago (30 Juillet – 2 Août 2006) (**Conférence invitée**)

Hazemann J.-L., "Local structures in supercritical solutions: an in situ investigation by X ray radiation", Journées Société Espagnole de Minéralogie (SEM) et Société Française de Minéralogie et Cristallographie (SFMC), *1er meeting Hydrothermalisme, solutions aqueuses et minéralogie*, Biarritz (3 et 4 novembre 2005) (**Conférence invitée**)

Hazemann J.-L., "Local structures in supercritical solutions: an in situ investigation by X ray radiation", *EMLG/JMLG Annual Meeting 2005* (European/Japanese Molecular Liquids Group, Prague (4-8 septembre 2005) (**Conférence plénière**)