



UNIVERSITÉ D'ORLÉANS



ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES
CENTRE DE RECHERCHE SUR LA MATIERE DIVISEE

THÈSE présentée par :

Bachir AOUN

soutenue le : **14 Decembre 2010**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline : **Physique**

Liquides ioniques : structure et dynamique

THÈSE dirigée par :

Marie-Louise SABOUNGI

Professeur, CRMD - CNRS

RAPPORTEURS :

Michel ARMAND

Directeur de Recherche CNRS, LRCS
UMR6007 - CNRS

Alessandro TRIOLO

Professeur, Istituto di Struttura della Materia
del C.N.R., Rome (Italie)

JURY :

Francisco Javier BERMEJO

Professeur, Universidad del Pais Vasco
(VPV) Bilbao (Espagne)

Miguel Angel GONZALEZ

Docteur, ILL, Co-encadrant

Louis HENNET

Ingenieur Docteur, CEMHTI - CNRS

Gerald LELONG

Docteur, Université Paris 6 - IMPMC

Margarita RUSSINA

Docteur, HZB

Bachir AOUN

Liquides ioniques : structure et dynamique

Résumé :

Les Liquides Ioniques [LI] à température ambiante forment une nouvelle classe de matériaux, prometteurs dans des applications diverses. Les avantages que les LI soulèvent par rapport aux autres liquides moléculaires ou sels fondus résident dans la facilité à changer leurs propriétés intrinsèques en jouant sur la nature chimique de la combinaison [cation-anion]. Cependant, on n'est pas encore près à prédire les propriétés d'un LI en connaissant uniquement sa composition chimique. Par conséquent, nous avons fait des expériences de diffraction de rayons-x et de neutrons, complétées par une série de simulations de dynamiques moléculaires sur une famille de LI à bases de cations d'alkyl-methylimidazolium et d'anion Bromure. Ainsi, en changeant la longueur de la chaîne alkyl, nous avons comparé la structure et la dynamique de trois LI de chaînes ethyl, butyl et hexyl. La comparaison des résultats structuraux obtenus par la simulation avec ceux des rayons-x donnèrent complète satisfaction.

Des résultats intéressants ont été obtenus, spécialement ceux issus de la comparaison de la structure et la dynamique du LI 1-ethyl-3-methylimidazolium Bromide en phase cristalline et liquide. Par ailleurs, l'hétérogénéité en phase volumique a pu être quantifiée ce qui a permis de déterminer que la ségrégation augmente avec la longueur de la chaîne alkyl cationique.

Mots clés : Liquides Ioniques à température ambiante(RTILS), 1-Alkyl-3-methylimidazolium, QENS.

Room temperature ionic liquids : structure and dynamics

Summary :

Room temperature ionic liquids constitute a class of materials with many promising applications in very diverse fields. Their potentiality stems from the fact that their properties are very different from those of typical molecular solvents and furthermore they can be tailored by modifying the combination of ions forming the liquid. However it is not yet possible to predict which species will produce a particular set of properties. Therefore we have done a systematic computer simulation study on a series of three room temperature ionic liquids based on the alkyl-methylimidazolium cation combined with the bromide anion. The length of the alkyl chain of the cation and the anions has been increased progressively, going from ethyl to butyl and hexyl, in order to explore the structural and dynamical changes brought about by such change. Simulation results are also compared satisfactorily to high-energy x-ray diffraction and quasi elastic neutron scattering data obtained by us.

Our results show that the structure of liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium Bromide presents large similarities with the crystal one. This resemblance appears also when the local dynamics of the ethyl chain is investigated using neutron spectroscopy. Moreover we have quantified the heterogeneity found in the bulk state, finding that segregation is favored by the length of the cation's alkyl chain.

Keywords : Room Temperature Ionic Liquids (RTILS), 1-Alkyl-3-methylimidazolium, QENS.



Institut Laue-Langevin
BP 156
6, rue Jules Horowitz
38042 Grenoble Cedex 9 France



Remerciements

J'adresse tout d'abord mes plus vifs remerciements à ma directrice de thèse, le Professeur Marie-Louise Saboungi, Directrice du Centre de Recherche sur la Matière Divisée (CRMD). Madame Saboungi a fait preuve d'une grande disponibilité envers moi et elle a été une source constante de conseils et de réflexions m'inculquant l'envie de travailler. Je souhaiterais également associer à ces remerciements mon encadrant à l'Institut Laue Langevin (ILL), le Docteur Miguel-Angel González. Je lui suis très reconnaissant de sa contribution au développement de ce projet et de m'avoir fait profiter de ses connaissances et de sa grande expérience en neutronique comme en simulation numérique et en physique moléculaire. Je tiens tout particulièrement à remercier le Professeur David Price pour ses conseils "en or", pour son aide inépuisable, et pour avoir aidé minutieusement à l'analyse et à la rédaction des publications scientifiques.

J'aimerais aussi remercier très chaleureusement les membres de mon jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail. Le Dr. Michel Armand directeur de recherche du CNRS, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Amiens, le Pr. Alesandro Triolo de l'Istituto di Struttura della Materia del C.N.R., Rome (Italie), le Pr. Francisco Javier Bermejo de l'Universidad del Pais Vasco (UPV) Bilbao (Espagne), le Dr. Louis Hennet du laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, Orléans, le Dr Gérald Lelong de l'Institut de Minéralogie et de Physique des Milieux Condensés, Paris VI et le Dr Margarita Russina du Helmholtz Zentrum Berlin, (Allemagne). Je suis très flatté que le Dr. Feri Mezei du Los Alamos National Laboratory (Etats-Unis) ait pu venir assister à la soutenance de ma thèse à Orléans malgré toutes ses obligations internationales : je lui en suis très obligé.

Je remercie particulièrement le Pr. Andrew Harrison, Directeur de l'ILL pour m'avoir accueilli à l'ILL et aussi pour m'avoir encouragé à sortir de Grenoble : sans lui je n'aurais pas pu accéder au synchrotron SPring 8 au Japon et y effectuer 20 jours d'expériences.

Je suis reconnaissant envers toutes les personnes qui m'ont soutenu et encouragé pendant ces trois longues années de labeur : le Dr Jean-François Wax de l'université de Metz, M. Didier Richard de l'ILL pour son aide dans le traitement des données et ses conseils dans le cadre du développement du logiciel "biblMD" et le Dr. Gérald Lelong pour le soutien et les conseils qu'il m'a prodigués surtout à la fin de ma thèse.

Les travaux exposés dans ce mémoire de thèse ont été réalisés entre octobre 2007 et décembre 2010 au sein du group Calcul Scientifique (CS) de l'ILL. Je remercie le Dr. Marc Johnson, responsable du groupe CS, pour m'avoir accueilli chaleureusement dans ses locaux et pour m'avoir soutenu et encouragé tout le long de mes années de thèse. Je souhaite aussi exprimer ma reconnaissance envers tous mes collègues à l'ILL, en particulier Mme Anne-Claire Dupuis pour sa disponibilité administrative.

Je remercie également toutes les personnes avec lesquelles j'ai travaillé sur les grands instruments cités dans ce mémoire. Je pense notamment au Dr Olivier Jacques responsable de l'instrument à temps de vol IN5 à l'ILL, au Dr Margarita Russina également responsable de l'instrument à temps de vol NEAT au BENSIC, et au Dr Shinji Kohara responsable du diffractomètre à deux axes BL04B2 à SPring 8 au Japon.

Je tiens également à remercier le personnel de mon laboratoire d'accueil le CRMD et le corps des doctorants (Julie, Abdellah, Ludovic,...). Mme Nicole Nourry qui m'a assisté incessamment dans mes nombreuses démarches administratives universitaires, Mlle Jennifer Jubin toujours souriante et M. Jean-Michel Monfroy m'ont aidé à ne pas me sentir comme le Grenoblois débarquant à Orléans.

Je termine en remerciant ma famille au Liban et en France, mes parents, mon frère, ma sœur et leurs adorables petites familles pour être toujours présents et pour m'avoir accordé une confiance sans limite. Enfin, j'ai une pensée particulière pour l'ensemble de ceux qui me sont proches qui m'ont permis de surmonter les nombreuses périodes de doutes par les encouragements permanents.

Sommaire

Remerciements	5
Introduction	19
1 Etat de l'art des Liquides Ioniques	21
1.1 Définition des Liquides Ioniques	23
1.2 Historique des Liquides Ioniques	24
1.3 Propriétés uniques des Liquides Ioniques	25
1.4 Applications	28
1.5 Synthèse et préparation	29
1.6 Structure et dynamique	29
1.6.1 Structure des Liquides Ioniques	30
1.6.2 Dynamique des Liquides Ioniques	32
1.7 Conclusion générale du chapitre 1	36
2 Techniques	43
2.1 Diffusion des neutrons	45
2.1.1 Les propriétés des neutrons	45
2.1.2 Les sections efficaces de diffusion	46
2.1.3 Théorie de la diffusion des neutrons	49
2.1.4 Le facteur de structure élastique incohérent	53
2.1.5 Traitement des données d'une expérience de diffusion neutronique	55
2.1.6 Instrumentation	56
2.2 Les rayons-X	57

2.2.1	La diffraction des rayons-X	58
2.2.2	Traitement des données	62
2.2.3	Instrumentation	63
2.3	Calorimétrie	64
2.3.1	Description de l'expérience	64
2.3.2	Instrumentation	66
2.4	Simulations	67
2.4.1	Champs de forces	69
2.4.2	Equations du mouvement	71
2.4.3	Ensembles statistiques	72
3	Structure du bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	77
3.1	Résumé	79
3.2	Introduction	81
3.3	Experimental Details	83
3.4	Simulation Details	84
3.5	Results and Discussion	86
3.6	Conclusions	94
	Supporting simulation materials	99
4	Dynamique du bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium	107
4.1	Résumé	109
4.2	Introduction	112
4.3	Experiment and results	113
	Supporting Information	124
	Materials and methods	124
5	Hétérogénéités à l'échelle nanoscopique dans les bromures de 1-alkyl-3-méthylimidazolium	129
5.1	Résumé	131
5.2	Introduction	134

SOMMAIRE

5.3	Experimental Details	135
5.4	Simulation Details	137
5.5	Results	138
5.6	Discussion	141
5.7	Conclusions	147
	Conclusions Générales	153

Liste des figures

1.1	Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.	24
1.2	Nombre de publications par an portant sur les liquides ioniques.	26
1.3	Tracé de la densité en fonction de la température [35, 36].	28
1.4	Représentation schématique de la fonction de distribution radiale des liquides ioniques en général [63]. Entre paires d'ions de charges différentes (ligne pleine). Entre paires d'ions de même types de charges (En pointillés).	31
1.5	Intensité de diffraction de rayons-X pour une série de LI $[C_n\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$ ($n=3, 4, 6, 8, 10$) sur-refroidie à 25°C [16]. Dans l'inset est calculée ($L(A) = 2\pi/Q_{\text{MAX}}$) la taille de l'inhomogénéité, avec Q_{MAX} la position du pic d'interférence en fonction de n ; les cercles rouges sont les données du LI $[C_n\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$ pour $n > 4$ et les carrés verts sont les données du LI $[C_n\text{mim}]^+[\text{BF}_4]^-$ pour $n=6$ et 8.	33
1.6	a) Intensité du LI $[C_n\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ($2 < n < 10$) mesuré en rayons-X. b) Zoom sur la région des petits Q , avec la position des pics fittés avec une fonction gaussienne [76].	34
1.7	a) Tracé de DSC du LI $[C_2\text{mim}]^+[\text{Br}]^-$ [91]. L'échantillon est refroidi à une vitesse de 2mk/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360 K (tracé en gras). b) Tracé de DSC du LI $[C_4\text{mim}]^+[\text{Br}]^-$. L'échantillon est refroidi à une vitesse de 1mk/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360K (tracé en gras).	35

2.1	Représentation schématique d'une expérience de diffusion	49
2.2	Données mesurées sur NEAT. a) Cellule vide. b) Données du Vanadium c) Bromure de 1-ethyl-3-methylimidazolium à 390K sans corrections. d) Bromure de 1-ethyl-3-methylimidazolium à 390K après correction.	56
2.3	Représentation schématique d'un spectromètre de temps de vol	58
2.4	Schéma typique de diffraction des rayons X.	59
2.5	Une vue schématique du diffractomètre à deux axes BL04B2 à SPring8 au Japon [23]. (a) Vue de coté, (b) Vue de dessus : A, Collimateur ; B, fente ; C, bras 2θ ; D, bras secondaire 2θ ; E, theta stage ; F, Chambre sous vide ; G, absorbeur des neutrons du faisceau direct ; H, Chambre d'ionisation ; I, Détecteur ; J, table	63
2.6	a) Schéma du porte échantillon de notre instrument la DSC 131 b) une photo de la DSC 131	65
2.7	Des mesures de DSC à vitesse de chauffage constante de 5k/min. La cha- leur spécifique de chaque échantillon est calculée à partir du déplacement fugace du niveau de la référence au début de l'expérience. a)1-Ethyl-3- methylimidazolium Bromide [Emim] ⁺ [Br] ⁻ . b)1-Buty-3-methylimidazolium Bromide [Bmim] ⁺ [Br] ⁻ . c)1-Hexyl-3-methylimidazolium Bromide [Hmim] ⁺ [Br] ⁻	66
2.8	Transition de phase du BmimBr mesurée sur l'instrument DSC131	67
2.9	Comparaison schématique des simulations : (HD) Hydrodynamique des fluides. (BD) Dynamique Brownien. (MD) Dynamique Moléculaire. (QS) Mécanique Quantique	68
3.1	Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation.	85
3.2	X-ray weighted average structure factors obtained from the HEXRD ex- periment and MD simulations. The simulated intra- and intermolecular contributions are also shown.	87

3.3	X-ray weighted average pdfs obtained from the HEXRD experiment and MD simulations. The intra- and intermolecular contributions to the latter are also shown. Same notation as in Figure 3.2. The inset shows an enlargement of the long-range oscillations.	88
3.4	Contributions of the different atom pairs to the intermolecular pdfs from the MD simulations. The black line shows the total pdf, and the dashed line shows the sum of the partial pdfs involving Br.	89
3.5	Intermolecular pdfs for the liquid and the crystal.	90
3.6	Partial Br-X pdfs for liquid (black) and crystal (red).	92
3.7	(a) Partial pdfs corresponding to correlations between the centers of two imidazolium rings (RC-RC), the center of one ring and one Br atom (RC-Br), and two anions (Br-Br) in the crystal (red) and liquid (black). The inset shows the three pdfs for the liquid superimposed. (b) Corresponding partial structure factors obtained from MD simulations.	93
3.8	(a) Distributions of the population of [emim] pairs as a function of their relative orientation for different separation distances. The histograms have been divided by the factor $\sin \theta$ and normalized by the total number of pairs found at each range of distances.	95
4.1	Scattering function for selected Q values in (a) solid phase at 300 K (showing also the resolution function measured with a vanadium sample) and (b) liquid phase at 373 K. The solid lines show the fits of Eq. 4.1 and 4.1 convoluted with the instrumental resolution in (a) and (b), respectively	114
4.2	(a) Energy width W_t for translational diffusion, together with the fits of Eq. (3); (b) energy width W_r for reorientational relaxation.	116
4.3	The prefactor in Eqs. 4.1 and 4.2 for the temperatures measured in solid and liquid, together with fits of Eq. 4.4. The inset shows the temperature dependence of the occupancy $P_1 = P_2$ and the jump distances R_1 and R_2 , according to the model discussed in the text and illustrated in Fig. 4.1.	118

4.4	(a) Possible reorientational motions of the Emim ⁺ cation; (b, c) contour plots of the average spatial distribution of the C ₅ carbon atom relative to the N ₁ nitrogen, representing the ethyl group reorientations denoted as 3 in Fig. 4.4(a), derived from the simulations in the solid and liquid phases, respectively. The numbers ($i = 1 - 4$) represent the four sites r_i in Eq. 4.4 and the vectors R_1 and R_2 the jumps between sites.	119
4.5	DSC and elastic neutron scattering temperature scans.	125
5.1	1-alkyl-3-methylimidazolium [Cnmim] ⁺ cation. The carbon of the methyl group is named as C ₆ for the ethyl- ($n = 2$), C ₈ for the butyl- ($n = 4$) and C ₁₀ for the hexyl- ($n = 6$) methylimidazolium cations.	136
5.2	X-ray structure factors for the three liquids at 360 ± 2 K. The lines joining the points are a guide to the eye.	138
5.3	Temperature dependence of the X-ray structure factor for HmimBr. . . .	139
5.4	Lorentzian fits to the low-Q region of the structure factors measured at 360 ± 2 K : (a) BmimBr, (b) HmimBr.	140
5.5	X-ray-weighted average structure factors obtained from the XRD experiments and AMD simulations, all at 360 ± 2 K.	142
5.6	Partial pdfs for correlations involving (a) ring centers, (b) alkyl tails, (c) anions, (d) ring-tail, (e) ring-anion, and (f) tail-anion.	144
5.7	Partial structure factors for correlations involving (a) ring centers, (b) tails, (c) anions, (d) ring-tail, (e) ring-anion, and (f) tail-anion.	145
5.8	Density heterogeneity order parameters (Eq. (5.3) in HmimBr as a function of sphere radius for methylene group hydrogens next to the ring, tail group hydrogens, ring centers and anions. The labels H4a,b and H9a,b,c refer to hydrogens on the C4 and C9 carbons, respectively (Fig. 5.1) . . .	146
5.9	Orientational order parameters (Eq. 5.4) for the rings in HmimBr as a function of separation between ring centers for the three liquids.	147

Liste des tableaux

2.1	Caractéristiques des neutrons à différentes températures	46
2.2	Paramètres utilisés lors des mesures sur IN5 et NEAT	57
2.3	Les paramètres utilisés dans nos expériences sur BL04B2	63
2.4	Termes du potentiel effectif	69
3.1	Sets of charges tested.	100
3.2	Lattice parameters obtained after the minimization of a single unit cell using different force fields and charge distributions. The values in parentheses give the deviation with respect to the experimental values at room temperature : $a = 8.75 \text{ \AA}$, $b = 8.00 \text{ \AA}$, $c = 12.66 \text{ \AA}$, and $\beta = 109.9^\circ$ with corresponding density = 1.52 g/cm^3 [3].	101
4.1	Values of translational diffusion constant D and residence time τ_0 in the liquid.	115
5.1	Average thermodynamic properties from the simulations after the production runs.	137
5.2	Amplitude A , mean position Q_1 and half-width at half-maximum Γ of Lorentzian fits to the low- Q region of the XRD $S(Q)$ s.	141

Introduction

Les Liquides Ioniques (LI) sont connus sous différentes appellations : “room temperature molten salts”, “ionic fluids” ou encore “liquid organic salts”. Une question se pose alors : forment-ils une nouvelle classe de matériaux, ou s’agit-il d’une nouvelle nomenclature pour illustrer ce que l’on appelait traditionnellement les sels fondus ? Dans le **chapitre 1**, cette question est abordée avec un aperçu sur l’historique de ces liquides. Leurs propriétés uniques révélées par des études fondamentales ont attiré l’attention non seulement des chercheurs mais également des industriels. Rapidement, ces nouveaux matériaux sont devenus incontournables dans des applications visant l’énergie et l’environnement.

Le **chapitre 2** a pour objectif principal d’introduire les différentes techniques expérimentales et numériques présentées dans ce mémoire. Expérimentalement, nous avons utilisé la diffraction des neutrons et des rayons X (synchrotrons) pour mesurer la structure de quelques LI sélectionnés afin d’illustrer notamment le rôle joué par la longueur des chaînes. La dynamique des LI a été déterminée en s’appuyant sur la diffusion inélastique des neutrons. Certaines propriétés thermodynamiques ont également été mesurées en utilisant la calorimétrie différentielle. Une revue sommaire des principes de la diffraction neutronique et des rayons X ainsi que de la diffusion inélastique par neutrons est donnée. Finalement, nous présentons les principes de la simulation par dynamique moléculaire telle que nous l’avons utilisée pour accompagner et compléter nos mesures expérimentales.

Dans le **chapitre 3**, nous avons regroupé nos études faites sur un prototype de

LI assez spécial : le 1-Ethyl-3-methylimidazolium bromide $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$. Nos résultats complétés par des simulations de dynamique moléculaire ont révélé que le phénomène de fusion n'induit que des changements mineurs : des similitudes structurales ont été repérées entre les phases liquide et cristalline. Dans la phase liquide, le facteur de structure présente un pic à 1.7 \AA^{-1} que l'on associe principalement à la distribution en couches de charges, spécifiques aux sels fondus. (B. Aoun, A. Goldbach, S. Kohara, J.-F. Wax, M. A. González and M.-L. Saboungi ; *J. Phys. Chem. B* 114, pp 12623 (2010))

Dans le **chapitre 4**, les résultats expérimentaux obtenus par diffusion quasi-élastique des neutrons sont présentés. Les calculs numériques complétant ces données ont permis de répondre aux questions que la communauté scientifique se posait sur les phénomènes de diffusion dans le milieu des LI. (B. Aoun, M. A. González, J. Olivier, M. Russina, Z. Izaola, D. L. Price and M.-L. Saboungi ; *J. Phys. Chem. Lett.* 1, pp 2503 (2010))

L'évolution de la structure en fonction de la longueur des chaînes alkyles des cations a été étudiée en combinant les deux approches numériques et expérimentales. Le **chapitre 5** condense ces résultats et introduit la notion de "Density Heterogeneity Order Parameter" (DHOP) utilisée pour quantifier les effets de ségrégations dans les LI. (B. Aoun, A. Goldbach, M. A. González, S. Kohara, D. L. Price, M.-L. Saboungi soumis à *Journal of Chemical Physics*)

Le mémoire s'achève par une conclusion et des perspectives.

Chapitre 1

Etat de l'art des Liquides Ioniques

1.1 Définition des Liquides Ioniques

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées dans la littérature pour désigner les liquides ioniques (LI). Ainsi on peut trouver les appellations “sels fondus”, “sels liquides organiques” ou “liquides ioniques à température ambiante”, entre autres. Ces différentes définitions font appel à des propriétés différenciant les LI des sels fondus classiques comme le NaCl, telles que leurs capacités à jouer un rôle de solvant à température ambiante, ou leurs fortes interactions intermoléculaires [ion-ion] inexistantes pour les autres sels fondus à hautes températures. Dans ce mémoire, nous réservons le terme “sels fondus” aux matériaux qui sont liquides seulement à hautes températures et nous définissons les LI comme un sous-ensemble de celui des sels fondus ayant une température de fusion inférieure à 100°C dans les conditions normales de pression. Cette définition ne donne aucune information sur la composition moléculaire des LI. Le plus souvent, les LI sont constitués d’un cation organique et d’un anion organique ou inorganique. Chaque combinaison ($> 10^6$ combinaisons binaires différentes et $> 10^{18}$ combinaisons tertiaires [1, 2]) d’un couple [cation-anion], amène à un nouveau produit avec de nouvelles propriétés et applications.

En général les cations utilisés sont volumineux et dissymétriques, les plus classiques étant à base de systèmes aromatiques comme les alkylypyrrolidiniums, les alkylypyridiniums et l’imidazolium. (Figure 1.1) Par contre la plupart des anions mis en œuvre sont des anions atomiques inorganiques comme le Fluor $[F]^-$, le Chlore $[Cl]^-$, l’Iode $[I]^-$ et le Brome $[Br]^-$, ainsi que des anions moléculaires inorganiques comme le tétrafluoroborate $[BF_4]^-$ et le hexafluorophosphate $[PF_6]^-$. On trouve aussi des anions organiques surtout des anions fluorés et sulfoniques comme $[CF_3CO_2]^-$, $[CF_3SO_3]^-$, $[C_4F_9SO_3]^-$, $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ et $[(CF_3SO_2)_3C]^-$.

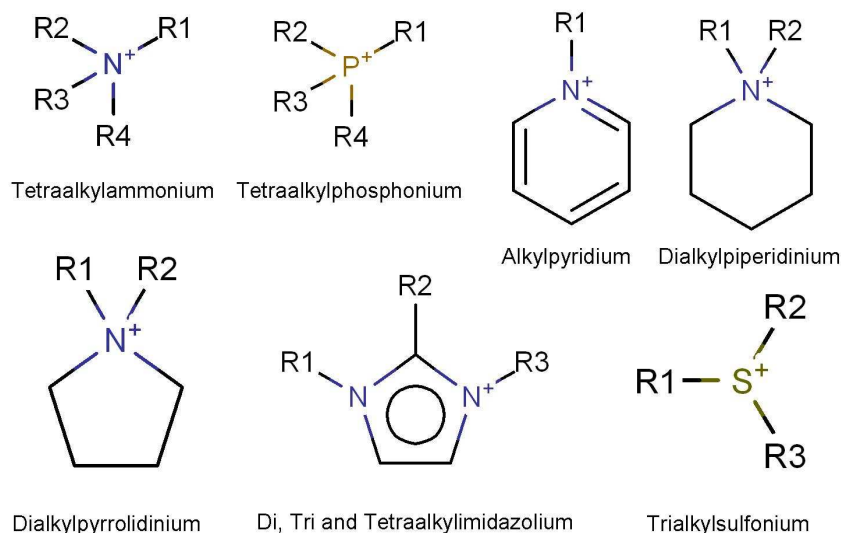
Signalons que tout un domaine de recherche a été récemment dédié pour développer des séries de cations et d’anions fonctionnalisés. Des cations portant des groupements

différents d'amine d'alcool et d'éther [3, 4, 5], des anions portant des groupements de nitriles et d'hydroxyborates [6, 7], ainsi que des cations [8, 9] et des anions [10, 11] chiraux ont également été synthétisés.

1.2 Historique des Liquides Ioniques

Les LI ne sont pas des matériaux très récents, le premier sel obéissant à la définition date déjà du 19^{ème} siècle. Il a été détecté lors d'une réaction Friedel-Crafts et nommé "red oil". Par contre le Premier LI officiellement appelé liquide ionique à température ambiante (RTIL) fut le nitrate d'éthylammonium $[\text{EtNH}_3]^+[\text{NO}_3]^-$ (Walden, 1914) [12] dont la température de fusion est de 12°C. Les LI qui nous intéressent ici sont ceux à base du cation 1,3-dialkylimidazolium, et le premier de ces LI à avoir été synthétisé est le composé $[\text{Emim}]^+[\text{AlCl}_3]^-$, déjà étudié il y a presque 50 ans [2]. Dans les années 1960,

Les cations les plus utilisés



Les anions les plus utilisés

$[\text{Br}]^-$, $[\text{Cl}]^-$, $[\text{I}]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{CH}_3\text{BF}_3]^-$, $[\text{CH}_2\text{CHBF}_3]^-$, $[\text{CF}_3\text{BF}_3]^-$, $[\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3]^-$, $[\text{SCN}]^-$, $[\text{CuCl}_2]^-$, $[\text{AlCl}_4]^-$

FIGURE 1.1: Exemples des cations et des anions constituant les liquides ioniques les plus utilisés dans la littérature.

1.3 Propriétés uniques des Liquides Ioniques

le groupe du Pr. John Yoke relança la recherche sur la formation du chlorure d'alkylammonium [2]. En 1963, suite à un défi technologique, une nouvelle ère dans la chimie commença. Ce fut celle des solvants non-aqueux à base de LI. A "l'Air Force Academy" aux États Unis, pour abaisser la température de fusion du mélange LiCl/KCl utilisé dans les batteries, une grande recherche bibliographique concentrée tout d'abord sur le développement de systèmes à base de chlorures alcalins et de chlorure d'aluminium fut menée pour trouver le matériau capable de remplacer ce composé eutectique. Progressivement, des solutions furent proposées portant sur les mélanges d'AlCl₃ et de l'ion halogénure 1-éthylpyridinium brevetés [13, 14, 15]. Plus tard, des composés à base de 1-butylpyridinium chloride se sont révélés être meilleurs pour ce genre d'applications que les systèmes d'ion d'halogénure [16, 17]. Par la suite vers les années 1970, une recherche fut lancée sur un nouveau type de LI appelé les "clathrates liquides" qui fut breveté pour son utilité dans l'extraction du pétrole des schistes bitumineux et pour la liquéfaction du charbon. Au début des années 1990, les LI ont vu leurs applications grandir et couvrir des domaines d'applications plus larges, comme dans la synthèse organique, la catalyse, l'électrochimie, la solvataion [18, 19, 20, 21, 22, 23] etc.

L'intérêt croissant pour les LI est démontré par l'explosion bibliographique qui a eu lieu dans ce domaine depuis 15 ans. Ainsi le nombre de publications portant sur les LI est passé de 50 par an en 1995 pour atteindre 450 par an en 2002 [24] et finalement plus de 2400 en 2009 (Figure 1.2). Cette croissance remarquable est forcément dûe à la découverte par les industriels de l'importance des LI dans beaucoup d'applications en raison de leurs propriétés très remarquables.

1.3 Propriétés uniques des Liquides Ioniques

Des propriétés bien sélectives permettent de distinguer les LI des sels fondus ordinaires. Parmi les propriétés les plus importantes on peut citer les suivantes :

- Les LI sont caractérisés par des températures de fusion plutôt basses. En général les LI à base de pyridium [25] et d'imidazole [26] deviennent liquides autour de

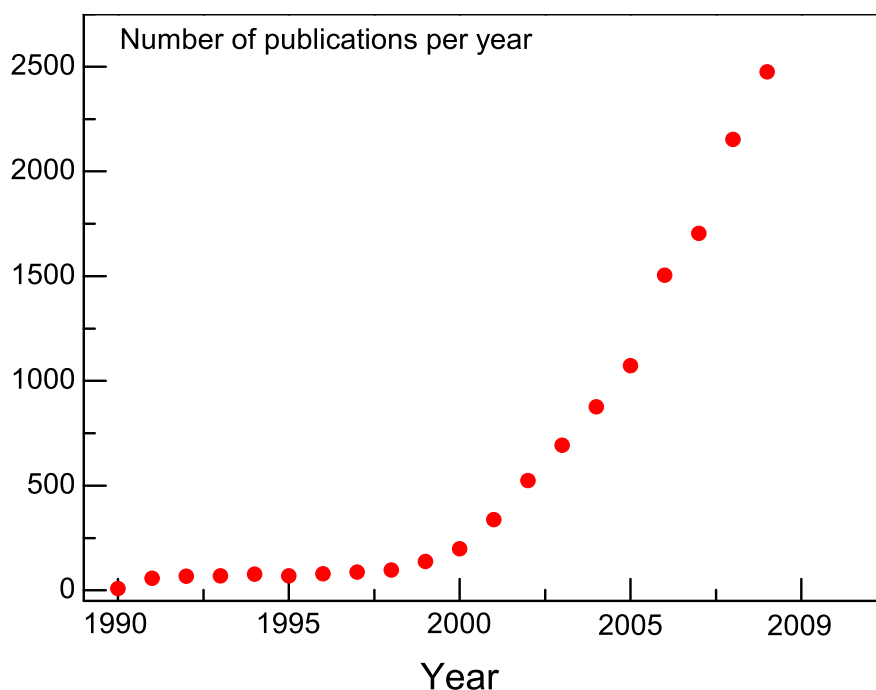


FIGURE 1.2: Nombre de publications par an portant sur les liquides ioniques.

80°C. Les LI sont aussi connus pour être stables, ainsi que complètement non-volatiles voire à pressions minimales et à hautes températures, jusqu'à celles de leur décomposition chimique ($> 300^{\circ}\text{C}$) [27]. Cela étant, cette règle n'est pas dépourvue de quelques exceptions, quelques familles de LI présentent ainsi la possibilité d'une distillation autour de 300°C [27, 28]. La température de fusion et de décomposition des LI ne dépend que de la composition moléculaire des ions, elle pourra parfois dépasser les 450°C [25, 29, 30].

- Les LI avec leurs capacités de solvatation des produits organiques et inorganiques comparables aux solvants polaires, s'ajoutent à la gamme des solvants et présentent ainsi un grand intérêt du fait de leurs propriétés physico-chimiques particulières. On note que certains produits aliphatiques sont uniquement solubles dans les LI. Ils sont aussi notamment utilisés comme solvants dans les réactions biocatalytiques [31].
- A l'exception de toute une famille de LI inflammables appelée énergétique et composée d'ions de nitrate et de picrate, les LI sont en général non-inflammables.
- Les gaz sont en général peu solubles dans les LI, cette solubilité diminue davantage

1.3 Propriétés uniques des Liquides Ioniques

à haute température et elle augmente avec la pression. La composition ionique des LI et surtout celle des chaînes alkyles des cations, joue un rôle important sur la miscibilité des LI dans l'eau et dans tout solvant organique. C'est ainsi que les LI peuvent être séparés en deux catégories dites hydrophobes et hydrophiles. Tous les LI rencontrés jusqu'à présent montrent une certaine hygroscopicité comme les dérivés d'imidazole, même ceux qui sont hydrophobes peuvent être sensibles à l'eau [32]. La solubilité de l'eau dans les LI et des LI dans l'eau dépend principalement de la nature de l'anion et des liaisons à pont d'hydrogènes que celui-ci peut former avec l'eau. Les LI comportant l'anion $[\text{OTf}]^-$ sont hydrophiles alors que ceux avec l'anion $[\text{NTf}_2]^-$ sont hydrophobes [33].

- Les LI sont en général denses et visqueux. Ils ont une viscosité qui peut atteindre dix fois celle des solvants organiques ordinaires, elle peut varier de 30 jusqu'à 10000 cP [2, 25]. La viscosité des LI peut également changer avec la composition moléculaire de l'anion, ainsi qu'elle augmente quasi-linéairement avec la longueur de la chaîne alkyle du cation. La densité des LI est aussi fonction de la nature de l'anion. Elle est aussi une fonction décroissante de la longueur de la chaîne alkyle portée par le cation, comme par exemple pour l'imidazole [34]. La densité des LI à l'exception des tétraalkylborates qui sont moins denses que l'eau, peut varier entre 1 et 1.6 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. La densité des LI est aussi une fonction décroissante quasi-linéaire de la température (Figure 1.3) [35, 36].
- Les LI ont aussi une conductivité remarquable, spécialement quand ils sont mélangés avec d'autres composés. Par exemple, la conductivité du mélange [LI+eau] peut atteindre 98mS/cm, tandis que les LI non-aqueux atteignent une conductivité maximale de 30 mS/cm [37]. Ils ont une grande stabilité électrochimique et peuvent fournir des tensions entre 5-6 V [38], et cela a été exploité dans le domaine des piles à combustibles [39, 40].
- Des expériences d'infrarouge, de Raman ainsi que des expériences de diffusion neutronique, de résonance magnétique et de rayons-X, ont montré que les LI ont une grande capacité d'auto-organisation en couches structurées jusqu'à l'échelle macroscopique. Ces expériences ont même été validées par des calculs théoriques.

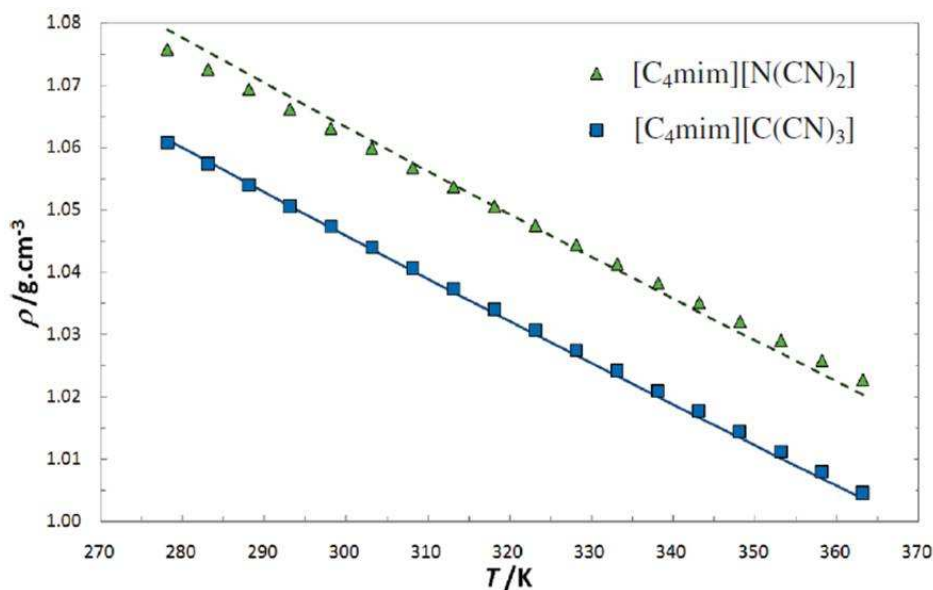


FIGURE 1.3: Tracé de la densité en fonction de la température [35, 36].

- Bien que souvent appelés solvants verts, certains IL sont toxiques, notamment [41, 42] ceux à base d'anion $[\text{PF}_6]^-$ ainsi que ceux à base de cations d'imidazolium. Leur toxicité augmente avec la longueur des chaînes alkyles [43].
- De grandes limitations à l'utilisation des LI en tant que solvants soulèvent certains problèmes. Souvent les prix de fabrication et d'utilisation des LI sont un facteur handicapant. De plus, il y a parfois peu de données toxicologiques les concernant et leur purification s'avère difficile [44]. Bien qu'ils soient considérés comme des solvants inertes, de nombreuses études témoignent du contraire [45].

1.4 Applications

Les LI sont devenus largement utilisés dans des domaines allant de l'industrie chimique à l'alimentaire. Citons leurs rôles comme solvants dans des catalyses variées, comme électrolytes dans des batteries [46], et comme matériaux pour dissoudre les pulpes de banane gelées [47]. Certains LI à anions présentant un spin magnétique prononcé, sont particulièrement utilisés en tant que liquides magnétiques : par exemple, le composé $[\text{Bmim}]^+[\text{FeCl}_4]^-$ a une susceptibilité de $40 \times 10^{-6} \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ [48]. Les LI interviennent (1) dans les processus de séparation [49], (2) dans la synthèse des nano-objets comme les

1.5 Synthèse et préparation

nano-fils d'argent [50], (3) dans le stockage de l'hydrogène [51], (4) dans la fonctionnalisation des nanotubes de carbones [52], et finalement (5) en pharmaceutique pour l'extraction des composés cosmétiques et pour isoler et extraire la drogue anti-malaria des plantes.

Les LI sont aussi utilisés pour produire des miroirs liquides [1, 53]. Signalons finalement que les LI sont aussi devenus incontournables dans le processus de recyclage et surtout dans les réactions de séparation des composés synthétiques du métal comme la séparation des polymères des déchets plastiques. cette révolution a permis de sauver des tonnes de composés plastiques recyclés tous les ans.

1.5 Synthèse et préparation

La synthèse des LI est bien établie et nombreux sont les articles qui discutent de la fabrication et purification de ces matériaux. Comme dans ce mémoire nous nous intéressons exclusivement à la famille d'imidazolium des LI, nous allons donc nous restreindre à la description des méthodes propres à leur synthèse. La synthèse des LI à base de cations d'imidazolium s'effectue en deux étapes : la protonation en milieu acide et la quaternisation du noyau imidazole, suivie par un échange d'anion [2].

La purification des LI est l'étape la plus importante après toute synthèse et probablement avant toute utilisation ; des petites traces d'impuretés peuvent parfois affecter gravement les propriétés physico-chimiques des LI [32, 54]. Les LI ne sont pas volatiles, donc la purification par des méthodes simples comme la distillation n'est pas envisageable sauf dans des cas exceptionnels [27]. Par conséquent, des méthodes adaptées aux LI ont été développées [55, 56, 57]. Finalement, la présence de faibles quantités d'eau peut être éliminée par chauffage autour de 100°C sous vide [32, 33, 58].

1.6 Structure et dynamique

Comme mentionné précédemment, un des grands espoirs offert par les LI est la possibilité de fabriquer un LI sur mesure, en choisissant le cation et l'anion de façon à

lui conférer les propriétés requises pour une application concrète. Mais pour en arriver là, il est nécessaire d'avoir une connaissance approfondie des propriétés physiques et chimiques des LI au niveau moléculaire. Malgré le grand nombre d'études qui ont été réalisées dans les dernières années, notre compréhension du comportement des LI au niveau moléculaire reste limitée. Ceci est dû sans doute à la grande complexité des interactions intermoléculaires présentes dans les LI. En particulier, la compréhension des facteurs qui affectent la structure et la dynamique moléculaire est essentielle pour comprendre les propriétés macroscopiques d'un système. Très peu de recherches sur la structure ont été menées jusqu'à présent sans doute à cause de la complexité de l'analyse et de l'interprétation des résultats.

La structure et la dynamique des LI sont gouvernées par plusieurs paramètres : la composition moléculaire des cations et des anions en est la plus importante, par exemple la viscosité du liquide est d'autant plus importante et la densité est d'autant plus petite que la taille de la chaîne alkyle du cation d'imidazolium est grande [2]. La distribution de charges sur les ions joue aussi un grand rôle. Les forces de Van-Der-Waals essentiellement présentes entre les chaînes alkyles non chargées, affectent la dynamique et surtout la structure mésoscopique du liquide.

1.6.1 Structure des Liquides Ioniques

De nombreuses études de la structure par simulation numérique ont été publiées (voir la revue par Maginn [59] et les références citées), mais les études expérimentales restent nettement moins nombreuses. Jusqu'à présent l'étude la plus complète est celle du groupe de Hardacre sur la structure de trois liquides contenant le cation 1,3-diméthylimidazolium en utilisant la diffraction des neutrons avec la substitution isotopique [5, 6, 62]. Les fonctions de distributions radiales obtenues ressemblent à celles des sels fondus et présentent des oscillations même à grandes distances. Les fonctions de distribution radiale entre paires d'ions de même charge sont déphasées vers les grandes distances par rapport à celles entre ions de charges différentes (Figure 1.4). Ainsi les ions forment des couches de solvations de charges opposées. Des mesures de la structure en utilisant

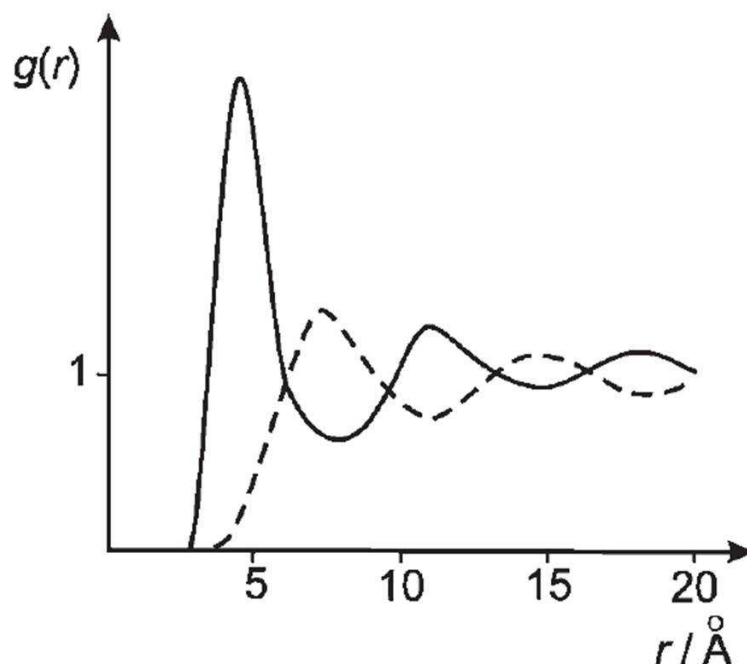


FIGURE 1.4: Représentation schématique de la fonction de distribution radiale des liquides ioniques en général [63]. Entre paires d'ions de charges différentes (ligne pleine). Entre paires d'ions de même types de charges (En pointillés).

le rayonnement synchrotron ont montré des grandes similarités avec celle de la phase cristalline [8, 9, 12].

Finalement la présence des structures mésoscopiques dans les LI est la caractéristique remarquable les différenciant des sels fondus formés par des ions inorganiques. La preuve la plus évidente de la présence des structures mésoscopiques vient de la formation des phases liquide-cristal dans les LI à grandes chaînes alkyles comme ceux à base d'imidazolium [67, 68, 69]. Dans des études de simulations numériques faites sur des cations de la famille 1-alkyl-3-méthylimidazolium $[C_n\text{mim}]^+$ avec des anions hexafluorophosphate $[PF_6]^-$ ou bis(trifluoromethanesulfonyl) $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ par Canongia-Lopes et Padua [15] et sur le composé $[\text{Emim}]^+[\text{NO}_3]^-$ par Wang et Voth [71, 72], les détails du mécanisme de ségrégation ont été élucidés et montrent la formation d'une région de concentration de charges ainsi que d'une région neutre constituée de chaînes aliphatiques. Les résultats numériques sont en accord avec les données expérimentales [73].

Récemment Triolo et ses collaborateurs [16] ont obtenu des résultats montrant la

formation des ségrégations dans des LI à base de cations 1-alkyl-3-méthylimidazolium ($4 < C_n < 10$). Les courbes de diffraction présentées dans la Figure 1.5 montrent la présence d'un pic aux basses valeurs du vecteur d'onde Q , causé par une inhomogénéité structurale à l'échelle nanométrique. La formation des agrégats du genre $[(C_n\text{mim})^+[\text{PF}_6]^-]$ [75] et $[(C_n\text{mim})^+[\text{NTf}_2]^-]$ ($2 < n < 10$) a été également signalée [76]. Les intensités (Figure 1.6) des résultats obtenus à partir des mesures par rayons X montrent trois pics principaux. Le premier pic à $Q = 14\text{nm}^{-1}$ est indépendant du paramètre "n" représentatif de la taille de la chaîne alkyle du cation. Le second ($Q = 9.2\text{nm}^{-1}$ pour $n=1$ et 8.5nm^{-1} pour la plus grande valeur de n) et le troisième (Q autour de 2.5nm^{-1} fortement dépendant de n) pic respectivement à distance réciproque intermédiaire et à petit "Q", montrent une dépendance en position et en amplitude avec la taille de la chaîne alkyle du cation [76].

Des expériences de spectroscopie Raman sur des LI à base d'imidazolium ont montré la présence des ségrégations de régions aliphatique et ionique [9]. L'hétérogénéité spatiale peut être mise en évidence par d'autres expériences comme celles des spectres de fluorescence [77, 78]. Finalement des résultats obtenus à partir de la spectroscopie Raman anti-Stokes cohérent [79] révèlent l'existence de domaines d'inhomogénéités de taille nanométrique pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

1.6.2 Dynamique des Liquides Ioniques

L'étude de la dynamique et la caractérisation des mouvements moléculaires des ions d'un LI est aussi importante que la structure. Une des difficultés inhérentes à l'étude de la dynamique des LI est l'existence d'une grande gamme de mouvements moléculaires avec des temps caractéristiques qui s'étendent de la femto-seconde jusqu'à la nano-seconde [63]. De nombreuses techniques expérimentales ont été utilisées pour étudier la dynamique des LI, telles que la relaxation diélectrique, la RMN, la résonance de spin électronique, la fluorescence résolue dans le temps [63, 80]. Cependant il reste difficile d'obtenir une vue détaillée sur la dynamique des LI sans faire appel aux simulations. La présence des mouvements de diffusion rapide sur de petites distances, suivie par une diffusion plus lente a été établie. Dans certains LI, il a été signalé que les ions ne

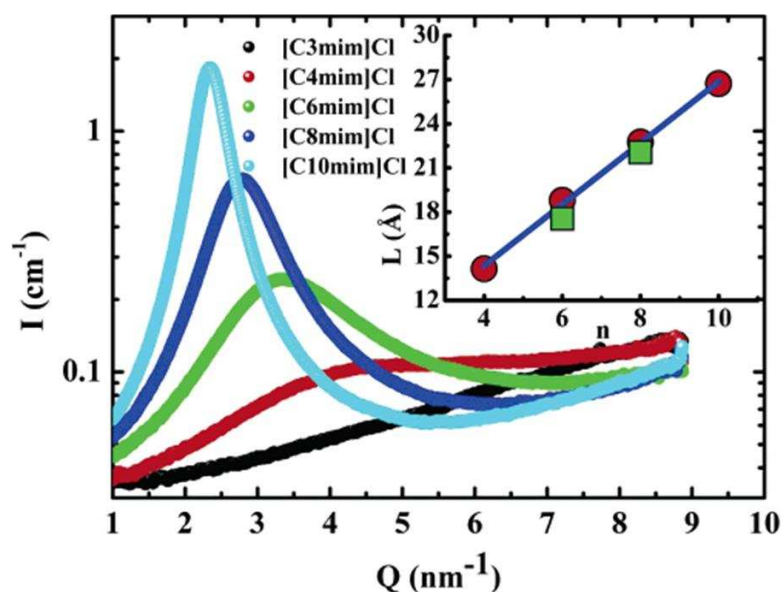


FIGURE 1.5: Intensité de diffraction de rayons-X pour une série de LI $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$ ($n=3, 4, 6, 8, 10$) sur-refroidie à 25°C [16]. Dans l'inset est calculée ($L(\text{Å}) = 2\pi/Q_{\text{MAX}}$) la taille de l'inhomogénéité, avec Q_{MAX} la position du pic d'interférence en fonction de n ; les cercles rouges sont les données du LI $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{Cl}]^-$ pour $n > 4$ et les carrés verts sont les données du LI $[\text{C}_n\text{mim}]^+[\text{BF}_4]^-$ pour $n=6$ et 8 .

bougent pas indépendamment, et que leur mobilité est assez complexe indiquant une sorte d'agrégation moléculaire [80]. Cadena et al. [81] ont démontré que la diffusion des cations et des anions peut changer d'un système à un autre mais qu'ils sont quasi-identiques dans le même liquide. Toutes ces observations peuvent s'expliquer si l'on assume que la diffusion se passe de manière à attribuer un aspect d'hétérogénéité à la dynamique dans les LI.

L'existence de ces hétérogénéités spatiales a des effets conséquents sur la dynamique. Ainsi des simulations numériques sur un LI modèle, montrent que l'inhomogénéité structurale crée des régions plus stables énergétiquement que d'autres, ce qui génère de l'inhomogénéité dans la dynamique [82]. De telles dynamiques inhomogènes ont été identifiées par des expériences de neutrons et des mesures de relaxations qui ne montrent pas un comportement suivant la loi de Debye-Waller [9]. Les expériences d'effet Kerr optique [84, 85] montrent une distribution bimodale de la dynamique intermoléculaire qui est expliquée en évoquant l'inhomogénéité dans la dynamique. Shirota et Castner [86] af-

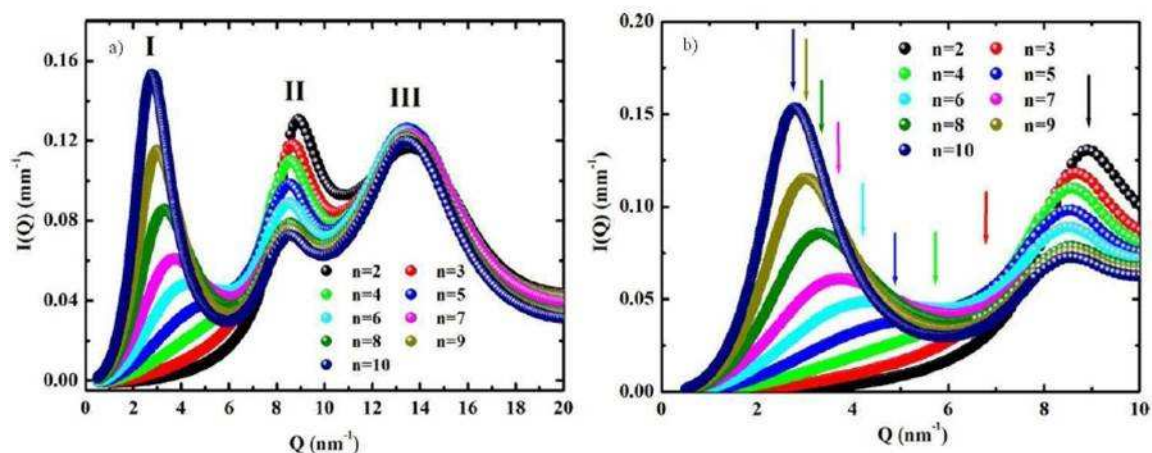


FIGURE 1.6: a) Intensité du LI $[C_n\text{mim}]^+[\text{NTf}_2]^-$ ($2 < n < 10$) mesuré en rayons-X. b) Zoom sur la région des petits Q , avec la position des pics fittings avec une fonction gaussienne [76].

firmement aussi à travers leurs expériences d'effet Kerr, que les interactions de Coulomb surgissent de l'inhomogénéité dans la dynamique des LI.

La dynamique du 1-*n*-butyl-3-méthylimidazolium hexafluorophosphate $[\text{Bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$ établie par des expériences de diffusion neutronique quasi-élastique (QENS) fut la première étude sur ce sujet réalisée en 2003 par Triolo et ses collaborateurs [87]. Les résultats montrent deux temps de relaxation différents : un rapide dans l'échelle des sub-picosecondes interprété comme des mouvements rapides, confinés et quasiment indépendants de la température et du vecteur transfert de quantité de mouvement (Q), et un autre mouvement plus lent dans l'échelle des sub-nanosecondes et dépendant de Q , montrant un comportement qui suit la loi Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) avec une énergie d'activation de 2.4 kJ/mol. Ce travail fut ensuite complété [12, 88] par des expériences de diffusion élastique et inélastique de neutrons sur une grande échelle de température allant de 10 jusqu'à 400K.

Les résultats de QENS de Inamura et al. [89], obtenus dans le cas du 1-butyl-3-méthylimidazolium chloride $[\text{Bmim}]^+[\text{Cl}]^-$, montrent un comportement simple qui est celui du mouvement Brownien des molécules avec une énergie d'activation de 10.9

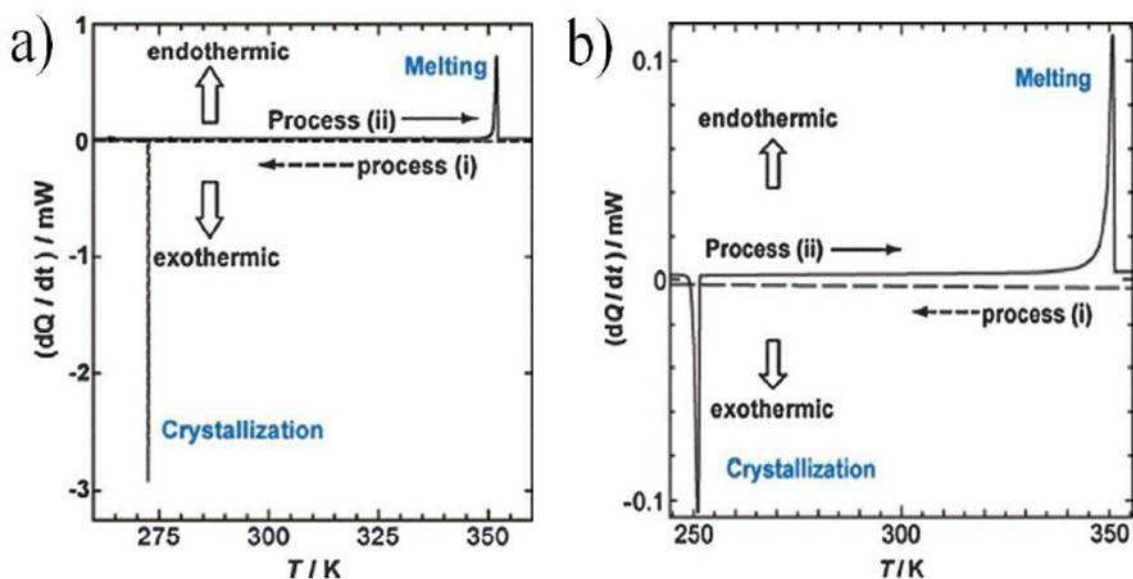


FIGURE 1.7: a) Tracé de DSC du LI $[C_2mim]^+[Br]^-$ [91]. L'échantillon est refroidi à une vitesse de 2mk/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360 K (tracé en gras). b) Tracé de DSC du LI $[C_4mim]^+[Br]^-$. L'échantillon est refroidi à une vitesse de 1mk/s de 360 K jusqu'à 223K (en pointillé) puis réchauffé de nouveau de 223K jusqu'à 360K (tracé en gras).

kJ/mol. Plus récemment, Mamontov et al. ont examiné la dynamique du composé N,N,N,N'-tetraméthylguanidinium bis(perfluoroéthylsulfonyl)imide [90]. Leurs résultats révèlent un comportement complexe de la dynamique de ce système. En effet, à basse température, les groupes méthyles se déplacent lentement mais la diffusion s'accélère rapidement avec la température et, devient indétectable au-delà de la température de fusion (290 K). De plus, deux types de dynamiques sont signalés en phase liquide : une translation rapide et confinée dans une sphère de rayon 8 Å accompagné par un processus de diffusion plutôt lent, non localisé variant de 0.4×10^{-10} à $1.4 \times 10^{-10} m^2/s$ entre 320-360 K.

Récemment Imanari et al. [91] ont publié les temps caractéristiques de relaxation à l'aide des expériences de Résonance Nucléaire Magnétique (NMR) 1H et ^{13}C , et des mesures de calorimétries différentielles (DSC) sur le bromure du 1-Alkyl-3-méthylimidazolium (AmimBr) $[C_nmim]^+[Br]^-$ ($n = 2, 3, 4$). La seule différence entre ces trois LI est la taille de leur chaîne alkyle. Leurs résultats montrent que la longueur des chaînes qui détermine leur flexibilité influence les propriétés physico-chimiques des LI. En effet, la

transition de phase est fortement liée à la dynamique des chaînes alkyles du cation. Les mesures de DSC (figure 1.7) montrent que le $[\text{C}_2\text{mim}]^+[\text{Br}]^-$ cristallise à 270K lors du refroidissement et que le point de fusion est à 352K. Le $[\text{C}_4\text{mim}]^+[\text{Br}]^-$ montre une région de liquide "sur-refroidi" lors du refroidissement, tandis que les phénomènes de cristallisation exothermique et de fusion endothermique se produisent respectivement à 250K et 350K lors du chauffage. Dans le cas du $[\text{C}_3\text{mim}]^+[\text{Br}]^-$, aucune anomalie n'est signalée.

1.7 Conclusion générale du chapitre 1

Les LI sont des liquides formés généralement par un cation organique volumineux et un anion organique ou inorganique et ayant une température de fusion inférieure à 100°C. Leurs propriétés remarquables ont éveillé un grand intérêt dû à leurs applications potentielles dans des nombreux domaines industriels. En particulier, il est envisageable de créer des LI sur mesure pour des applications particulières en combinant des cations et anion spécifiques. Néanmoins, cet objectif requiert une connaissance approfondie de l'origine au niveau moléculaire de leurs propriétés macroscopiques, et en particulier de leurs structures et dynamiques moléculaires.

Jusqu'à présent, la structure et la dynamique des LI sont très peu connues, peu d'investigations sont faites sans doute à cause de la complexité de l'analyse et de l'interprétation des résultats. Les outils les plus appropriés pour ce genre d'études sont la diffraction des rayons-X, la diffusion neutronique ainsi que les simulations de dynamique moléculaire.

Références

- [1] R. D. Rogers ; *Nature* 447, pp 917 - 918 (2007).
- [2] P. Wasserscheid, T. Welton ; *Ionic Liquids in Synthesis* ; Wiley-VCH : Weinheim (2003).
- [3] W. A. Herrmann, C. Koecher, L. J. Goossen, G. R. Artus ; *J. Chem. Eur. J.* 2, pp 1627 - 1636 (1996).
- [4] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. M. Ramos, C. A. M. Afonso ; *Chem. Eur. J.* 8, pp 3671 - 3677 (2002).
- [5] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed ; *Inorg. Chem.* 43, pp 3447 - 3452 (2004).
- [6] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito ; *J. Phys. Chem. B* 111, pp 4742 - 4749 (2007).
- [7] C. Bibal, C. C. Santini, Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, H. Vallée ; *C. In PCT Int. Appl.* IFP : France, 04, 935 pp 20. (2007).
- [8] W. Bao, Z. Wang, Y. Li ; *J. Org. Chem.* 68, pp 591 - 593 (2003).
- [9] C. Baudequin, D. Bregeon, J. Levillain, F. Guillen, J. C. Plaquevent, A. C. Gaumont ; *Tetrahedron Asym* 16, pp 3921 - 3945 (2005).
- [10] K. Fukumoto, H. Ohno ; *Chem. Comm.* pp 3081 - 3083 (2006).
- [11] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H., Ohno ; *J. Am. Chem. Soc.* 127, pp 2398 - 2399 (2005).
- [12] P. Walden ; *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* 21, pp 405 - 422 (1914).
- [13] F. H. Hurley ; *U.S. Patent* 4, pp 446 - 331 (1948).
- [14] T. P. Jr. Wier, F. H. Hurley ; *U.S. Patent* 4, pp 446 - 349 (1948).

- [15] T. P. Jr. Wier , F. H. Hurley ; *U.S. Patent 4*, pp 446 - 350 (1948).
- [16] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung ; *Inorg. Chem. 17*, pp 2728 - 2729 (1978).
- [17] J. C. Nardi, C. L. Hussey, L. A. King ; *U.S. Patent 4*, pp 122 - 245 (1978).
- [18] D. A. Jaeger, C. E. Tucker ; *Tetrahedron Lett. 30*, pp 1785 - 1788 (1989).
- [19] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard ; *Chem. Comm.* pp 1715 - 1716 (1990).
- [20] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane ; *J. Phys. Chem. B 102*, pp 8858 (1998).
- [21] D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun ; *J. Phys. Chem. B 103*, pp 4164 (1999).
- [22] K. R. Seddon ; *J. Chem. Tech. Biotech 68*, pp 351 (1997).
- [23] R. D. Rogers ; *Green Chem. 5*, G94 (2000).
- [24] K. R. Seddon ; *nature materials 2*, pp 363 - 365 (2003).
- [25] J. M. Crosthwaite, M. J. Muldoon, J. K. Dixon, J. L. Anderson and J. F. Brennecke ; *J. Chem. Thermo. 37*, pp 559 - 568 (2005).
- [26] J. D. Holbrey and K. R. Seddon ; *J. Chem. Soc Dalton 8*, pp 2133 - 2139 (1999).
- [27] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren ; *Nature 439*, pp 831 - 834 (2006).
- [28] L. P. N. Rebelo, J. N. Canongia-lopes, J. M. S. Esperanca, and E. Filipe ; *J. Phys. Chem. B 109*, pp 6040 - 6043 (2005).
- [29] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, and A. B. McEwen ; *Thermochim. Acta 97 - 102*, pp 357 - 358 (2000).
- [30] D. M. Fox, J. W. Gilman, H. C. Delong, and P. C. Trulove ; *J. Chem. Thermo 37*, pp 900 - 905 (2005).
- [31] A. J. Walker and N. C. Bruce ; *Chemical Communications Cofactordependent enzyme catalysis in functionalized ionic solvents* pp 2570 (2004).
- [32] K. R. Seddon, A. Stark, and M. J. Torres ; *Pure Appl. Chem. 72*, pp 2275 - 2287 (2000).
-

- [33] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, pp 5192 - 5200 (2001).
- [34] F. Endres, S. Zein El Abedin; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, pp 2101 - 2116 (2006).
- [35] S. V. Dzyuba, A. B. Richard; *Chem. Phys. Phys. Chem* **3**, pp 161 - 166 (2002).
- [36] P. J. Carvalho, T. Regueira, L. M. N. B. F. Santos, J. Fernandez, and J. A. P. Coutinho; *J. Chem. Eng. Data* **55**, pp 645 - 652 (2010).
- [37] A. Jarosik, S. R. Krajewski, A. Lewandowski, P. Radzimski; *Journal of Molecular Liquids* **123**, pp 43 - 50 (2006).
- [38] F. Endres, M. Bukowski, R. Hempelmann, H. Natter; *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, pp 3428 - 3430 (2003).
- [39] H. Ohno, M. Yoshizawa; *Electrochemistry* **70**, pp 136 - 140 (2002).
- [40] K. Ohno; *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids* John Wiley and Sons : Chichester, (2004).
- [41] J. Ranke, K. Moelter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff; *Ecotox. Environ. Safe.* **60**, pp 350 (2005).
- [42] J. Ranke, S. Stolte, R. Stoermann, J. Arning, B. Jastorff; *Chem. Rev.* **107**, pp 2183 - 2206 (2007).
- [43] B. Jastorff, K. Moelter, P. Behrend, U. Bottin-Weber, J. Filser, A. Heimers, B. Ondruschka, J. Ranke, M. Schaefer, H. Schroeder, A. Stark, P. Stepnowski, F. Stock, R. Stoermann, S. Stolte, U. Welz-Biermann, S. Ziegert, J. Thoeming; *J. Green Chem.* **7**, pp 362 - 372 (2005).
- [44] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. El Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Luetzenkirchen; *Inorg. Chem.* **42**, pp 1726 - 1733 (2003).
- [45] J. J. Dupont; *J. Braz. Chem. Soc.* **15**, pp 341 - 350 (2004).
- [46] J. P. Belieres, D. Gervasio, C. A. Angell; *Chem. Commun.* **46**, Binary inorganic ionic salt mixtures as high conductivity electrolytes for > 100 C fuel cells. pp 4799 - 4801 (2006).

- [47] D. A. Fort, R. P. Swatloski, P. Moyna, R. D. Rogers, G. Moyna; *Chem. Commun* **109**, pp 714 - 716(**2006**).
- [48] S. Hayashi and H. Hamaguchi; *ChemInform* **36**, pp 0931 (**2005**).
- [49] X. Han And D. W. Armstrong; *Acc. Chem. Res.* **40**, pp 1079 - 1086 (**2007**).
- [50] T. Y. Kim, W. J. Kim, S. H. Hong, J. E. Kim, and K. S. Suh; *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, pp 3806 - 3809 (**2009**).
- [51] A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, N. Rosch, and B. Rieger; *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, pp 1871 - 1873 (**2010**).
- [52] B. Wu, D. Hu, Y. Kuang, B. Liu, X. Zhang, and J. Chen; *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, pp 4751 - 4754 (**2009**).
- [53] Borra, E. F. et al.; *NATURE* **447**, pp 979 - 981 (**2007**).
- [54] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe; *J. Phys. Chem. B* **105**, pp 4603 - 4610 (**2001**).
- [55] T. A. Zawodzinski and R.A. Osteryoung; *Inorg. Chem.* **29**, pp 2842 (**1990**).
- [56] A. K. Abdul-Sada, A. G. Avent, M. J. Parkington, T. A. Ryan, K. R. Seddon, and T. Welton; *Chem. Commun.* pp 1643 (**1987**).
- [57] A. K. Abdul-Sada, A. G. Avent, M. J. Parkington, T. A. Ryan, K. R. Seddon, and T. Welton; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp 3283 (**1993**).
- [58] Z. B. Alfassi, R. E. Huie, B. L. Milman, P. Neta; *P. In Anal. Bioanal. Chem.* **377**, pp 159 - 164 (**2003**).
- [59] E. J. Maginn; *J. Phys. : Condens. Matter* **21**, (**2009**).
- [60] C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. T Bowron and A. K. Soper; *J. Phys. : Condens. Matter* **15**, pp 159 - 166 (**2003**).
- [61] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron and A. K. Soper; *J. Chem. Phys.* **118** , No. 1, pp 273 - 278 (**2003**).
- [62] C. Hardacre, J. D. Holbrey, M. Nieuwenhuyzen and T. G. A. Youngs; *Acc. Chem. Res.* **40**, pp 1146 - 1155 (**2007**).
- [63] H. Weingartner; *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, pp 654 - 670 (**2008**).
-

- [64] H. Hamaguchi and R. Ozawa; *Adv. Chem. Phys.* *131*, pp 85 - 104 (2005).
- [65] H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, and K. Nishikawa; *Chem. Phys. Letters* *392*, pp 460 - 464 (2004).
- [66] A. Triolo, A. Mandanici, O. Russina, V. Rodriguez-Mora, M. Cutroni, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, H-J. Bleif, L. Keller, M. A. Ramos; *J. Phys. Chem. B* *110*, pp 21357 (2006).
- [67] J. D. Holbrey, K. R. Seddon; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* pp 2133 (1999).
- [68] C. J. Bowlas, D. W. Bruce, K. R. Seddon; *Chem. Commun.* pp 1625 (1996).
- [69] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen; *ACS Symp. Ser.* *818*, pp 400 (2002).
- [70] J. N. A. Canongia-Lopes and A. A. H. Padua; *J. Phys. Chem. B* *110*, pp 3330 - 3335 (2006).
- [71] Y. Wang and G. A. Voth; *J. Phys. Chem. Soc* *127*, pp 12192 - 12193 (2005).
- [72] Y. Wang and G. A. Voth; *J. Phys. Chem. B* *110*, pp 18601 - 18608 (2006).
- [73] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R Kennedy and K. R Seddon; *J. Mat Chem* *8*, pp 2627 - 2636 (1998).
- [74] A. Triolo, O. Russina, H-J. Bleif, E. Di Cola; *J. Phys. Chem. B* *111*, pp 4641 (2007).
- [75] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo, E. Di Cola; *Chemical Physics Letters* *457*, pp 362 - 365 (2008).
- [76] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L. G Hines Jr, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Plechkova and K. R Seddon; *J. Phys. : Condens. Matter* *21*, pp 424121 (2009).
- [77] P. K. Mandal, M. Sarkar and A. Samanta; *J. Phys. Chem. A* *108*, pp 9048 - 9053 (2004).
- [78] A. P. Demchenko; *Luminescence* *17*, pp 19 - 42 (2002).
- [79] S. Shigeto and H. Hamaguchi; *Chem. Phys. Lett.* *427*, pp 329 - 332 (2006).
- [80] M. N. Kobrak; *Advanced in Chemical Physics* *139*, pp 85 - 137 (2008).

- [81] C. Cadena, Q. Zhao, R. Q. Snurr and E. J. Maginn; *J. Phys. Chem. B* **110**, pp 2821 - 2832 (**2006**).
- [82] M. S. Shell, P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger; *J. Phys. Chem. B* **108**, pp 6772 - 6777 (**2004**).
- [83] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez and H. Grimm; *J. Phys. Chem. B* **109**, pp 22061 - 22066 (**2005**).
- [84] H. Cang, J. Li and M. D. Fayer; *J. Chem. Phys. B* **119**, pp 13017 - 13022 (**2003**).
- [85] B. R. Hyun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch and E. L. Quitevis; *J. Phys. Chem. A* **106**, pp 7579 - 7585 (**2004**).
- [86] H. Shirota et E. W. Castner; *J. Phys. Chem. B* **109**, pp 21576 - 21585 (**2005**).
- [87] A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, C. M. Gordon; *Journal of Chemical Physics* **119**, pp 8549 - 8557 (**2003**).
- [88] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez and H. Grimm; *J. Phys. Chem. B* **109**, pp 22061 - 22066 (**2005**).
- [89] Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi, H. Hamaguchi; *Physica B* **732 - 734**, pp 385 -386 (**2006**).
- [90] M. Eugene , H. Luo, and S. Dai; *J. Phys. Chem. B* **113**, pp 159 - 169 (**2009**).
- [91] M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki and K. Nishikaw; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, pp 2959 - 2967 (**2010**).

Chapitre 2

Techniques

2.1 Diffusion des neutrons

Le neutron est une particule subatomique non chargée dont la masse est légèrement supérieure à celle d'un proton. Comme le neutron n'a pas de charge, il n'interagit pas avec le nuage électronique des atomes, mais il peut interagir avec les noyaux atomiques. Il peut être absorbé ou diffusé avec (diffusion inélastique) ou sans changement d'énergie (diffusion élastique). La technique de la diffusion neutronique est précisément basée sur la mesure de l'énergie et le moment échangés entre le neutron et l'échantillon. A partir de là on peut déterminer les propriétés structurales et dynamiques de l'échantillon. La théorie de la diffusion neutronique est détaillée dans la littérature et dans les livres comme ceux de Squires [1] et Lovesey [2]. La radioactivité est le phénomène naturel qui produit des neutrons libres, mais les flux nécessaires pour réaliser une expérience de diffusion de neutrons peuvent être obtenus seulement en utilisant des réacteurs nucléaires ou des sources de spallation. Les détails sur les sources de neutrons et sur les aspects instrumentaux peuvent être obtenus dans la série de livres édités par Sköld et Price [3].

2.1.1 Les propriétés des neutrons

Le neutron est défini comme une particule élémentaire neutre. En général les neutrons sont piégés dans le potentiel nucléaire d'un noyau atomique. Ils peuvent aussi être trouvés à l'état libre mais ils sont instables (durée de vie moyenne de 885.7 ± 0.8 s [4]) et se désintègrent en émettant un rayonnement bêta. Sa masse de 1.660×10^{-27} kg est proche de celle du proton et 1836 fois celle d'un électron. Le neutron a un moment magnétique intrinsèque $\mu = -1,9132\mu_n$, où μ_n est le magnéton nucléaire :

$$\mu_n = \frac{e\hbar}{2m_p} = 5,05078324 \times 10^{-27} \text{JT}^{-1} \quad (2.1)$$

Les neutrons peuvent être classés en catégories suivant leurs énergies, allant des neutrons dits ultra-froids aux neutrons dits chauds. Les relations utilisées pour lier l'énergie du neutron à sa vitesse ou à une température de référence sont les suivantes :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = k_B T \quad (2.2)$$

Le tableau 2.1 donne les magnitudes typiques des neutrons utilisés dans le domaine de la diffusion neutronique.

Entité	Unité	Définition	Ultra Froid	Froid	Thermique	Chaud
Energie E	meV		0.00025	1	25	1000
Température T	K	E/k_B	0.0029	12	290	12000
Longueur d'onde λ	Å	$h/(2mE)^{1/2}$	570	9	1.8	0.29
Vecteur d'onde k	Å ⁻¹	$(2mE)^{1/2}/\hbar$	0.011	0.7	3.5	22
Vitesse v	m/s	$(2E/m)^{1/2}$	6.9	440	2200	14000

Tableau 2.1: Caractéristiques des neutrons à différentes températures

2.1.2 Les sections efficaces de diffusion

Quand un neutron passe suffisamment proche d'un noyau atomique, deux éventualités peuvent se produire.

1. Le neutron est absorbé par le potentiel du noyau atomique.
2. Le neutron est diffusé. Dans ce cas des grandeurs physiques (énergie et quantité de mouvement) propres à lui deviennent susceptibles de changer.

Les sections efficaces de diffusion (σ_s) et d'absorption (σ_a) exprimées en barn (1 barn = 10^{-24}cm^2), peuvent être définies comme le ratio entre le nombre de processus de diffusion (I_s) ou d'absorption (I_a) par seconde et le flux de neutrons incident (I_0) par centimètre carré et par seconde :

$$\sigma_s = I_s/I_0 \quad (2.3)$$

$$\sigma_a = I_a/I_0 \quad (2.4)$$

2.1 Diffusion des neutrons

Les forces qui interviennent lors de la diffusion d'un neutron par un noyau sont de natures magnétiques et nucléaires. Comparée à la longueur d'onde du neutron (10^{-10}m), l'interaction nucléaire est de très courte portée ($10^{-14} - 10^{-15} \text{ m}$). Seules les ondes de type S interviennent dans la diffusion et on a une diffusion isotrope caractérisée par une longueur de diffusion b . La longueur de diffusion contient une partie imaginaire qui détermine les phénomènes d'absorption, ainsi qu'une partie réelle qui pourra être positive ou négative selon la nature respectivement attractive ou répulsive de l'interaction. La longueur de diffusion dépend de l'énergie du neutron incident (pour l'absorption), de l'isotope du noyau diffuseur et de l'état de spin du système neutron-noyau diffuseur. Pour un système formé par N atomes on peut donc définir une longueur de diffusion cohérente et une longueur de diffusion incohérente :

$$b_i^{\text{coh}} = \bar{b}_i \quad (2.5)$$

$$b_i^{\text{inc}} = \sqrt{\bar{b}_i^2 - \bar{b}_i^2} \quad (2.6)$$

La longueur de diffusion cohérente (b_i^{coh}) est la moyenne des longueurs de diffusion sur tous les isotopes et les états de spins. Sa contribution au signal total mesuré contient l'information sur la structure et la dynamique collective du système. L'écart type de cette moyenne va donner une contribution incohérente qui ne contient aucune information structurale, mais permet de suivre la dynamique "self" des atomes diffuseurs. L'origine des contributions cohérente et incohérente est liée au spin du neutron $s = 1/2$. L'état de spin total S_{tot} du système [Neutron($s=1/2$), Atom(s)] pouvant être $S^{+,-} = s \pm 1/2$, tout noyau de spin non nul possède donc deux longueurs de diffusion différentes, b^+ et b^- associées aux n^+ états de spin S^+ et n^- états de spin S^- :

$$n^+ = 2S^+ + 1 \quad , \quad n^- = 2S^- + 1 \quad (2.7)$$

Si les neutrons ne sont pas polarisés et si les spins nucléaires sont distribués aléatoirement nous avons :

$$\bar{b} = \frac{1}{n^+ + n^-} [n^+ b^+ + n^- b^-] \quad (2.8)$$

$$\overline{b^2} = \frac{1}{n^+ + n^-} [n^+ (b^+)^2 + n^- (b^-)^2] \quad (2.9)$$

Et dans le cas général, où différentes espèces atomiques ou isotopes α d'abondance relative c_α sont présentes dans le système :

$$\bar{b} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \frac{1}{2s_{\alpha} + 1} [(s_{\alpha} + 1) b_{\alpha}^+ + s_{\alpha} b_{\alpha}^-] \quad (2.10)$$

$$\overline{b^2} = \sum_{\alpha} c_{\alpha} \frac{1}{2s_{\alpha} + 1} [(s_{\alpha} + 1) (b_{\alpha}^+)^2 + s_{\alpha} (b_{\alpha}^-)^2] \quad (2.11)$$

On peut donc à partir des expressions de \bar{b} et $\overline{b^2}$ évaluer les sections efficaces cohérente et incohérente de l'atome lié :

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi \bar{b}^2 \quad (2.12)$$

$$\sigma_{\text{inc}} = 4\pi (\overline{b^2} - \bar{b}^2) = 4\pi (\overline{b^2} - \bar{b}^2) \quad (2.13)$$

et la section efficace totale sera :

$$\sigma_{\text{tot}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{inc}} = 4\pi \overline{b^2} \quad (2.14)$$

Les valeurs de longueurs de diffusion et des sections efficaces sont déterminées expérimentalement et tabulées [5]. Un cas expérimentalement important est celui de l'hydrogène, puisqu'il a une section efficace incohérente très large ($\sigma_{\text{inc}} = 79.9$ barn). Cette valeur est environ 15-20 fois plus grande que la section efficace typique des éléments plus habituels (C, O, N, ...). Par conséquent, le signal mesuré de tout système contenant une quantité relativement importante d'hydrogène sera dominé par la contribution incohérente des atomes d'hydrogène et on suivra sa dynamique "self". Par ailleurs la section efficace totale du deutérium est beaucoup plus petite et principalement cohérente ($\sigma_{\text{inc}} = 2.0$

2.1 Diffusion des neutrons

barn, $\sigma_{\text{coh}} = 5.6$ barn, $\sigma_{\text{tot}} = 7.6$ barn). Ainsi on peut utiliser la substitution isotopique pour masquer certains groupes ou augmenter le signal cohérent dans le cas où on est plutôt intéressé par l'étude de la structure du système [6].

2.1.3 Théorie de la diffusion des neutrons

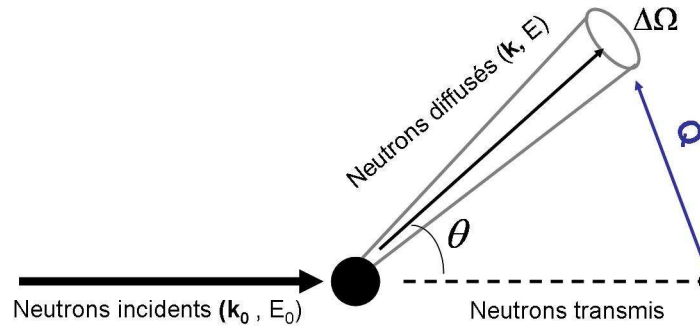


FIGURE 2.1: Représentation schématique d'une expérience de diffusion

Le schéma basique d'une expérience de diffusion neutronique est présenté dans la figure 2.1. Dans son interaction avec l'échantillon le neutron peut subir un changement de son moment et son énergie :

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0 \quad (2.15)$$

$$\hbar\omega = E - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) \quad (2.16)$$

où \mathbf{k} et \mathbf{k}_0 sont les vecteurs d'onde final et initial du neutron. En réalité, ce qu'on mesure, c'est la double différentielle de la section efficace, c'est à dire la probabilité qu'un neutron d'énergie E_0 et de vecteur d'onde \mathbf{k}_0 soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ et ait une énergie finale E et un vecteur d'onde \mathbf{k} . La double section efficace différentielle est donnée par l'équation [1, 2, 7] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \langle b_{\alpha} b_{\beta} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.17)$$

où \mathbf{r}_{α} et \mathbf{r}_{β} sont les positions des noyaux de l'échantillon et \mathbf{b}_{α} et \mathbf{b}_{β} leur longueurs de

diffusion définis précédemment.

En général la longueur de diffusion ne dépend pas de la position du noyau. Par conséquent les moyennes sur les états de spin et sur les coordonnées peuvent être prises séparément.

Dans ce cas :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{k}{k_0} \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \overline{b_{\alpha} b_{\beta}} \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (2.18)$$

On peut séparer cette équation en deux termes :

$$\begin{aligned} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} &= \frac{k}{k_0} \overline{b}^2 \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \\ &+ \frac{k}{k_0} \left(\overline{b}^2 - \overline{b}^2 \right) \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \end{aligned} \quad (2.19)$$

Et maintenant si on introduit les sections efficaces cohérentes et incohérentes définies avant, nous obtenons :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{\text{inc}} \quad (2.20)$$

Maintenant on définit la fonction de diffusion intermédiaire, $I(\mathbf{Q}, t)$:

$$I(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} \langle e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(t)} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\beta}(t)} \rangle \quad (2.21)$$

La transformée de Fourier spatiale de $I(\mathbf{Q}, t)$ nous donne la fonction de Van Hove dûment appelée la fonction de corrélation de paires dépendante du temps :

$$G(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{Q} \quad (2.22)$$

Et la transformée de Fourier dans le temps donne la fonction de diffusion ou le facteur de structure dynamique :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.23)$$

On peut définir de façon analogue les fonctions incohérentes correspondant au cas où le

2.1 Diffusion des neutrons

même diffuseur intervient aux instants 0 et t. Dans ce cas :

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{\alpha} e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\alpha}(t)} \quad (2.24)$$

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.25)$$

$$G_{\text{self}}(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}} d\mathbf{Q} \quad (2.26)$$

En utilisant les équations 2.19 - 2.24 nous avons :

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega_{\text{coh}}} = \frac{\sigma_{\text{coh}}}{4\pi} \frac{k}{k_0} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.27)$$

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega_{\text{inc}}} = \frac{\sigma_{\text{inc}}}{4\pi} \frac{k}{k_0} S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.28)$$

et

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \frac{1}{4\pi} \frac{k}{k_0} [\sigma_{\text{coh}} S(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega)] \quad (2.29)$$

Maintenant nous allons considérer le cas plus relevant pour l'étude présentée ici, c'est celui d'un liquide moléculaire hydrogéné où le signal mesuré nous donne fondamentalement la fonction de diffusion incohérente. Dans ce cas la fonction de diffusion intermédiaire est donnée par l'équation 2.24. On peut décomposer le vecteur $\mathbf{r}(t)$ repérant la position d'un noyau à l'instant t en trois composantes :

1. $\mathbf{T}(t)$: position du centre de masse de la molécule.
2. $\mathbf{R}(\Omega, t)$: position d'équilibre de l'atome dans la molécule lorsque cette dernière est dans l'orientation désignée par les angles d'Euler Ω .
3. $\mathbf{u}(t)$: vecteur de déplacement dû aux vibrations moléculaires.

$$\mathbf{r}(t) = \mathbf{T}(t) + \mathbf{R}(\Omega, t) + \mathbf{u}(t) \quad (2.30)$$

Pour pouvoir traiter le problème, nous sommes obligés de négliger tout couplage entre les trois composantes. Dans ce cas la fonction intermédiaire peut s'exprimer comme le

produit des trois fonctions de corrélation :

$$\begin{aligned} I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) &= \langle \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{T}(0))\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{T}(t)) \rangle \\ &\quad \langle \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{u}(0))\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{u}(t)) \rangle \\ &\quad \langle \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{R}(\Omega, 0))\exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}(\Omega, t)) \rangle \end{aligned} \quad (2.31)$$

Et la transformation de Fourier de la dernière expression conduit à la fonction de diffusion comme étant le produit de convolution de trois fonctions de diffusion :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = S_{\text{T}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{u}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{R}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.32)$$

La fonction de diffusion associée aux vibrations $S_{\text{u}}(\mathbf{Q}, \omega)$ peut être écrite sous la forme [7] :

$$S_{\text{u}}(\mathbf{Q}, \omega) = \exp(-2W_{\text{u}}(\mathbf{Q})) \{ \delta(\omega) + S_{\text{u}}^{\text{inél}}(\mathbf{Q}, \omega) \} \quad (2.33)$$

Où on définit le facteur de Debye-Waller comme :

$$2W_{\text{u}} = \langle u^2 \rangle Q^2 \quad (2.34)$$

Et le terme $\langle u^2 \rangle$ représente les déplacements carrés moyens de l'atome dû aux vibrations intermoléculaires. A partir de ces dernières considérations, on peut écrire le résultat final de la fonction de diffusion dans un liquide sous la forme :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = \exp(-2W(\mathbf{Q})) \{ S_{\text{T}}(\mathbf{Q}, \omega) \otimes S_{\text{R}}(\mathbf{Q}, \omega) + S^{\text{inél}}(\mathbf{Q}, \omega) \} \quad (2.35)$$

Les termes $S_{\text{T}}(\mathbf{Q}, \omega)$ et $S_{\text{R}}(\mathbf{Q}, \omega)$ vont résulter dans un élargissement mesurable du pic élastique qu'on appelle diffusion quasi-élastique. Pour des cas simples on peut dériver des expressions adéquates pour décrire ces termes. Ainsi si on peut décrire la diffusion translationnelle par une succession de sauts browniens, la loi de Fick nous permet d'établir un lien entre la fonction d'auto-corrélation $G_{\text{self}}(\mathbf{r}, t)$ et le coefficient de diffusion D .

Finalement on arrive à écrire [7] :

$$S_T(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{DQ^2}{\omega^2 + (DQ^2)^2} \quad (2.36)$$

Quand l'approximation d'un processus de diffusion continue lié à la loi de Fick n'est plus valable et nous commençons à voir le processus de diffusion par sauts, il existe des modèles plus complexes qui tiennent compte des détails microscopiques du processus de diffusion. Egalement il y a des modèles adaptés pour décrire des processus de diffusion en une ou deux dimensions ou dans des espaces confinés [8]. De la même façon il y a de nombreux modèles pour décrire la fonction $S_R(\mathbf{Q}, \omega)$ résultante de différents types de rotation ou de mouvements localisés. Mais avant de les présenter il convient d'introduire le facteur de structure élastique incohérent.

2.1.4 Le facteur de structure élastique incohérent

On peut séparer formellement la fonction intermédiaire I_{inc} en deux composantes, respectivement dépendante et indépendante du temps :

$$I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) = I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \infty) + I'_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, t) \quad (2.37)$$

Pour $t = \infty$, la corrélation entre la position de l'atome à l'instant initial et sa position à l'instant $t \rightarrow \infty$ disparaît et le terme $I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \infty)$ donne une information directe sur la région de l'espace accessible par les atomes diffuseurs. Dans ces conditions :

$$I(\mathbf{Q}, \infty) = \langle e^{i\mathbf{Qr}(\infty)} e^{-i\mathbf{Qr}(0)} \rangle = \langle e^{i\mathbf{Qr}(\infty)} \rangle \langle e^{-i\mathbf{Qr}(0)} \rangle \quad (2.38)$$

et

$$I(\mathbf{Q}, \infty) = |\langle e^{i\mathbf{Qr}(\infty)} \rangle|^2 = |\langle e^{-i\mathbf{Qr}(0)} \rangle|^2 \quad (2.39)$$

On notera que la quantité $I(\mathbf{Q}, \infty)$ a la dimension d'un facteur de structure. Elle est appelée le facteur de structure élastique incohérent ou bien Elastic Incoherent Structure Factor (EISF) en anglais. La transformée de Fourier de l'équation 2.37 nous donne la

loi de diffusion suivante :

$$S_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \omega) = I_{\text{inc}}(\mathbf{Q}, \infty)\delta(\omega) + S_{\text{inc}}^{\text{qél}}(\mathbf{Q}, \omega) \quad (2.40)$$

Donc l'EISF peut être déterminé à partir du rapport entre l'intensité purement élastique du signal et la somme des contributions élastique ($I^{\text{él}}$) et quasi-élastique ($I^{\text{qél}}$) [7] :

$$I(\mathbf{Q}, \infty) = A_0(\mathbf{Q}) = \frac{I^{\text{él}}(\mathbf{Q})}{I^{\text{él}}(\mathbf{Q}) + I^{\text{qél}}(\mathbf{Q})} \quad (2.41)$$

Différents types de mouvements donneront lieu à des dépendances en Q différentes pour l'EISF. Il est possible donc de déterminer les caractéristiques du mouvement d'un atome à partir de la mesure expérimentale de l'EISF(Q).

Le livre de Bee [7] recopie une grande quantité des modèles applicables à différents types de mouvements. Ici nous présenterons seulement le modèle que nous avons utilisé dans ce travail.

La rotation isotrope

Dans ce modèle la réorientation moléculaire est décrite comme la somme des rotations aléatoires de petite amplitude. La fonction de diffusion de ce modèle a été développée en 1966 par Sears et elle s'écrit comme suit [9] :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = A_0(\mathbf{Q})\delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(\mathbf{Q}) \frac{1}{\pi} \frac{\tau_l}{1 + \omega^2 \tau_l^2} \quad (2.42)$$

avec $A_l(\mathbf{Q}) = (2l + 1) j_l^2(\mathbf{QR})$ et $A_0(\mathbf{Q}) = \text{EISF} = j_0^2(\mathbf{QR})$. R est le rayon de la sphère de rotation et le signal quasi-élastique est donné par l lorentziennes de largeur $\tau_l = l(l + 1) D_r$, où D_r est la constante de diffusion rotationnelle.

2.1.5 Traitement des données d'une expérience de diffusion neutronique

Les étapes principales pour corriger les données obtenues dans un spectromètre de neutrons sont les suivantes.

Normalisation

Le flux de neutrons venant de la source n'est pas nécessairement constant dans le temps. Un compteur de neutrons (monitor) est utilisé en amont de chaque instrument, ainsi le comptage peut être normalisé par rapport au flux incident.

Soustraction de la cellule vide

Dans toute expérience de diffraction de neutrons, la mesure du bruit de fond ou du background est nécessaire. Le signal de l'échantillon corrigé sera :

$$D_S = D_{S+EC} - T(2\theta) \times D_{EC} \quad (2.43)$$

où D_{S+EC} est le signal mesuré de l'échantillon contenu dans sa cellule et D_{EC} est le signal du porte-échantillon vide. $T(2\theta)$ est un facteur qui dépend de la transmission et de la géométrie de l'échantillon, puisqu'il contient les **corrections d'auto-absorption et d'auto-écrantage**. Pour éviter les phénomènes de diffusions multiples, difficiles à corriger, on choisit l'épaisseur de l'échantillon telle que la transmission soit autour de 0.9.

Normalisation au vanadium

Les détecteurs des instruments ne présentent pas tous la même efficacité et ne couvrent pas le même angle solide. Il est donc nécessaire de normaliser les spectres de l'échantillon mesuré par celui d'un diffuseur purement élastique et incohérent comme le vanadium.

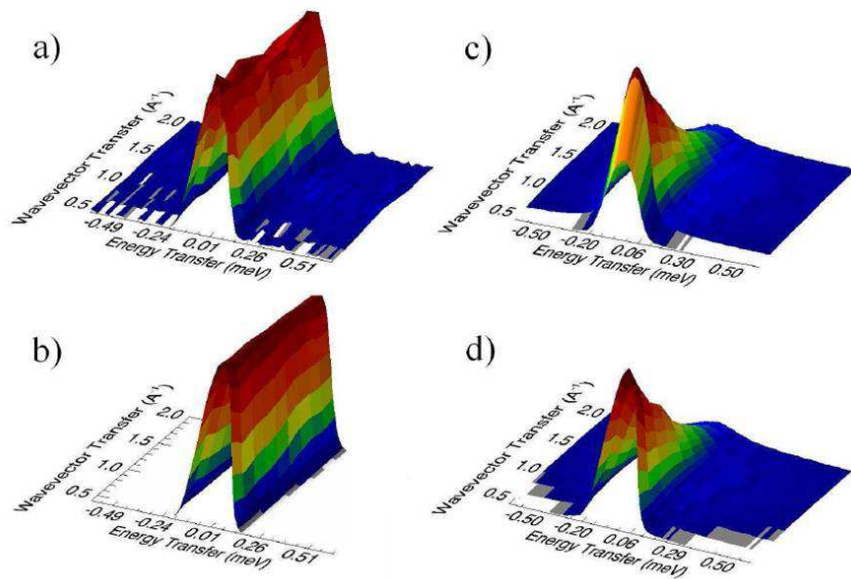


FIGURE 2.2: Données mesurées sur NEAT. a) Cellule vide. b) Données du Vanadium c) Bromure de 1-ethyl-3-methylimidazolium à 390K sans corrections. d) Bromure de 1-ethyl-3-methylimidazolium à 390K après correction.

Regroupement des spectres

En général la statistique sur chacun des détecteurs n'est pas suffisante, et les spectres sont regroupés pour améliorer la statistique. La figure 2.2 résume les différentes étapes d'un traitement de données typique. Les données sont celles du bromure de 1-ethyl-3-methylimidazolium collectées sur NEAT.

2.1.6 Instrumentation

Il y a de nombreux instruments permettant de faire différents types de mesures de diffusion neutronique [3]. Nous présentons seulement les spectromètres à temps de vol utilisés dans ce travail.

Spectromètres à temps de vol

Les spectromètres à temps de vol (Figure 2.3) sont utilisés pour effectuer des mesures inélastiques ou quasi-élastiques de diffusion des neutrons. Pour cela il faut déterminer le changement d'énergie du neutron lors de son interaction avec l'échantillon. Dans un réacteur ils utilisent une géométrie dite "directe", où l'énergie incidente est constante

2.2 Les rayons-X

et l'énergie finale est variable et déterminée par la mesure du temps de vol. Par contre, dans une source de spallation on utilise la géométrie "inverse", avec une énergie incidente variable et une énergie finale constante [10, 11].

Les deux instruments utilisés dans notre travail sont IN5 à l'Institut Laue Langevin [12] et NEAT au Helmholtz-Zentrum Berlin (HZB) [13]. Tout les deux sont des instruments à géométrie directe où la création de pulses de neutrons monochromatiques est réalisée en utilisant un système de choppers. En même temps un signal est généré pour identifier le temps de référence, $t = 0$. Ce pulse de neutrons est diffusé ensuite par l'échantillon et éventuellement une partie des neutrons subira un changement d'énergie. Puis en mesurant le temps que les neutrons mettent pour arriver au détecteur, on détermine la vitesse des neutrons diffusés. La distance entre l'échantillon et les détecteurs est typiquement de quelques mètres permettant une détermination précise de la vitesse des neutrons diffusés. Les détecteurs couvrent un grand angle solide, permettant de mesurer simultanément une grande région de la fonction $S(Q, \omega)$.

Sur les deux instruments utilisés ici, IN5 et NEAT, la longueur d'onde incidente et la résolution peuvent être choisies de façon très flexible. Les paramètres utilisés dans nos mesures sont résumés dans le tableau 2.2.

Instrument	λ (Å)	Résolution (FWHM) (μeV)	Q_{\min} (Å ⁻¹)	Q_{\max} (Å ⁻¹)
IN5	5.0	100	0.2	2.2
NEAT	5.1	113	0.4	2.0

Tableau 2.2: Paramètres utilisés lors des mesures sur IN5 et NEAT

2.2 Les rayons-X

Les neutrons et les rayons-X sont deux outils complémentaires pour l'étude de la structure de la matière. Comme on vient de le voir les neutrons interagissent avec les noyaux atomiques. Par contre, les photons vont interagir avec le nuage électronique des atomes. De ce fait, l'intensité diffusée est une fonction linéaire du nombre atomique pour les rayons X, alors que dans le cas des neutrons elle est proportionnelle à la section efficace, laquelle varie de façon quasi-aléatoire dans le tableau périodique. Par conséquent

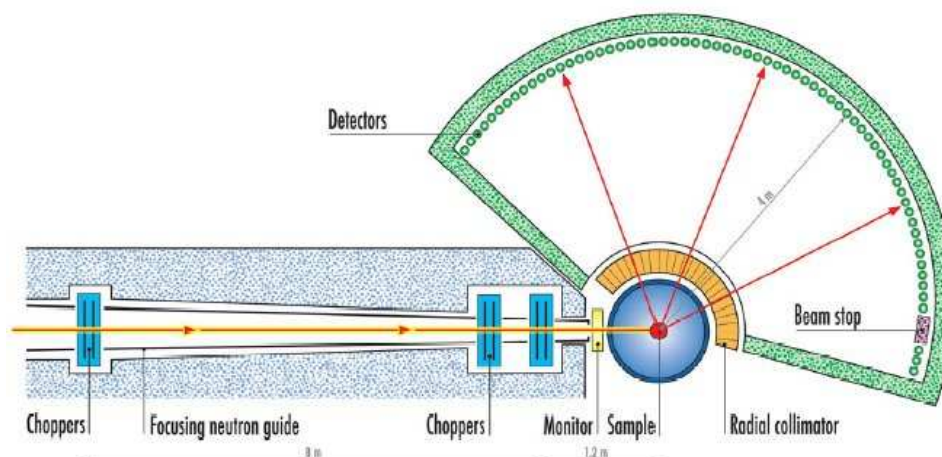


FIGURE 2.3: Représentation schématique d'un spectromètre de temps de vol

les deux techniques sont hautement complémentaires et la combinaison des deux permet d'obtenir une meilleure compréhension de la structure du système étudié.

La théorie de la diffraction des rayons X par les liquides a été introduite par Zernicke et Prins (1929, 1927) [15, 16] et par Debye et Menke (1930) [17]. Les rayons-X peuvent être facilement créés dans un laboratoire, il suffit d'accélérer des électrons et de les faire entrer en collision avec une anode métallique généralement en cuivre. Mais l'utilisation de la radiation de synchrotron présente d'énormes avantages. En plus de la grande différence en termes d'intensité par rapport à un appareil de rayons X conventionnel, elle permet de façon pratique la réalisation des expériences de diffraction de rayons X de haute énergie (HEXRD, high-energy X-ray diffraction en anglais). Ainsi l'absorption diminue fortement et les processus de diffusion deviennent prépondérants, facilitant les procédures de correction. Dans ces conditions il est possible de mesurer les propriétés du "bulk" et accéder à des grandes valeurs de transfert de moment pour obtenir une bonne résolution spatiale [18].

2.2.1 La diffraction des rayons-X

La figure 2.4 représente un schéma typique de diffraction des rayons X. Un faisceau monochromatique est mis en collimation sur un échantillon composé de N centres de diffusion. Le faisceau diffracté dans un angle 2θ par rapport au faisceau incident est

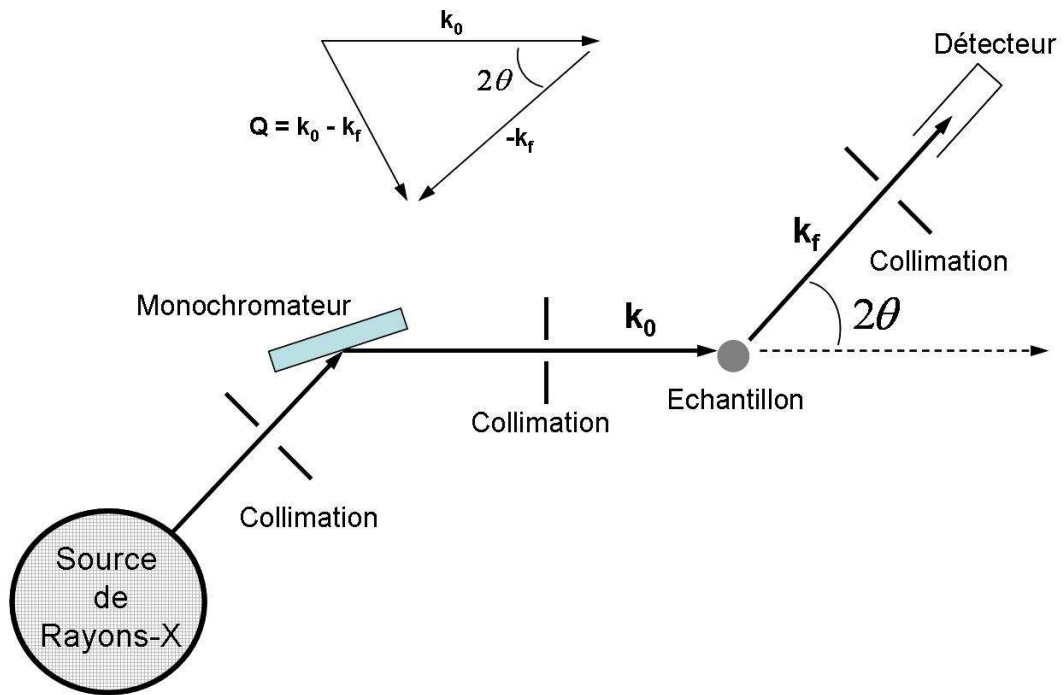


FIGURE 2.4: Schéma typique de diffraction des rayons X.

déteçté par un détecteur couvrant un angle solide $d\Omega$ [19]. Le vecteur de transfert de moment est : $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_0 - \mathbf{k}_f$, or pour les rayons X nous avons $|\mathbf{k}_0| \approx |\mathbf{k}_f|$, par conséquence $Q = |\mathbf{Q}| = 2k_i \sin \theta = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$. Pour un seul centre de diffusion situé à l'origine, la diffusion est dite isotrope et peut être représentée par une onde sphérique. Si nous avons N centres diffuseurs, les différences de phases entre les ondes diffusées par chaque centre vont moduler l'intensité mesurée. Il est possible de définir la section de diffusion différentielle comme [19] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} |f_a(\mathbf{Q})|^2 \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (2.44)$$

où $f_a(\mathbf{Q})$ est le facteur de forme atomique :

$$f_a(\mathbf{Q}) = \int \mathbf{n}(\mathbf{r}_e) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_e) d\mathbf{r}_e \quad (2.45)$$

où $n_e(\mathbf{r}_e)$ représente la densité électronique.

On note qu'on peut séparer l'intensité mesurée en deux facteurs. Le premier est caractéristique de chaque atome, pendant que le deuxième dépend de la position des atomes. Celui là nous permet de définir le facteur de structure $S(Q)$:

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{i=1}^N \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i) \right|^2 \quad (2.46)$$

Dans le cas d'un système monoatomique, les facteurs de forme de tous les centres de diffusion sont identiques et on obtient facilement le facteur de structure. D'ici, on peut ensuite obtenir la fonction de distribution de paire $g(r)$. La fonction de diffraction $S(Q)$ et la fonction de distribution de paire $g(r)$ sont liées par des transformées de Fourier directe et inverse [19] :

$$\begin{cases} S(\mathbf{Q}) = 1 + \rho_0 \int [g(\mathbf{r}) - 1] \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ g(\mathbf{r}) = 1 + \frac{1}{\rho_0(2\pi)^3} \int [S(\mathbf{Q}) - 1] \exp(-i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d\mathbf{Q} \end{cases} \quad (2.47)$$

Il faut noter que dans un liquide la structure est isotrope, donc on peut simplifier l'équation 2.46 :

$$S(Q) = 1 + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \frac{\sin(Qr)}{Qr} \right\rangle \quad (2.48)$$

Dans ce cas les relations entre $S(Q)$ et $g(r)$ peuvent aussi s'écrire :

$$\begin{cases} S(Q) = 1 + \frac{4\pi\rho_0}{Q} \int_0^\infty r [g(r) - 1] \sin(Qr) dr \\ g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \end{cases} \quad (2.49)$$

On note que $S(Q \rightarrow \infty) = 1$ et $g(r \rightarrow \infty) = 1$. On trouve aussi dans la littérature les fonctions $D(r)$ et RDF, définis comme :

$$D(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty r [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (2.50)$$

$$\text{RDF} = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) \quad (2.51)$$

2.2 Les rayons-X

$D(r)$ est la fonction de densité. Sa pente à petit r est proportionnelle à la densité du système mesuré ρ_0 et RDF est la fonction de distribution radiale. Le nombre de coordination \bar{n} est donné par :

$$\bar{n} = \int_{r_1}^{r_2} RDF(r)dr = 4\pi\rho_0 \int_{r_1}^{r_2} g(r)r^2dr \quad (2.52)$$

où r_1 et r_2 sont les distances entre deux minimums consécutifs de $g(r)$. Dans le cas d'un système contenant plus qu'un type d'atome, il faut généraliser les équations précédentes. Nous aurons ainsi [19] :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(Q) = F(Q) + \sum_{\alpha} c_{\alpha}f_{\alpha}^2(Q) \quad (2.53)$$

Où $F(Q)$ est la fonction d'interférence totale et c_{α} la concentration de chaque espèce. Les facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(Q)$ peuvent être définis de façons différentes selon le formalisme choisit (Faber-Ziman, Ashcroft-Langren ou Bhatia-Thornton). Pour le premier nous avons :

$$F(Q) = \sum_{\alpha\beta} c_{\alpha}c_{\beta}f_{\alpha}f_{\beta}[S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \quad (2.54)$$

Ces facteurs de structure partiels peuvent s'écrire comme :

$$S_{\alpha\beta}(Q) = S_{\beta\alpha}(Q) = 1 + \frac{1}{c_{\alpha}c_{\beta}N} \left\langle \sum_{i \in N_{\alpha}, j \in N_{\beta}} \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}} \right\rangle \quad (2.55)$$

où $N_{\alpha,\beta}$ est le nombre d'atomes de types respectivement α et β . Par transformation de Fourier de $S_{\alpha\beta}(Q)$ on calcule $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$\begin{cases} S_{\alpha\beta}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^{+\infty} r[g_{\alpha\beta}(r) - 1]\sin(Qr)dr \\ g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2r\rho_0} \int_0^{+\infty} Q[S_{\alpha\beta}(Q) - 1]\sin(Qr)dQ \end{cases} \quad (2.56)$$

où $g_{\alpha\beta}(r)$ est la probabilité de trouver une paire d'atomes α et β distants de r . On rappelle que ρ_0 est la densité totale du système, et que $S_{\alpha\beta}(Q \rightarrow \infty) = 1$ pour tout α et β en analogie avec $S(Q)$ du système monoatomique défini avant. En plus, par une transformée de Fourier de $F(Q)$ on trouve la fonction de distribution de paire totale

pondérée :

$$g(r) = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^{+\infty} F(Q) \sin(Qr) dQ = \sum_{\alpha\beta} c_\alpha c_\beta f_\alpha f_\beta [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \quad (2.57)$$

2.2.2 Traitement des données

Dans une expérience de diffraction de rayons-X, l'intensité enregistrée suit en général la loi suivante :

$$I(q) = PAN (I_{eu}^{coh} + I_{eu}^{Compton} + I_{eu}^{mul}) \quad (2.58)$$

avec P la polarisation, A un facteur d'absorption et N une constante de normalisation, I_{eu}^{coh} l'intensité de la diffraction cohérente, $I_{eu}^{Compton}$ l'intensité de la diffraction Compton et I_{eu}^{mul} qui désigne la diffraction multiple. Et le facteur de structure est donné par l'expression :

$$S(Q) = [I_{eu}^{coh} - (\langle f^2(Q) \rangle - \langle f(Q) \rangle^2)] / \langle f(Q) \rangle^2 \quad (2.59)$$

où $\langle f \rangle$ est le facteur de diffusion moyen de l'échantillon.

Plusieurs étapes de corrections sont nécessaires pour extraire $S(Q)$ à partir de l'intensité mesurée. Elles sont les suivantes :

1. Correction du temps de latence des détecteurs.
2. Correction de la diffusion du porte échantillon.
3. Correction de diffusion multiple.
4. Correction de polarisation.
5. Correction d'absorption.
6. Normalisation.
7. Correction de la diffusion Compton.
8. Correction de la diffusion Laue.

Toutes ces corrections sont détaillées dans le manuel du logiciel PDFgetX [20], utilisé pour corriger nos mesures.

2.2.3 Instrumentation

Nos expériences de diffraction de rayons-X ont été faites au Japon sur la ligne BL04B2 du synchrotron SPring-8 [21] présentée sur la figure 2.5. C'est une ligne de haute énergie ($E > 37.8\text{keV}$), équipée d'un diffractomètre à deux axes et dédié aux systèmes liquides et amorphes [22, 23]. Un monochromateur courbé fixé avec un angle de Bragg de 3° permet de faire des expériences avec trois énergies différentes selon le cristal utilisé. La région angulaire accessible avec le bras principal est comprise entre 10° et 150° avec un pas minimal de 10^{-4} degrés. Les paramètres correspondants à nos expériences sont résumés dans le tableau 2.3.

Energie	Si(220) : 61.6 keV
Résolution	$\Delta E/E = 10^{-3}$ à 15 m du monochromateur.
Flux de photons	$\approx 7 \times 10^{11}$ (photons/sec/ $1 \times 1\text{mm}^2$ à 100 mA)
Dimensions du faisceau	Largeur : 0.7mm Hauteur : 2.5mm

Tableau 2.3: Les paramètres utilisés dans nos expériences sur BL04B2

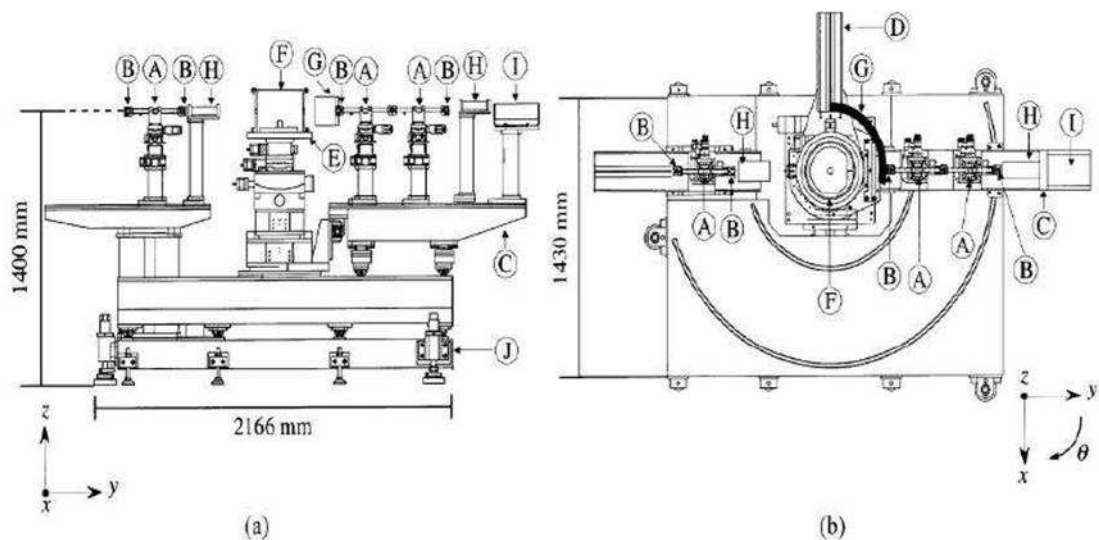


FIGURE 2.5: Une vue schématique du diffractomètre à deux axes BL04B2 à SPring8 au Japon [23]. (a) Vue de coté, (b) Vue de dessus : A, Collimateur ; B, fente ; C, bras 2θ ; D, bras secondaire 2θ ; E, theta stage ; F, Chambre sous vide ; G, absorber des neutrons du faisceau direct ; H, Chambre d'ionisation ; I, Détecteur ; J, table

2.3 Calorimétrie

La calorimétrie différentielle à balayage, ou bien en anglais Differential Scanning Calorimetry (DSC), est une technique thermo-analytique qui permet l'étude des propriétés thermodynamique d'un système, tels que le diagramme de phase, les températures de cristallisation, fusion et de transition vitreuse ainsi que l'enthalpie de nombreuses réactions chimiques [24, 25]. Dans une expérience de DSC, la seule quantité mesurée est le flux de chaleur entre l'échantillon et l'appareil. On place l'échantillon et une référence dans le cryofour, on chauffe puis on refroidit linéairement tout en enregistrant l'évolution de la température, et la puissance de chauffage et de refroidissement fournies séparément à l'échantillon et à la référence. L'expérience se déroule à pression constante et à vitesse de chauffage et de refroidissement constante. Dans ces conditions :

$$\left(\frac{dq}{dt}\right)_P = \frac{dH}{dt} \quad (2.60)$$

où "q" est la quantité de chaleur fournie. Le flux de chaleur est donné par l'équation :

$$\Delta \left(\frac{dH}{dt}\right) = \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{Echantillon}} - \left(\frac{dH}{dt}\right)_{\text{Reference}} \quad (2.61)$$

H est le potentiel thermodynamique dûment appelé enthalpie et s'exprime sous la forme $H = E + pV$. En l'absence de champs externes, l'enthalpie s'écrit sous sa forme la plus simple $H = U + pV$.

Ici E est l'énergie du système, H l'enthalpie, U l'énergie interne, P la pression exercée, et V le volume. Le flux différentiel de la chaleur de l'équation 2.61 peut être positif ou négatif. Dans toutes les réactions endothermiques, l'échantillon absorbe de la chaleur, par conséquent ce phénomène nécessite plus de puissance de chauffage ce qui induit un $\frac{dH}{dt}$ positive. Par contre pour les réactions exothermiques $\frac{dH}{dt}$ est négative.

2.3.1 Description de l'expérience

Un calorimètre contient en général deux creusés identiques, un contenant l'échantillon et l'autre le matériau de référence. Le processus de chauffage est assuré par une résistance

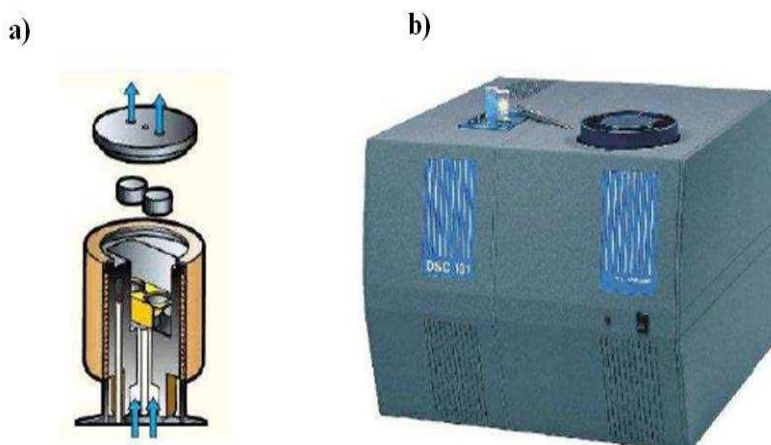


FIGURE 2.6: a) Schéma du porte échantillon de notre instrument la DSC 131 b) une photo de la DSC 131

de haute précision placée sous chacun des deux creusets et assistée par ordinateur. La différence de courant fournie à chaque résistance est la seule grandeur mesurée durant l'expérience et elle sert à calculer $\Delta \left(\frac{dH}{dt} \right)$. Pour faire nos mesures de calorimétrie différentielle on a utilisé des creusets en aluminium comme porte échantillon remplis d'environ 5mg de LI. Les creusés sont ensuite mis dans l'instrument sous une atmosphère d'azote pour éviter les phénomènes d'oxydation surtout à haute température. Des pics apparaissent en correspondance avec des phénomènes de cristallisation et de fusion, la figure 2.7 montre un exemple de mesures réalisées sur les échantillons EmimBr, BmimBr et HmimBr. Elles montrent des phénomènes de fusion lors du chauffage de l'EmimBr à environ 351K et du BmimBr à environ 354K. On aperçoit aussi des phénomènes de transition vitreuse à $T_g \approx 234K$ (figure 2.7) pour l'EmimBr et à $T_g \approx 224K$ (figures 2.7, 2.8) pour le BmimBr suivis d'une cristallisation autour de 300K. Puis finalement l'HmimBr montre deux phénomènes de transition vitreuse à $T_{g1} \approx 190K$ et $T_{g2} \approx 225K$ (figure 2.7). Pour calculer l'enthalpie d'un phénomène de cristallisation ou de fusion, il faut calculer la surface au dessous du pic qui l'identifie. On a :

$$\int \left(\frac{dq}{dt} \right)_{\text{Echantillon}} dt = \Delta H_{\text{Echantillon}} \quad (2.62)$$

En considérant que la capacité calorifique de la référence est constante en fonction du temps, $\Delta H_{\text{Reference}}$ s'annule automatiquement puisque le niveau de la référence est déjà pris en compte. Par conséquent la capacité calorifique est définie comme

$$C_p = \left(\frac{dq}{dt} \right)_p = \left(\frac{dH}{dt} \right)_p \quad (2.63)$$

2.3.2 Instrumentation

Toutes nos mesures de DSC ont été faites à l'Institut Laue Langevin en utilisant l'appareil DSC 131 de SETARAM. L'instrument DSC 131 est conçu selon la technologie des thermocouples Chromel Constantan ainsi qu'un système de chauffage à résistances

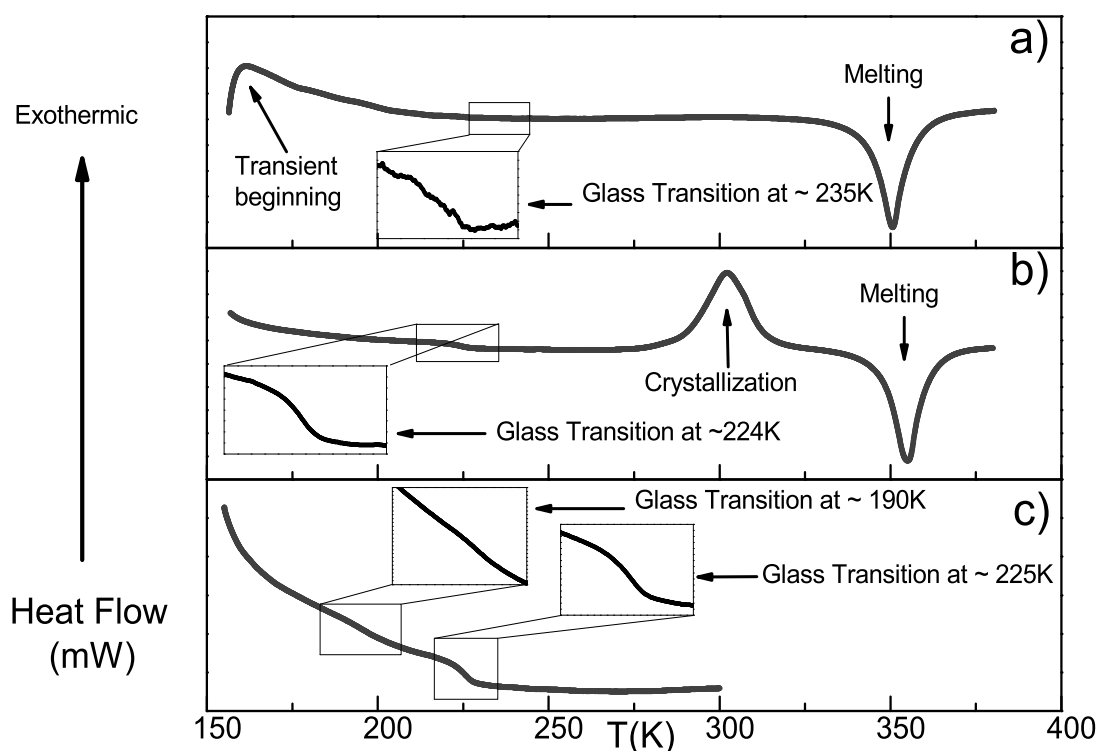


FIGURE 2.7: Des mesures de DSC à vitesse de chauffage constante de 5k/min. La chaleur spécifique de chaque échantillon est calculée à partir du déplacement fugace du niveau de la référence au début de l'expérience. a) 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bromide $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$. b) 1-Butyl-3-methylimidazolium Bromide $[\text{Bmim}]^+[\text{Br}]^-$. c) 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bromide $[\text{Hmim}]^+[\text{Br}]^-$

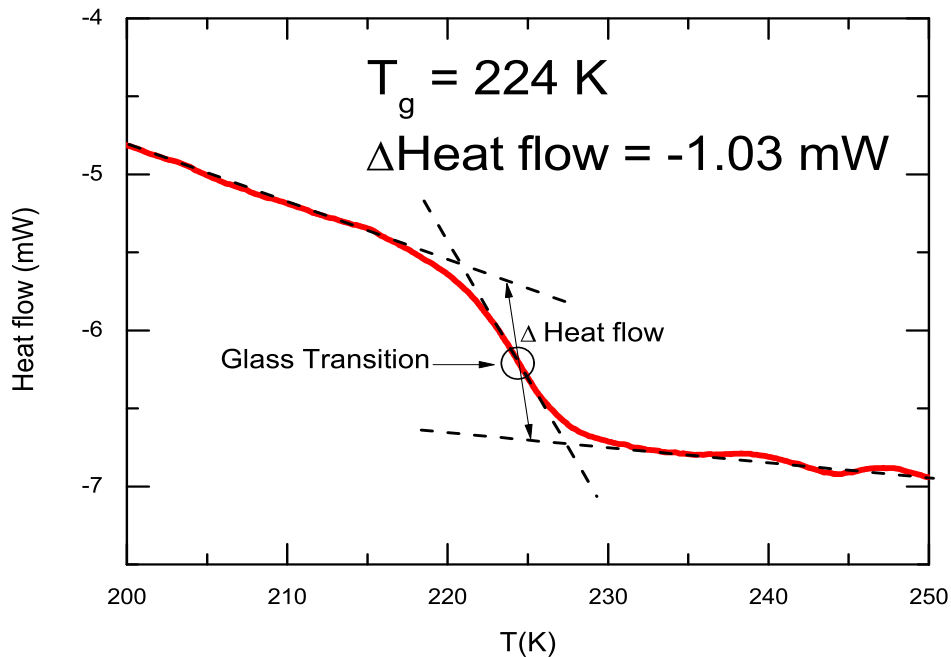


FIGURE 2.8: Transition de phase du BmimBr mesurée sur l'instrument DSC131

électriques pour produire des taux de chauffage et de refroidissement raisonnables. Des creusets spéciaux en aluminium de capacité de 30 mm^3 chacun sont utilisés, assurant ainsi un bon contact thermique entre les creusets et les capteurs. Un système de ventilation à gaz inerte (azote) est utilisé dans la chambre de mesure pour éviter les phénomènes d'oxydation à haute température et de condensation et de congélation à basse température.

2.4 Simulations

Le développement des ordinateurs à partir de la deuxième guerre mondiale signifia le début d'une nouvelle ère dans le domaine de la recherche, celle des simulations et calculs par ordinateur, qui aujourd'hui sont devenus presque inévitables. En effet, la complexité des phénomènes naturels est telle que souvent il est impossible de les décrire par des équations ou modèles mathématiques résolubles analytiquement. Il faut donc recourir aux calculs numériques pour modéliser ces phénomènes et essayer de comprendre leur origines et leur nature. Il existe de nombreuses techniques de simulation. Ainsi uniquement dans le domaine de la recherche sur la matière condensée, on peut trouver des calculs

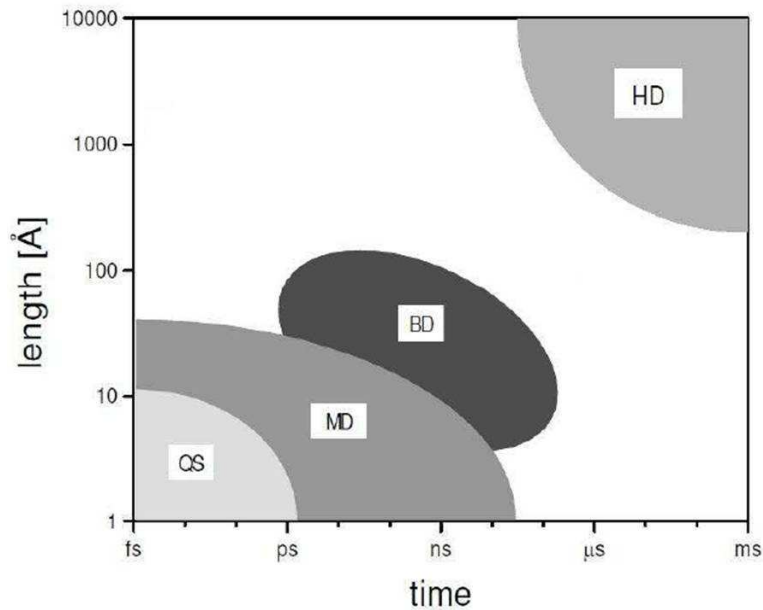


FIGURE 2.9: Comparaison schématique des simulations : (HD) Hydrodynamique des fluides. (BD) Dynamique Brownien. (MD) Dynamique Moléculaire. (QS) Mécanique Quantique

ab-initio basés sur les formalismes de la mécanique quantique ou sur les approximations de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), des simulations avec des méthodes semi-empiriques ou utilisant des potentiels complètement empiriques, jusqu'à arriver aux modèles dits de "coarse-graining" ou les modèles de réseaux. Les calculs réalisés sont aussi très variés, allant de la simple minimisation de la structure électronique ou nucléaire aux simulations de Monte Carlo (MC) ou Dynamique Moléculaire (DM) jusqu'aux calculs de Dynamique Brownienne (DB) [26]. Le temps nécessaire pour accomplir une simulation est fortement lié au degré de précision recherché et à la taille du système étudié. La figure 2.9 montre de façon schématique le temps et les distances qu'on peut explorer avec quelques unes des techniques mentionnées.

Ici nous décrivons uniquement les principes des simulations de dynamique moléculaire basés sur des champs de force empiriques, c'est la méthode utilisée dans notre travail. Une description plus détaillée peut être trouvée dans les livres de Allen et Tildesley [26] et de Rapaport [27].

2.4.1 Champs de forces

Dans une simulation dite classique, un champ de force est utilisé afin de reproduire le mieux possible les interactions intra- et intermoléculaires du système. En général, pour un système à N particules, le potentiel d'interaction s'écrit de la façon suivante :

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.64)$$

où v_i représente le potentiel d'interaction entre i particules et \mathbf{r}_i le vecteur de position de la particule i . La plupart des champs de force utilisent l'approximation des paires de particules et on écrit :

$$V(\mathbf{r}^N) = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V^{\text{eff}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = V_{\text{lié}} + V_{\text{non-lié}} \quad (2.65)$$

On note que les termes de $V_{\text{lié}}$ comportent les liaisons atomiques, tandis que les termes du potentiel $V_{\text{non-lié}}$ comportent les interactions de Van der Waals et électrostatiques. Des exemples typiques des expressions utilisées pour décrire les différentes interactions liées et non-liées sont donnés dans le tableau 2.4.

Les interactions de Van der Waals, sont en général représentées par un potentiel de

Termes liés et non-liés		Formules
Potentiel de Van der Waals	(non-liés)	$V_{\text{vdW}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right]$
Potentiel électrostatique	(non-liés)	$V_{\text{élec}} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$
Potentiel d'élongation	(liés)	$V_{\text{élongation}} = k_{\text{élongation}}(b - b_0)^2$
Potentiel de flexion	(liés)	$V_{\text{flexion}} = k_{\text{flexion}}(\theta - \theta_0)^2$
Potentiel de torsion	(liés)	$V_{\text{torsion}} = k_{\text{torsion}}[1 + \cos(m\phi - \delta)]$
Potentiel impropre	(liés)	$V_{\text{impropre}} = k_{\text{impropre}}(\omega - \omega_0)^2$

Tableau 2.4: Termes du potentiel effectif

Lennard-Jones. Elles agissent entre les atomes proches qui ne sont pas liés de manière covalente. Par conséquent, elles sont répulsives à très courte distance et attractives à moyenne portée. Le paramètre ϵ de la formule du potentiel de Van der Waals (V_{vdW}) (tableau 2.4) est la profondeur du puits de potentiel et σ le paramètre de collision. Les

interactions électrostatiques sont décrites par la loi de Coulomb entre deux charges. q_i et q_j sont les charges des atomes i et j distants de r_{ij} et ϵ_0 est la constante diélectrique du vide.

Le potentiel d'élongation $V_{\text{élongation}}$ est celui des liaisons covalentes entre deux atomes. En général il est représenté par un simple potentiel harmonique de constante de raideur $k_{\text{élongation}}$ qui varie en fonction du type d'atome et de la nature de la liaison covalente (simple, double ou triple). Pour tenir compte des interactions entre les autres atomes plus proches voisins, d'autres potentiels sont introduits. Le terme de la flexion de constante de force k_{flexion} décrit la déformation de l'angle de valence θ entre trois atomes liés par des liaisons covalentes. Par ailleurs, des termes de torsions qui sont plus faibles que ceux d'avant décrivent les rotations existant entre quatre atomes liés. Le paramètre principal du potentiel de torsion (V_{torsion}) est ϕ qui définit l'angle de torsion entre les quatre atomes du dièdre. Les autres paramètres sont la constante d'interaction k_{torsion} et le paramètre de multiplicité du potentiel de torsion m . Finalement un dernier terme diédrale dit impropre est parfois utilisé pour maintenir la planéité autour de certains atomes. Ce potentiel impropre (V_{impropre}) est représenté par un potentiel harmonique de raideur k_{impropre} .

Ainsi dans l'absence d'un potentiel externe la fonction du potentiel totale d'un champ de force sera

$$\begin{aligned}
 V_{\text{total}} = & \sum_{\text{élongation}} k_b(b - b_0)^2 + \sum_{\text{flexion}} k_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \\
 & \sum_{\text{dièdrepropre}} k_\phi[1 + \cos(m\phi - \delta)] + \sum_{\text{dièdreimpropre}} k_\omega(\omega - \omega_0)^2 + \\
 & \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{i < j} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned} \tag{2.66}$$

Cette formule est en général utilisée dans tous les champs de force. Par contre la différence entre ces champs de forces réside dans les paramètres des potentiels utilisés dans l'équation 2.66. Dans la littérature on peut trouver de nombreux champs de force, parmi les plus populaires on citera le champs de forces MM3 [28], MM4 [29], Dreiding [24], SHARP [31], VALBON [32], UFF [33], CFF95 [34], AMBER [35], CHARMM

[36], OPLS [37] and MMFF [38].

2.4.2 Equations du mouvement

L'intégration numérique des équations de mouvement de Newton pour chaque atome est à la base de la dynamique moléculaire classique. Elles s'écrivent :

$$\begin{cases} m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2} = \mathbf{f}_i(t) \\ \mathbf{f}_i(t) = -\frac{\partial V(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i(t)} \end{cases} \quad (2.67)$$

où $V(\mathbf{r}^N)$ est l'énergie potentielle du système, appelée aussi champs de force dans le langage de la simulation, et m_i , \mathbf{r}_i et \mathbf{f}_i sont respectivement la masse, la position et la force agissant sur l'atome i . Il y a divers algorithmes pour intégrer numériquement ces équations, mais le plus simple est celui de Verlet [39]. On peut le dériver simplement à partir de l'expansion de Taylor pour $m\mathbf{r}_i$:

$$\begin{cases} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} + \dots \\ \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t^2}{2} \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} + \dots \end{cases} \quad (2.68)$$

La somme des deux développements nous donne :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \Delta t^2 \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} + O(\Delta t^4) \quad (2.69)$$

La fonction d'intégration est primordiale pour calculer la position et la vitesse des atomes aux temps successifs. Un mauvais choix du pas de temps de la simulation peut engendrer des résultats erronés voire des divergences dans l'énergie totale du système si la valeur de Δt choisie est trop grande. Par contre, si Δt est trop petite, l'intégration des équations du mouvement sera correcte, mais le temps de calcul ne sera pas optimal, puisque l'on aura besoin de beaucoup plus de pas de simulation.

2.4.3 Ensembles statistiques

L'intégration des équations du mouvement présentée au dessus conserve le nombre des atomes, le volume et l'énergie totale du système. Elles produisent donc une trajectoire dans l'ensemble statistique micro-canonique (NVE). Afin de comparer aux résultats des expériences, on peut avoir besoin de travailler sous d'autres conditions, très souvent à T et/ou P constantes. Il y a diverses méthodes qui permettent de travailler dans l'ensemble canonique (NVT) ou isobare-isotherme (NPT).

Ensemble NVT

C'est l'ensemble qui conserve la température, le volume et le nombre de particules. Dans cet ensemble, tout échange d'énergie endothermique ou exothermique est fait avec un thermostat ou un réservoir externe qui modélise l'environnement du système. La méthode la plus directe pour conserver la température constante est appelé "direct temperature scaling". Mais elle est peu physique et ne reproduit pas l'ensemble canonique. Donc elle ne devrait être utilisée que dans les étapes d'initialisation. Ensuite il existe des méthodes plus réalistes telles que les thermostats de Berendsen [15] ou de Nosé-Hoover [41, 42].

Ensemble NPT

C'est l'ensemble qui conserve la pression, la température et le nombre de particules constants. Dans cet ensemble le volume et donc la densité du système ne seront pas constants mais fluctueront autour d'une valeur moyenne. On utilise les mêmes thermostats déjà présents et la pression est contrôlée avec un barostat de Berendsen [15], Andersen [43] ou Hoover [44].

Références

- [1] G.L. Squires ; *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*, Cambridge University Press (1978).
- [2] S. W. Lovesey ; *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Clarendon Press (1986).
- [3] K. Skold, D.L. Price ; *Methods of experimental physics*, Academic press (1986).
- [4] W-M Yao et al ; *Journal of Physics G : Nuclear and Particle Physics* 33, pp 1231 - 1232 (2006).
- [5] V. F. Sears ; *Neutron News* 3, issue 3, 26 - 37 (2006).
- [6] M. Bee ; *J. Phys. IV* 10, pp 1 - 14 (2000).
- [7] M. Bee ; *Adam Hilger Quasielastic Neutron Scattering*, (1988).
- [8] H. Jobic ; *J. Phys. IV* 10, pp 77 - 104 (2000).
- [9] V. F. Sears ; *Canadian J. Phys* 44, pp 1279 - 1297 (1966).
- [10] H. Casalta ; *J. Phys. IV* 10, pp 15 - 26 (2000).
- [11] R. Eccleston ; “Time-of-Flight inelastic scattering” in *Neutron and X-ray Spectroscopy* Springer (2006).
- [12] <http://www.ill.eu/>
- [13] www.helmholtz-berlin.de/
- [14] M. Johnson, J. Combet et B. Frick ; *J. Phys. IV* 10, pp 27 - 44 (2000).
- [15] F. Zernicke and J. A. Prins ; *Z. Phys.* 41, pp 184 (1927).
- [16] F. Zernicke and J. A. Prins ; *Z. Phys.* 56, pp 617 (1929).

- [17] P. Debye and H. Menke; *Phys. Z.* 31, pp 797 (1930).
- [18] J. Neufeind; *J. Mol. Liq.* 98-99, pp 87 - 95 (2002).
- [19] H. E. Fischer, A. C. Barnes and P. S. Salmon; *Rep. Prog. Phys.* 69, pp 233 (2006).
- [20] Y. Jeong, J. Thompson, T. Proffen, S. Billinge; PDFgetX v. 1.1. Y. Jeong, J. Thomson, T. Proffen, A. Perez, S. Billinge; *J. Appl. Cryst.* 34, pp 536 (2001).
- [21] M. Isshikia, Y. Ohishi, S. Goto, K. Takeshita, T. Ishikawa; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 467 - 468, pp 663 - 666 (2001).
- [22] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, I. Sakai; *J. Phys. : Condensed Matter* pp 506101 (2007).
- [23] S. Kohara, K. Suzuya, Y. Kashihara, N. Matsumoto, N. Umesaki, I. Sakai; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 467 - 468, pp 1030 - 1033 (2001).
- [24] A. J. Dean; *The Analytical Chemistry Handbook New York : McGraw Hill*, pp. 15.1-15.5 (1995).
- [25] A. Douglas, F. J. Holler and T. Nieman; *Principles of Instrumental Analysis (5 ed.)* New York, pp 805 - 808 (1998).
- [26] M. P. Allen et D. J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids* Oxford Clarendon Press (1989).
- [27] D. C. Rapaport; *Cambridge University Press The Art Of Molecular Dynamics Simulations*, (2004).
- [28] W. L. Cui, F. B. Li, and N. L. Allinger.; *J. Amer. Chem. Soc.* 115, pp 2943 (1993).
- [29] N. Nevins, J. H. Lii, and N. L. Allinger.; *J. Comp. Chem.* 17, pp 695 (1996).
- [30] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III; *J. Phys. Chem.* 94, pp 8897 - 8909 (1990).
- [31] M. A. Robb, F. Bernardi, and M. Olivucci.; *Chem. Phys. Lett.* 217, pp 513 (1994).
- [32] T. Cleveland and C. R. Landis.; *J. Amer. Chem. Soc.* 118, pp 6020 (1996).
- [33] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Skiff; *J. Am. Chem. Soc.* 114, pp 10024 (1992).
-

RÉFÉRENCES

- [34] Z. W. Peng, C. S. Ewig, M-J. Hwang, M. Waldman, and A. T. Hagler. ; *J. Phys. Chem. 101*, pp 7243 - 7252 (**1997**).
- [35] W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell, and P. A. Kollman. ; *J. Amer. Chem. Soc. 117*, pp 5179 - 5197 (**1995**).
- [36] A. D. Mackerell, J. Wiorkiewicz-kuczera, and M. Karplus. ; *J. Amer. Chem. Soc. 117*, pp 11946 (**1995**).
- [37] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, and J. Tiradorives. ; *J. Amer. Chem. Soc. 118*, pp 11225 - 11236 (**1996**).
- [38] T. A. Halgren. ; *J. Comp. Chem. 17*, pp 490 - 519 (**1996**).
- [39] L. Verlet ; *Phys. Rev. 159*, pp 98 - 103 (**1967**).
- [40] H. J. C. Berendsen et al. ; *J. Chem. Phys. 81*, 3684 - 3690 (**1984**).
- [41] S. Nosé ; *Mol. Phys. 52*, pp 255 - 268 (**1984**).
- [42] W. G. Hoover ; *Phys. Rev. A 31*, pp 1695 - 1697 (**1985**).
- [43] H. C. Andersen ; *J. Chem. Phys. 72*, pp 2384 - 2393 (**1984**).
- [44] W. G. Hoover ; *Phys. Rev. A 34*, pp 2499 - 2500 (**1986**).

Chapitre 3

Structure du bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

3.1 Résumé

Ce chapitre est consacré à l'étude de la structure d'un prototype de liquide ionique, le bromure du 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EmimBr) en combinant une approche numérique et une approche expérimentale. Contrairement à la majorité des liquides ioniques, l'EmimBr présente la particularité de cristalliser facilement. La structure cristalline étant connue, cela nous a permis de comparer la structure du liquide à celle du cristal et d'examiner le degré de similarité¹.

Le facteur de structure $S(Q)$ de l'EmimBr liquide a été mesuré par diffraction des rayons X de haute énergie en utilisant la ligne BL04B2 du synchrotron SPring-8 (Japon). Parallèlement, nous avons entrepris des simulations de dynamique moléculaire qui nous ont aidés à mieux comprendre la structure. La première étape dans la simulation a consisté à choisir le champ de force optimal pour mener cette étude. Nous avons testé 20 combinaisons différentes de champs de force et distributions de charges proposées dans la littérature. Nous avons comparé les paramètres de maille ainsi obtenus avec les valeurs expérimentales ce qui nous a permis de sélectionner la meilleure combinaison. Ensuite, nous avons utilisé ce potentiel pour effectuer les calculs numériques. Le $S(Q)$ ainsi calculé est en excellent accord avec les données expérimentales et reproduit bien la position et l'intensité des principaux pics situés autour de 1.7, 4 et 6 \AA^{-1} . Nous avons ensuite calculé en détail toutes les contributions partielles du facteur de structure ainsi que de la fonction de distribution radiale, $g(r)$. Nos résultats montrent que la distribution des charges est ordonnée au delà de la distance maximale accessible dans nos calculs (18 \AA) et que de grandes similarités dans la distribution des atomes de Br autour du cation existent entre le liquide et le cristal. On peut obtenir une vision globale de la structure en étudiant les $g(r)$ et $S(Q)$ partiels entre les centres géométriques des anneaux imidazole (C) et les anions (Br). Le fait le plus surprenant est que la distribution C-C du

1. B. Aoun, A. Goldbach, S. Kohara, J-F. Wax, M. A. Gonzàlez and M-L. Saboungi ; *J. Phys. Chem. B* 114, pp 12623 (2010)

liquide présente des valeurs non nulles à des distances beaucoup plus proches que celles correspondantes au premier pic de cette distribution dans le cristal. Les orientations relatives entre ces paires proches montrent une organisation autour d'une configuration parallèle ou antiparallèle.

L'analyse des $S(Q)$ partiels montre que le pic principal observé dans le facteur de structure mesuré à 1.7 Å est dû au maintien d'un ordre topologique à courte distance. En plus les facteurs de structure partiels C-C et Br-Br présentent un pic très prononcé à 1.1 Å correspondant à un pic négatif dans le facteur de structure partiel C-Br. Le résultat net est une annulation presque totale de ce pic qui se réduit à un petit épaulement que nous avons obtenu expérimentalement.

En conclusion, nos résultats indiquent que la distribution des anions autour des cations dans le liquide ressemble à celle observée dans le cristal. Par contre cette similarité n'est pas observée dans les fonctions de corrélation anion-anion ou cation-cation. En particulier, signalons qu'à l'état liquide, certaines paires de cations peuvent se situer à des distances beaucoup plus proches que dans le cristal en adoptant une configuration parallèle ou antiparallèle. La simulation confirme l'ordre topologique qui est à l'origine de l'apparition d'un pic bien défini dans le facteur expérimental de structure.

3.2 Introduction

Low-melting organic salts are attracting widespread attention because of potential applications as solvents in chemical reaction and separation technology and electrolytes in photovoltaic and fuel cells. They are usually formed by pairing large, asymmetrically substituted cations such as the tetraalkylammonium, N-alkylpyridinium, or N,N-dialkylimidazolium ions with halide ions, symmetrical polyfluorides such as BF_4^- and PF_6^- , or large, asymmetric entities such as the bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (TFSI) anion. The physicochemical properties of these so-called room-temperature ionic liquids (RTILs) are of particular interest, because they are the key to understanding the distinct and widely variable characteristics of RTILs[1]. In spite of the large number of experimental and theoretical studies that have appeared in the literature in the past 10 years, the understanding of the properties of RTILs at a molecular level remains a great challenge because of the complexity of their intermolecular interactions[2]. The most fundamental property at a microscopic level is the local arrangement of the molecules in the liquid, and in recent years, a large number of computational investigations have addressed the problem of determining the molecular structure of RTILs (see ref [3] and references therein). Those simulation studies predict specific structural features such as ion distributions, anion ordering on intermediate length scales, formation of nonpolar domains due to tail aggregation of cations, and variable molecular alignments at surfaces and interfaces. However, their results depend strongly on the force-field employed [4] and should be validated by comparison with experimental data. Unfortunately, it is very difficult to probe experimentally the bulk structure of RTILs because of the large number of atoms involved and the broad distance distributions present in the liquid. Thus, although the number of laboratory studies which target local structural aspects at a molecular level employing, for example, NMR, Raman and IR spectroscopy are abundant, few experimental results on the short- and intermediate-range order of these complex organic liquids by X-ray or neutron scattering techniques have been reported. Among those, the most detailed study was carried out by Hardacre et al. [5], who investigated the structure of the model RTIL 1,3-dimethylimidazolium (dmim) chloride by

neutron diffraction with isotopic substitution, combined with a computational analysis of the experimental data. They showed the existence of significant charge ordering in this liquid, as well as some qualitative similarities between the liquid and the crystalline structures of this compound. They also investigated the structure of the salts formed by hexafluorophosphate (PF_6) [6] and bis(trifluoromethanesulfonyl) amide (NTf_2) with dmim [7]. Although the former is comparable to the structure of $[\text{dmim}]\text{Cl}$ and resembles to some extent that of the crystal, the latter shows little similarity with the structure of the corresponding crystal phase, a behavior attributed to the conformational flexibility of the anion [7]. The existence of local structures in the liquid reminiscent of those in the crystalline phase has also been proposed from the analysis of Raman and X-ray diffraction data taken on 1-butyl-3-methylimidazolium (bmim) chloride and $[\text{bmim}]\text{Br}$ [8] and $[\text{bmim}]\text{I}$ [9]. Similarly, the main diffraction peak observed in a series of alkyimidazolium fluorohydrogenate RTILs studied by high-energy X-ray diffraction has been correlated with the layer structure of the crystal [10, 11]. Triolo et al. also found a substantial degree of order in the amorphous states of $[\text{bmim}]^+[\text{PF}_6]^-$ [12], as well as a complex crystal polymorphism that seems to be very common in RTILs [8, 13]. Another characteristic feature of the structure of RTILs is the existence of a large degree of intermediate-range order in the liquid due to the separation of polar and nonpolar domains in RTILs with large neutral chains. This was suggested initially from simulation results [14, 15] and confirmed later by Triolo et al. by means of X-ray diffraction on a series of alkylmethylimidazolium salts with different chain lengths [16]. As mentioned above, the large number and complexity of the intermolecular interactions prevents the possibility to derive detailed structural models of the liquid phase from X-ray or neutron-diffraction measurements alone, even when both are combined. However, with a combination of experiment and simulation, it becomes possible to obtain detailed insight into the local organization of RTILs. Takahashi et al. performed a neutron-diffraction experiment on chloroaluminate ionic liquids ($\text{MemIC} - \text{AlCl}_3$) and discussed the anion-cation correlations with the aid of an ab initio quantum-chemistry simulation [17]. Fujii et al. matched MD simulations with in-house X-ray scattering measurements of $[\text{emim}]\text{TFSI}$ to focus on conformational changes of anion and cation in the liquid [18]. They find that, in this

3.3 Experimental Details

case, the crystal structure is largely modified in the liquid due to the existence of two conformers of the anion, whereas only one is present on the crystal. The role of the conformational isomerism of the cation in determining the spatial distribution around the anion has also been demonstrated by combining X-ray measurements on [emim]BF₄ with MD simulations [19].

Here, we report high-energy X-ray diffraction (HEXRD) measurements on 1-ethyl-3-methylimidazolium bromide complemented with molecular-dynamics (MD) simulations. Because the crystalline structure of [emim]Br is known [20], we simulate both liquid and crystal and explore the local similarities between the two phases. The Br⁻ ion has a relatively large X-ray form factor; therefore, the structural features related to the distribution of the anion around the cation and the anion-anion correlations at larger distances can be identified. Finally, high-energy X-rays allow measurements up to high momentum transfer Q ($4\pi\sin\theta/\lambda$); 2θ , scattering angle; λ , wavelength), making it possible to achieve high real-space resolution in the Fourier transform of the structure factor $S(Q)$.

3.3 Experimental Details

The starting material, [emim]Br (ACROS, 99.0%), was dried under high vacuum at 363 K for 24 h. After cooling, it was transferred to an Ar-filled glovebox, where samples were loaded into quartz capillaries with 1 mm outer diameter. The filled capillaries were under Ar reconnected to a vacuum line, heated above the melting point of [emim]Br (ca. 353 K), and carefully evacuated before being flame-sealed. HEXRD experiments were carried out at the SPring-8 high-energy X-ray diffraction beamline BL04B2 by using a photon energy of 61.5 keV obtained with a Si(220) monochromator. The capillaries were mounted in a furnace, and X-ray diffraction patterns were measured in transmission geometry at 358 K in the Q range (Q_{\min}, Q_{\max}) (0.5, 20 Å⁻¹). The measured coherent scattering intensities $I(Q)$ were normalized to the Faber-Ziman X-ray weighted average

structure factors $S(Q)$:

$$I(Q) = |\langle f(Q) \rangle|^2 [S(Q) - 1] + \langle |f(Q)|^2 \rangle \quad (3.1)$$

where $f(Q)$ is the X-ray form factor and angular brackets represent averages over all atoms. Details of the data analysis can be found elsewhere [21]. The average pair distribution function (pdf) $g(r)$ was obtained via Fourier transformation of $S(Q)$ according to

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1]S(Qr)M(Q)D(Q) \quad (3.2)$$

where ρ is the atomic number density and $M(Q)$ is a modification function introduced to reduce termination errors [22].

3.4 Simulation Details

In order to select the best force field for studying the structure of liquid and crystalline [emim]Br, we first performed a set of geometrical optimizations by using the module in the Materials Studio 4.2 package [23]. We tested the five force fields available in Forcite in combination with four different charge distributions by performing crystal minimizations to reproduce the experimental crystal structure. The best match was obtained by combining the intramolecular and van der Waals parameters given by Dreiding [24] with the partial charges proposed by Andrade [25]. The [emim] cation is shown in Figure 3.1 with the atom labeling convention used here (Supporting Simulation Materials). MD simulations were then performed by using DLPOLY 2.16 [3]. A crystal structure was generated by replicating the experimental unit cell to create a supercell containing $4 \times 4 \times 3$ unit cells and 192 pairs of [emim]⁺ and Br⁻ ions. This was simulated at 300 K and 1 bar in the isobaric-isothermal (NPT) ensemble by using the Berendsen thermostat and barostat with relaxation constants of 1 and 5 ps, respectively [27]. A time step of 1 fs and a cutoff of 15 Å were used for the nonbonding forces, and electrostatic interactions were computed with the Ewald method and the same real-space cutoff. A simulation run of 500 ps served to determine the stability of

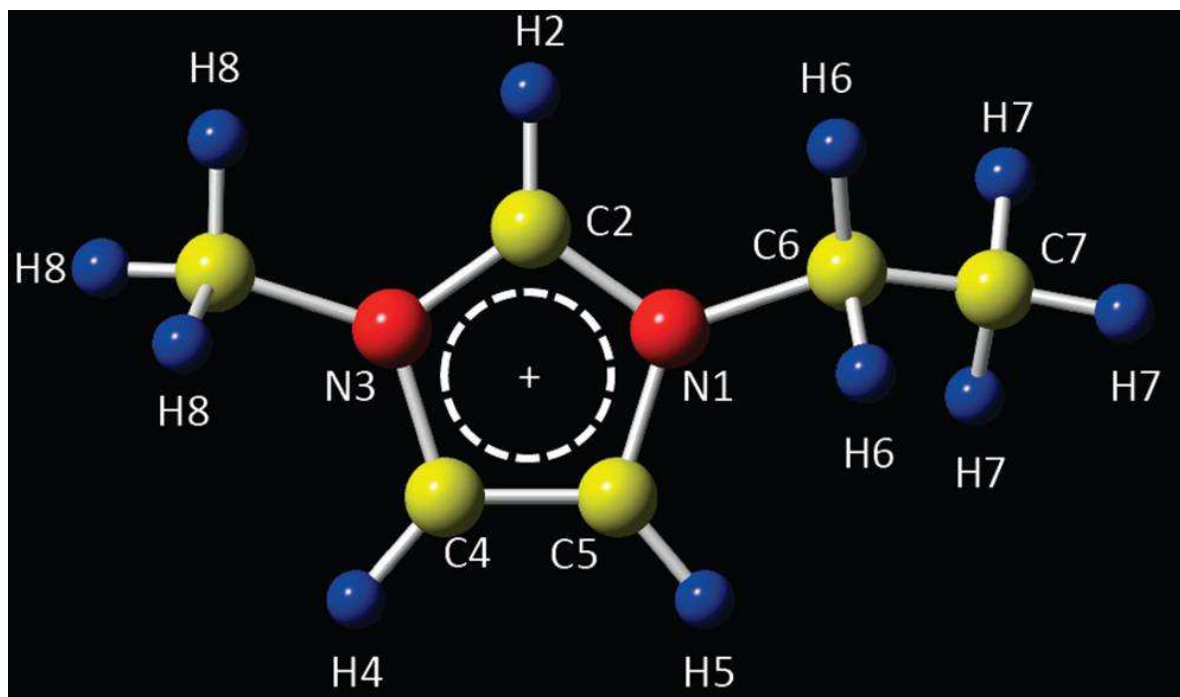


FIGURE 3.1: Structure of 1-ethyl-3-methylimidazolium cation.

the crystal and the corresponding lattice parameters at 300 K. The lattice parameters obtained for the equilibrated structure were a) 8.89 Å (+1.6%), b) 8.12 Å (+1.5%), c) 12.86 Å (+1.6%), and β) 109.8°(-0.1%), where the values in parentheses correspond to the differences with the experimental values. The density of the simulated crystal was 1.45 g/cm³, 4.6% lower than the experimental density. The crystal was then simulated for 100 ps in the canonical ensemble (NVT) with an equilibration run of 100 ps followed by a production run of 1 ns, saving the trajectory every 1 ps for further analysis. The average thermodynamic properties during the production run were $\langle T \rangle = 300 \pm 3\text{K}$, $\langle P \rangle = 0.2 \pm 0.9\text{Kbar}$ $\langle U \rangle = -222 \pm 1\text{kJ/mol}$. No noticeable diffusion was observed, confirming the stability of the crystal with the force field and charges employed. The crystal structure obtained from the simulation was compared with the crystallographic results in the literature [20] and found to be in generally good agreement.

To simulate the liquid state, we generated a disordered configuration by using the Amorphous Cell module of Materials To simulate the liquid state, we generated a disordered configuration by using the Amorphous Cell module of Materials Studio 4.2 with 125 pairs of [emim]⁺ and Br⁻ ions at low density. The system was then equilibrated with

DLPOLY 2.16 [3] to perform a series of NPT simulations starting at 800 K and annealing at 700, 600, 500, 400, and 360 K. Each run lasted for 500 ps, and the final configuration corresponded to a liquid density of 1.34 g/cm³, in good agreement with the estimate of 1.33 g/cm³ obtained with the additivity method proposed by Ye and Shreeve [7]. The final configuration was equilibrated during 1 ns at 360 K under NVT conditions, followed by a production run of 3 ns where the positions were saved every 5 ps for further analysis. The thermodynamic properties obtained were $\langle T \rangle = 360 \pm 4\text{K}$, $\langle P \rangle = -0.3 \pm 1.1\text{Kbar}$ $\langle U \rangle = -198 \pm 1\text{kJ/mol}$

To confirm that our equilibration procedure led to a well equilibrated liquid structure that did not depend on the initial configuration, a second disordered configuration was obtained by melting the crystal at 800 K and repeating the previous annealing procedure. The density obtained at 360 K was 1.35 g/cm³, in agreement with the previous result. The structural results obtained from the analysis of this system were also in perfect agreement with those obtained previously.

Partial pdfs $g_{ab}(r)$ were calculated for each pair of inequivalent atom types (a,b) by averaging over the NVT ensemble and then Fourier transformed to give partial structure factors $S_{ab}(Q)$. X-ray weighted average structure factors $S(Q)$ were calculated by taking into account the form factor and concentration of each atom type. Finally, average pdfs $g(r)$ were calculated with eq 3.2 with the same procedure as that used for the X-ray data. Although the charges used in the simulation correspond to a charge of +1 and -1 on the [emim]⁺ cation and Br⁻ anion, respectively, it should be kept in mind that there is not necessarily complete charge transfer in ionic systems and that the average structure factor may be modified as a result [29].

3.5 Results and Discussion

The simulated and measured average structure factors $S(Q)$ are shown in Figure 3.2, together with the intramolecular and intermolecular contributions obtained from the simulation. The experimental $S(Q)$, dominated by the intense peak at $Q \approx 1.7 \text{ \AA}^{-1}$ with a small shoulder at $Q \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$, presents some similarities with that of [emim]BF₄

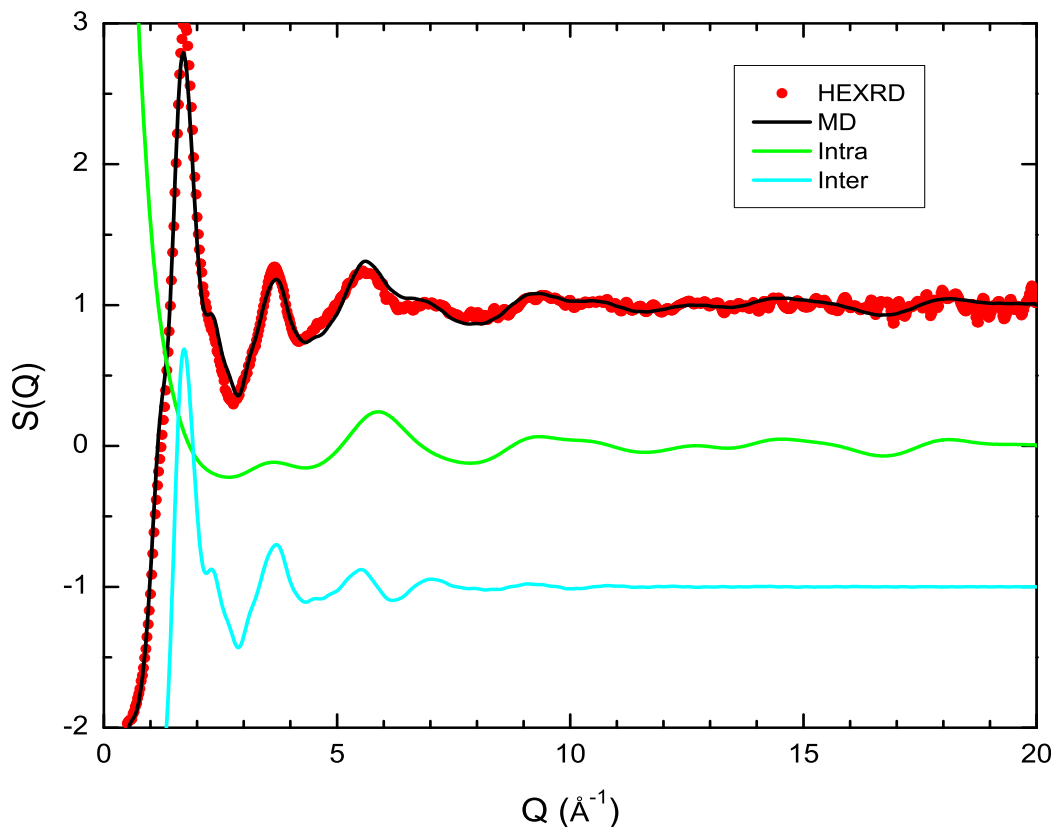


FIGURE 3.2: X-ray weighted average structure factors obtained from the HEXRD experiment and MD simulations. The simulated intra- and intermolecular contributions are also shown.

[19] : in both cases, the first peak is followed by a second peak slightly below 4 \AA^{-1} , a third one close to 6 \AA^{-1} , and some less well-defined oscillations beyond. The $S(Q)$ is significantly different from the RTIL liquid formed by the $[\text{emim}]^+$ cation and the more complex bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide anion [18]. The simulation reproduces the main experimental features quite well, including the shoulders on either side of the main peak. The corresponding pdfs shown in Figure 3.3 are also in good agreement, although the simulation overemphasizes somewhat the intramolecular structure. The simulation reproduces reasonably well the pronounced peaks observed experimentally at ≈ 3.7 , ≈ 4.8 , and $\approx 5.6 \text{ \AA}$, although some differences appear between 4 and 4.6 \AA . The pdf shows small but clear oscillations up to 14 \AA (inset to Figure 3.3), consistent with the strong main peak in $S(Q)$. To identify the origin of the observed peaks, we calculated the partial contributions to the average pdf. Figure 3.4 shows the five partial pdfs involving

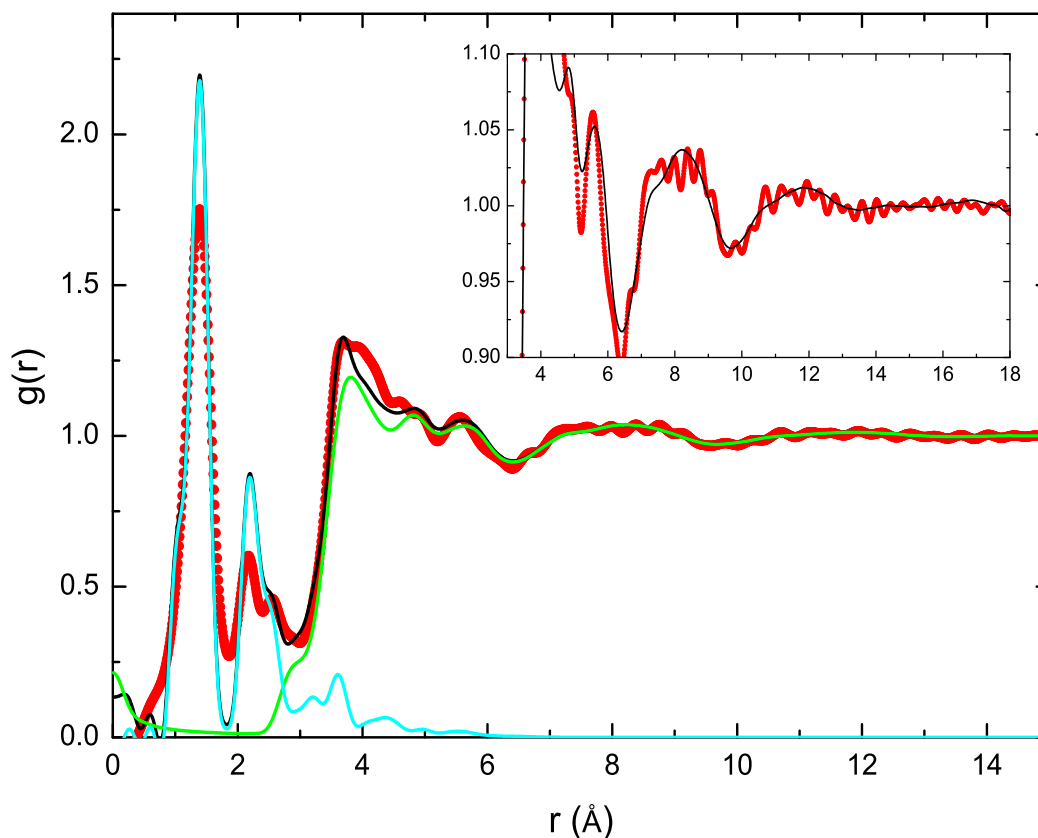


FIGURE 3.3: X-ray weighted average pdfs obtained from the HEXRD experiment and MD simulations. The intra- and intermolecular contributions to the latter are also shown. Same notation as in Figure 3.2. The inset shows an enlargement of the long-range oscillations.

the Br^- anion and the N, C (sp²), C(sp³), H, and Br atoms, which contribute 60% to the total pdf. The sum of these weighted partials shows the same features as the average pdf. The close H-Br contacts produce the peak at 2.9 Å. The remaining features cannot be assigned to a single partial pdf, but the main contributions to the first peak at 3.7 Å come from the contacts between Br and C atoms, either those of the ring or those in the methyl and ethyl chains. Although the Br-Br partial pdf has a broad first peak extending from 5 to 9.5 Å with a maximum around 6-7 Å, the total pdf has instead a dip at this distance due to the minima found in other important contributions such as N-Br and C-Br. In Figure 3.5, we compare the simulated intermolecular pdfs of crystal and liquid. As expected, only the crystal shows well defined order beyond 14 Å. However, the first few features below 6 Å present remarkable similarities between crystal and liquid. In particular, the position and intensity of the first, second, and fourth peaks largely

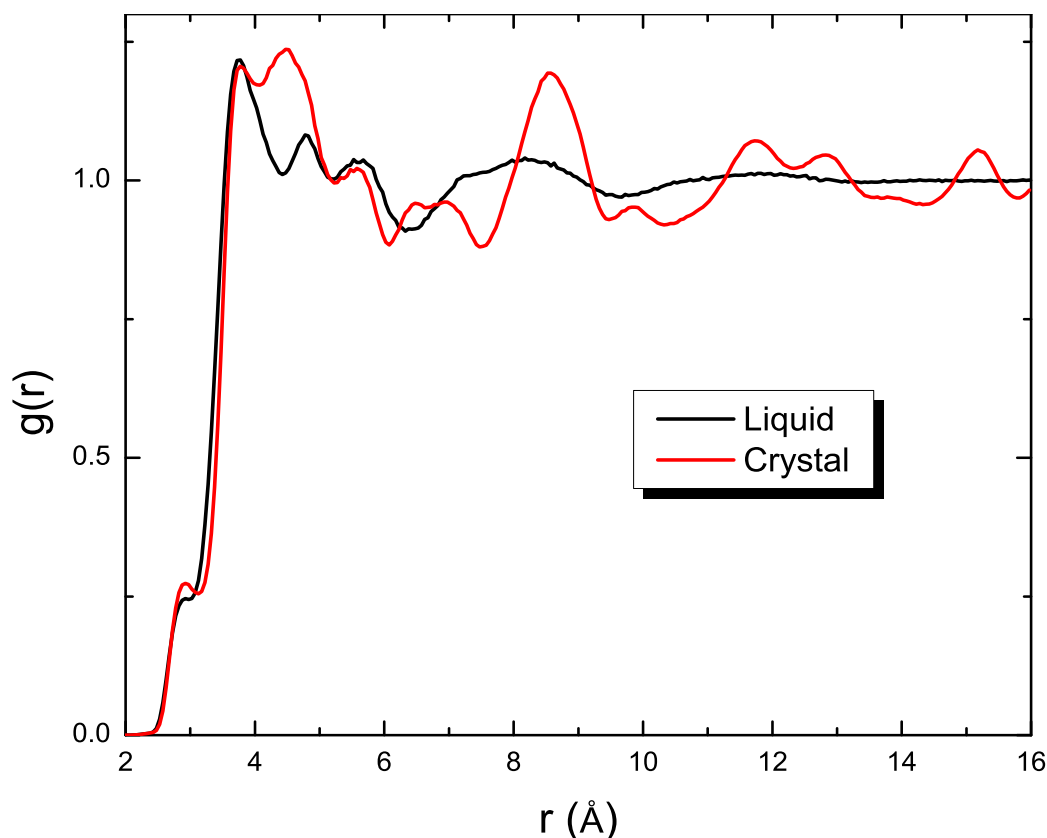


FIGURE 3.5: Intermolecular pdfs for the liquid and the crystal.

C4 correlations between liquid and crystal extends to the second coordination cell, this is not the case for the C5, for which the intense second peak around 4.5 Å in the crystal is damped in the liquid and shifted to larger r . The N1 correlation is again quite similar for both phases, but the N3 shows a broad peak in the crystal that is split into two peaks for the liquid : the one at shorter r indicates significantly closer Br-N3 contacts in the liquid, like for the Br-C2 and Br-C5 pairs. The difference between liquid and crystal in the third peak of the total pdf (Figure 3.5) is due mainly to the reduced intensity of the Br-N3 and Br-C5 partials in the liquid in this region. Overall, the distribution of Br- anions around the [emim] cation exhibits significant similarities between the liquid and the crystal but with two important differences : the anions are distributed more symmetrically around the ring in the liquid and approach the ring atoms more closely. To visualize the general ordering of cations and anions in the system, Figure 3.7a shows three partial pdfs representing the correlations between the geometrical centers of the imidazolium rings (RC) and the Br anions. The three partials for the liquid, shown in the

inset, clearly exhibit the charge ordering typical of ionic liquids, extending beyond the maximum distance of the simulation, 18 Å. The first and most intense peak, appearing at 4.6 Å, corresponds to the cation-anion correlations. The RC-Br pdf exhibits a second well-defined peak at 5.9 Å, overlapping the first peak of the Br-Br pdf. Although the RC-Br pdf exhibits a well-defined first coordination shell, similar to that observed in the crystal, this is not the case for the RC-RC and Br-Br liquid pdfs. Both exhibit very broad features, and no clear coordinations shells can be identified. The most interesting feature is the shoulder in the RC-RC pdf at low r , indicating that some imidazolium rings are arranged in such a way that their centers come as close as 3.5 Å, much nearer than in the crystal.

The coordination number on the first shell of Br⁻ ions around a cation in the liquid is about four and goes up to six if the integration is extended over the second peak. The coordination number of the crystal is also six if the integration is taken up to 6.1 Å. Regarding the RC-RC correlations, the first neighbor in the liquid is always at a distance below 5.2 Å, whereas on the crystal, the coordination number of one is only reached at 5.45 Å. The corresponding partial structure factors are shown in Figure 3.7b. The dominant peak in the liquid structure factor at 1.7 Å⁻¹ appears in all the RC-RC, Br-Br, and RC-Br partial structure factors and can be associated with the topological shortrange order, characterized by the mean RC-Br- distance of 4.5 Å. In contrast, the small shoulder around 1.1 Å⁻¹ results from large, sharp positive peaks in the RC-RC and Br-Br partial structure factors and a corresponding negative peak in the RC-Br partial structure. This behavior is typical of the Coulomb short-range order generally found in molten salts. Finally, the three partial structure factors also show a small feature around 0.5 Å⁻¹ that is too small to be apparent in the average $S(Q)$, indicating a small degree of intermediate-range order [30]. To determine the extent of orientational order in the arrangement of the bulky cations, their relative orientation distributions is plotted in Figure 3.8 for different separation distances. The angle θ is subtended by the two vectors perpendicular to the ring plane of each cation, in a direction defined, for example, as going into the plane of Figure 3.1. In the crystal structure measured by Elaiwi et al. [20], the two closest pairs of [emim]⁺ cations are at distances of 5.4 and 5.65 Å, with their

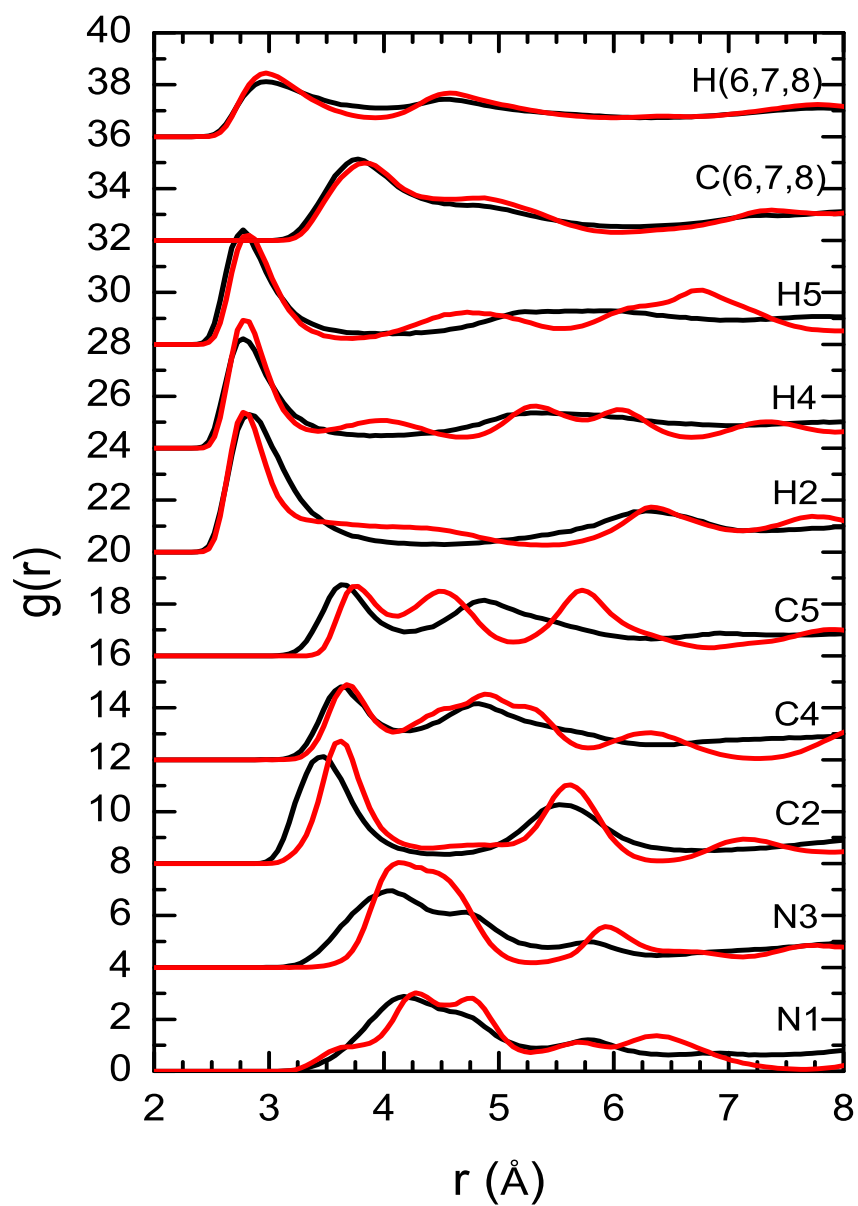


FIGURE 3.6: Partial Br-X pdfs for liquid (black) and crystal (red).

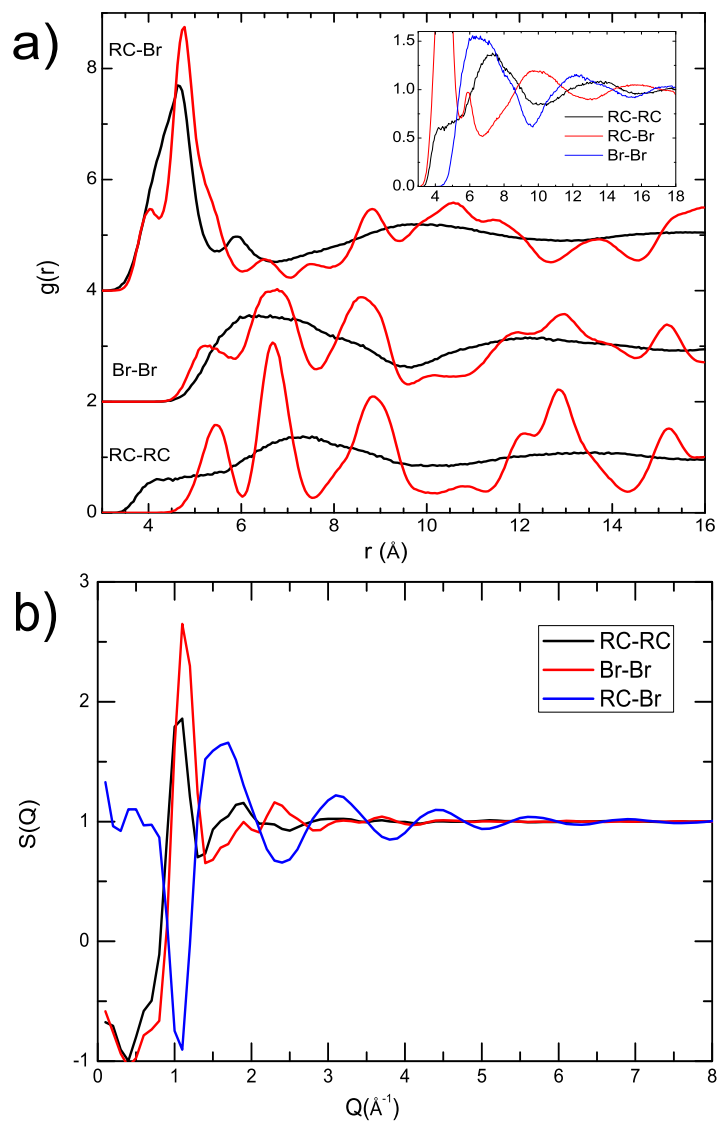


FIGURE 3.7: (a) Partial pdfs corresponding to correlations between the centers of two imidazolium rings (RC-Rc), the center of one ring and one Br atom (RC-Br), and two anions (Br-Br) in the crystal (red) and liquid (black). The inset shows the three pdfs for the liquid superimposed. (b) Corresponding partial structure factors obtained from MD simulations.

planes forming angles of 60° and 0° , respectively. Further pairs oriented at 60° appear at 6.6 and 8.7 Å, whereas parallel pairs are at 7.6, 8.0, and 8.7 Å. As shown in Figure 3.8, in the simulated crystal, we observe a broadening of these distributions and a shift of the first down to 40° . In the liquid, pairs of closely approaching rings adopt either a parallel or an antiparallel configuration, with a slight preference for the latter. For pairs separated by less than 4 Å, the distribution peaks strongly at 0° and 180° with no pairs found with angles deviating from those values by more than 40° . A similar result is obtained for pairs having a separation distance in the range between 4 and 5 Å; but now, the distribution is broader, and there is a small number of pairs with a perpendicular orientation. For distances beyond 5 Å, the distribution becomes almost flat; but for pairs separated by a distances of 6-7 Å, a broad maximum is observed around 90° , suggesting a slight preference for perpendicular alignment. For all distances larger than 7 Å, the flat distribution is recovered, indicating a totally random orientation of the cation pairs.

3.6 Conclusions

The main features revealed by the combined HEXRD experiments and MD simulations can be summarized as follows. The dominant peak in the liquid structure factor at 1.7 \AA^{-1} appears in all the RC-RC, Br-Br, and RC-Br partial structure factors and can be associated with the topological short-range order, characterized by the mean RC-Br distance of 4.5 Å. In contrast, the small shoulder around 1.1 \AA^{-1} results from large, sharp positive peaks in the RC-RC and Br-Br partial structure factors and a corresponding negative peak in the RC-Br partial structure, a behavior typical of charge ordering in molten salts.

The intermolecular part of the pair distribution function is characterized by peaks at 3.7, 4.8, and 5.6 Å, all involving correlations of Br^- with other atoms, either Br^- itself or atoms on the cation. At short distances, there are clear similarities in the total pdf between the liquid and the crystal, except for the 4.8 Å peak, which is lower and shifts to larger r in the liquid, mainly as a consequence of reduced N3-Br and C5-Br interactions.

3.6 Conclusions

At the same time, the correlations between Br and all five ring atoms show increasing intensity at low r in the liquid. Overall, the Br atoms become more symmetrically distributed around the ring, and some move closer to the ring atoms. This is confirmed by the analysis of the distributions of cations and anions presented in Figure 3.7a. Clear similarities between liquid and crystal are observed in the RC-Br pdf, with less asymmetry in the liquid, whereas the cation-cation and anion-anion correlations show marked differences between the liquid and crystal. This is particularly striking in the RC-RC correlation function, which exhibits a significant shift to lower r in the liquid, with some pairs coming as close as 3.5 Å. Analysis of the angular correlations in the MD results shows that these close pairs adopt either a parallel or antiparallel configuration, with a slight preference for the latter. The angular correlations become less marked as the distances between centers increases and are almost completely random at a separation of 7 Å.

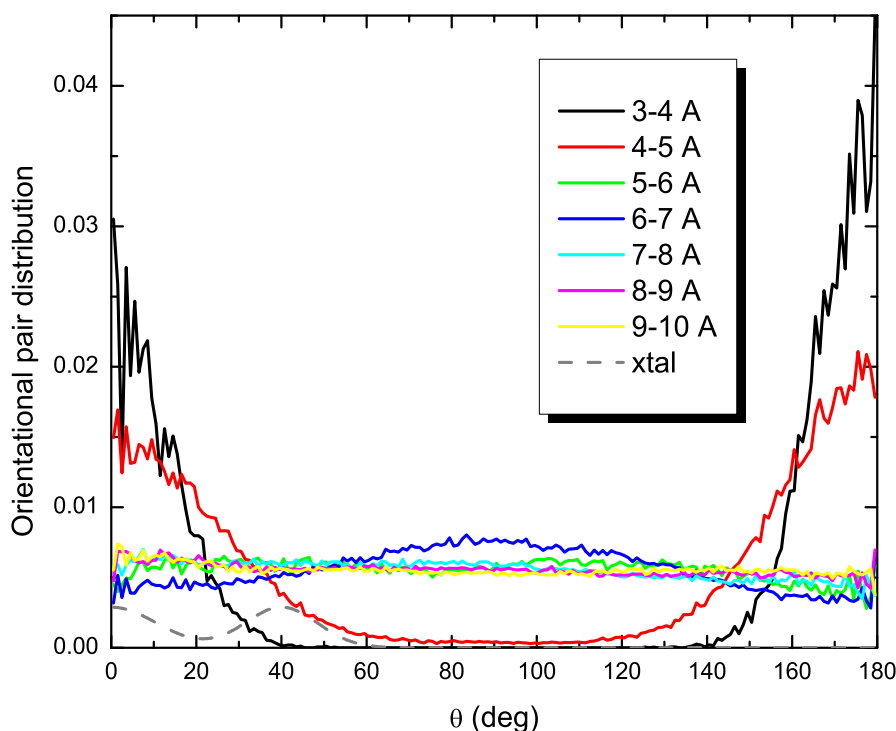


FIGURE 3.8: (a) Distributions of the population of [emim] pairs as a function of their relative orientation for different separation distances. The histograms have been divided by the factor $\sin \theta$ and normalized by the total number of pairs found at each range of distances.

References

- [1] P. Wasserscheid, T. Welton ; *T. Eds. Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH : Weinheim (2003).
- [2] H. Eingartner ; *W Angew. Chem. Int. Ed.* 47, pp 654 - 670 (2008).
- [3] E. J. Maginn ; *J. Phys. : Condens. Matter* 21, 373101 (2009).
- [4] P. A. Hunt ; *Mol. Simul.* 32, pp 1 - 10 (2006).
- [5] C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper ; *J. Chem. Phys.* 118, pp 273 - 278 (2003).
- [6] C. Hardacre, S. E. J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, D. T. Bowron, A. K. Soper ; *J. Phys. : Condens. Matter* 15, S159 - S166 (2003).
- [7] M. Deetlefs, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, A. A. H. Padua, O. Sheppard, A. K. Soper ; *J. Phys. Chem. B* 110, pp 12055 - 12061 (2006).
- [8] H. Hamaguchi, R. Ozawa ; *Adv. Chem. Phys.* 131, pp 85 - 104 (2005).
- [9] H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, K. Nishikawa ; *Chem. Phys. Lett.* 392, pp 460 - 464 (2004).
- [10] R. Hagiwara, K. Matsumoto, T. Tsuda, Y. Ito, S. Kohara, K. Suzuya, H. Matsumoto, Y. Miyazaki ; *J. Non-Cryst. Solids* 312 - 314, pp 414 - 418 (2002).
- [11] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Y. Ito, S. Kohara, K. Suzuya ; *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 199, pp 29 - 33 (2003).
- [12] A. Triolo, A. Mandanici, O. Russina, V. Rodriguez-Mora, M. Cutroni, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, H-J. Bleif, L. Keller, M. A. Ramos ; *J. Phys. Chem. B* 110, pp 21357 - 21364 (2006).

REFERENCES

- [13] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers; *Chem. Commun.* pp 1636 - 1637, (2003).
- [14] S. M. Urahata, M. C. C. Ribeiro; *J. Chem. Phys.* 120, pp 1855 - 1863 (2004).
- [15] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Padua; *J. Phys. Chem. B* 110, pp 3330 - 3335 (2006).
- [16] A. Triolo, O. Russina, H-J. Bleif, E. Di Cola; *J. Phys. Chem. B* 111, pp 4641 - 4644 (2007).
- [17] S. Takahashi, K. Suzuya, S. Kohara, N. Koura, L. A. Curtiss, M-L. Saboungi; *J. Phys. Chem.* 209, pp 209 - 221 (1999).
- [18] K. Fujii, Y. Soejima, Y. Kyoshoin, S. Fukuda, R. Kanzaki, Y. Umabayashi, T. Yamaguchi, S. Ishiguro, T. Takamuku; *J. Phys. Chem. B* 112, pp 4329 - 4336 (2008).
- [19] R. Kanzaki, T. Mitsugi, S. Fukuda, K. Fujii, M. Takeuchi, Y. Soejima, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Y. Umabayashi, S. Ishiguro, S.; *J. Mol. Liq.* 147, pp 77 - 82 (2009).
- [20] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, pp 3467 - 3472 (1995).
- [21] S. Kohara, M. Takata, K. Matsumoto, R. Hagiwara, K. Suzuya, H. Morita, J. E. Siewenie, C. J. Benmore; *J. Chem. Phys.* 129, 014512 (2008).
- [22] E. Lorch; *J. Phys. C : Solid States Phys.* 2, 229 (1969).
- [23] Materials Studio Modelling EnVironment, version 4.2; *Accelrys Inc.* San Diego (2007).
- [24] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard III; *J. Phys. Chem.* 94, pp 8897 - 8909 (1990).
- [25] J. Andrade, E. S. Boes, H. Stassen, H.; *J. Phys. Chem. B* 106, pp 3546 - 3548 (2002).
- [26] W. Smith, C. W. Young, P. Rodger, P.; *M. Mol. Simul.* 28, pp 385 - 471 (2002).
- [27] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola, J. R. Haak; *J. Chem. Phys.* 81, 3684 (1984).

- [28] C. Ye, J. M. Shreeve; *J. Phys. Chem. A* *111*, pp 1456 - 1461 (**2007**).
- [29] Y. S. Badyal, M-L. Saboungi, D. L. Price, D. R. Haeffner, S. D. Shastri; *Europhys. Lett.* *39*, pp 19 - 24 (**1997**).
- [30] D. L. Price, S. C. Moss, R. Reijers, M-L. Saboungi, S. Susman, S.; *J. Phys : Condens. Matter* *1*, pp 1005 - 1008 (**1989**).

Supporting simulation materials

The first step in performing a classical Molecular Dynamics (MD) simulation is the choice of force field. Since the pioneering work of Hanke et al. [1] a large number of simulation studies of ionic liquids have been performed using a variety of force fields and charge distributions (e.g. see [2] and references therein). As our goal here is to simulate both the liquid and the crystal structures of emimBr we have decided to base our choice on the capability of the force field to reproduce the crystalline structure. Therefore starting from the experimental structure [3] we have performed a crystal minimization using several force fields available in the literature combined with different charge distributions and compared the resulting lattice parameters with the experiment in order to select the best option. Using the Forcite module in the Materials Studio 4.2 package [4] we have tested the five force fields available inside Forcite to represent the intramolecular interactions and the Van der Waals terms, i.e. : COMPASS [5], Universal [6], pcff [7], cvff [8] and Dreiding [9]. Concerning the partial charges used in the simulation of imidazolium-based RTILs, many different distributions can be found in the literature and some of them show significant differences [10]. Therefore we decided to test two sets of charges proposed by Hanke et al. [1] and Andrade et al. [11], which differ strongly in the assignment of the partial charges of the atoms composing the imidazolium ring, as well as two sets of charges obtained by means of the empirical methods provided in Materials Studio : the equalization of atomic electronegativities proposed by Gasteiger and Marsili [12] and the QEq method consisting of the equilibration of atomic electrostatic potentials with respect to a local charge distribution [13]. The four different sets of partial charges tested for the [emim] cation are given in Table 3.1. The [emim] cation is shown in Fig. 3.1 with the atom labeling convention used here. In all cases the total charge of the cation is +1 and accordingly we employed a charge of -1 for the bromide anion. Each of the five force fields available was tested with the four sets of charges, giving a total of 20 different combinations. For each combination a single unit cell of the crystalline emimBr was created using the crystallographic information [3] and then optimized, allowing the cell volume to vary. The obtained lattice parameters

Atom	Hanke et al. [1]	Andrade et al. [11]	Gasteiger method	QEq method
N1	-0.267	-0.01	-0.319	-0.564
N3	-0.267	0.08	-0.321	-0.579
C2	0.407	0.058	0.186	0.366
C4	0.105	-0.167	0.123	0.059
C5	0.105	-0.192	0.123	0.086
C6	0.13	0.033	0.065	-0.285
C7	-0.059	-0.08	0.005	-0.616
C8	0.124	-0.167	0.056	-0.41
H2	0.097	0.205	0.133	0.299
H4	0.094	0.248	0.11	0.267
H5	0.094	0.259	0.11	0.213
H6	0.055	0.089	0.101	0.305
H7	0.045	0.056	0.077	0.241
H8	0.064	0.129	0.099	0.277

Tableau 3.1: Sets of charges tested.

are summarized in Table 3.2. The results in Table 3.2 clearly show that the use of the COMPASS and the Cvff force fields results in crystalline structures having too low a density. This is even clearer if we take into account that the parameters obtained after the minimization procedure correspond to the crystal at 0 K. A further reduction of the density is expected when going up to the temperature at which the experimental values have been obtained (300 K). The same is observed when using the partial charges obtained with the QEq method. Any of the combinations with the 5 different force fields results in a too low density. The combination of any of the first three sets of charges with the Universal, Pcff or Dreiding force fields gives reasonable densities. However in the case of the partial charges obtained with the Gasteiger method this is achieved at the cost of a large distortion of the shape of the unit cell, that elongates along a and b and contracts strongly along c. The remaining 6 combinations (sets of charges 1 and 2 together with Universal, Pcff or Dreiding FFs) give acceptable values for all the lattice parameters. Among these we observe a much larger contraction along one of the crystal axes (c when using Universal and Dreiding and b with Pcff) in the case of the first set of charges. The same occurs when using the second set of charges in combination with Pcff. So the best agreement with the experiment is obtained combining the set of

FF/Charges		Hanke et al. [1]	Andrade et al. [11]	Gasteiger method	QEq method
COMPASS	a	9.23 (+5.5%)	9.01 (+3.0%)	8.66 (1.0%)	9.03 (+3.2%)
	b	7.91 (1.1%)	8.04 (+0.5%)	8.56 (+7.0%)	7.68 (4.0%)
	c	13.19 (+4.2%)	13.37 (+5.6%)	12.19 (3.7%)	14.44 (+14.1%)
	β	105.7 (3.8%)	107.2 (5.2%)	105.2 (4.3%)	110.6 (+0.6%)
	ρ	1.37 (10.2%)	1.37 (9.9%)	1.45 (4.5%)	1.35 (11.1%)
Universal	a	8.82 (+0.8%)	8.61 (1.6%)	9.30 (+6.3%)	8.86 (+1.3%)
	b	8.09 (+1.1%)	8.07 (+0.9%)	8.30 (+3.7%)	8.40 (+5.0%)
	c	11.73 (7.3%)	12.21 (3.6%)	10.9 (13.9%)	12.71 (+0.4%)
	β	107.4 (2.3%)	108.6 (1.2%)	108.4 (1.4%)	113.0 (+2.8%)
	ρ	1.59 (+4.3%)	1.58 (+3.6%)	1.59 (+4.4%)	1.46 (4.4%)
Pdf	a	8.80 (+0.6%)	8.66 (1.0%)	9.51 (+8.7%)	8.98 (+2.6%)
	b	7.45 (6.9%)	7.51 (6.1%)	8.71 (+8.9%)	8.34 (+4.2%)
	c	12.54 (0.9%)	12.97 (+2.4%)	10.67 (15.7%)	12.52 (1.1%)
	β	107.1 (2.5%)	109.5 (0.4%)	118.1 (+7.4%)	113.8 (+3.5%)
	ρ	1.62 (+6.1%)	1.60 (+4.8%)	1.63 (+6.8%)	1.48 (2.8%)
Cvff	a	9.27 (+5.9%)	9.02 (+3.1%)	9.58 (+9.5%)	8.97 (+2.5%)
	b	7.86 (1.7%)	7.79 (2.6%)	8.24 (+3.0%)	7.56 (5.5%)
	c	12.91 (+2.0%)	13.39 (+5.8%)	12.33 (2.6%)	13.94 (+10.1%)
	β	108.9 (0.9%)	108.9 (0.9%)	108.4 (1.4%)	107.8 (1.9%)
	ρ	1.43 (-6.4%)	1.43 (6.3%)	1.37 (9.7%)	1.41 (7.4%)
Dreiding	a	9.04 (+3.3%)	8.70 (0.6%)	9.53 (+8.9%)	8.95 (+2.3%)
	b	8.11 (+1.3%)	8.16 (+2.0%)	8.62 (+7.7%)	8.46 (+5.7%)
	c	11.77 (7.0%)	12.28 (3.0%)	10.61 (16.2%)	12.78 (+0.9%)
	β	108.7 (1.1%)	109.3 (0.5%)	110.4 (+0.4%)	113.6 (+3.4%)
	ρ	1.55 (+1.9%)	1.54 (+1.2%)	1.55 (+1.9%)	1.43 (6.1%)

Tableau 3.2: Lattice parameters obtained after the minimization of a single unit cell using different force fields and charge distributions. The values in parentheses give the deviation with respect to the experimental values at room temperature : $a = 8.75 \text{ \AA}$, $b = 8.00 \text{ \AA}$, $c = 12.66 \text{ \AA}$, and $\beta = 109.9^\circ$ with corresponding density = 1.52 g/cm^3 [3].

charges proposed by Andrade et al. [11] with the Universal or Dreiding force field. The latter is a very simple and generic force field, easy to implement in any code, so our final choice was to use the intramolecular and Van der Waals parameters given by Dreiding with the partial charges proposed by Andrade.

All the MD simulations presented here were performed using DLPOLY 2.16 [14]. First a crystal structure was generated by replicating the experimental unit cell in order to create a supercell containing $4 \times 4 \times 3$ unit cells and 192 pairs of $[\text{Emim}]^+$ and $[\text{Br}]^{-1}$ ions.

Then we simulated this crystal at 300 K and 1 bar in the isobaric-isothermal (NPT) ensemble using the Berendsen thermostat and barostat with relaxation constants of 1 and 5 ps respectively [15]. We employed a time step of 1 fs and a cutoff of 15 Å for non-bonding forces, while electrostatics interactions were computed with the Ewald method using the same real space cutoff. We performed a simulation of 500 ps in order to determine the stability of the crystal and the corresponding lattice parameters at 300 K. The lattice parameters obtained for the equilibrated structure are the following : $a = 8.89$ Å (+1.6%), $b = 8.12$ Å (+1.5%), $c = 12.86$ Å(+1.6%), and $d = 109.8$ (0.1%). The values in parentheses correspond to the differences with the experimental values, showing a very good agreement between simulation and experiment. The density of the simulated crystal is 1.45 g/cm³, i.e. 4.6% lower than the experimental density. The crystal structure obtained in this way was then equilibrated during 100 ps in the canonical ensemble (NVT) using again the Berendsen thermostat with a relaxation time of 1 ps, followed by a production run of 1 ns at 300 K under the same conditions (NVT ensemble). The trajectory was saved every 1 ps for further analysis. The average thermodynamic properties during the production run were the following : $T = 300 \pm 3$ K, $\langle P \rangle = 0.2 \pm 0.9$ kbar, $\langle U \rangle = 222 \pm 10^4$ kJ/mol. We also checked the absence of any noticeable diffusion, confirming the stability of the crystal with the force field and charges employed.

We then simulated the liquid state following two different approaches. First we generated a disordered configuration using the Amorphous Cell module of Materials Studio 4.2 to place 125 pairs of [Emim]⁺ and [Br]⁻ ions in a cubic box at low density. Then we equilibrated the system by performing a series of NPT simulations starting at high temperature (800 K) and annealing at 700, 600, 500, 400 and 360 K. They were performed using DLPOLY and employing the same conditions stated above for the crystal. Each run lasted for 500 ps and the final configuration obtained corresponds to a liquid state with a density of 1.34 g/cm³. The experimental liquid density is not known, but using the additivity method proposed by Ye and Shreeve to predict the molecular volume [16] we obtain an estimate for the liquid density of 1.33 g/cm³, in very good agreement with the output of our NPT simulation. The final configuration was then equilibrated

during 1 ns at 360 K under NVT conditions, followed by a production run of 3 ns where the positions were saved every 5 ps for further analysis. The thermodynamic properties obtained from this run are : $T = 360 \pm 4$ K, $\langle P \rangle = 0.3 \pm 1.1$ kbar, $\langle U \rangle = 198 \pm 1$ kJ/mol.

In order to confirm that our equilibration procedure leads to a well equilibrated liquid structure that does not depend on the initial configuration we melted the crystal obtained above by heating the system up to 800 K and performing an NPT simulation at this temperature. The simulation run lasted 500 ps and was followed by a series of simulations at 700, 600, 500, 400, and 360 K, as above. The system equilibrated in this way had a density of 1.35 g/cm^3 , in good agreement with the previous result. Again this final configuration was equilibrated during 1 ns at 360 K using the NVT ensemble and we then performed a 3 ns run to obtain a new trajectory for analysis. The thermodynamic conditions of this production run are : $T = 360 \pm 3$ K, $\langle P \rangle = 0.05 \pm 0.96$ kbar, $\langle U \rangle = 199 \pm 1$ kJ/mol. The analysis of this trajectory provided structural results in perfect agreement with those obtained before, confirming that we have achieved a well equilibrated liquid state with both approaches.

References

- [1] C. G. Hanke, S. L. Price, R. M. Lynden-Bell; *Mol. Phys.* 99, pp 801 (2001).
- [2] P. A. Hunt; *Mol. Simul.* 32, pp 1 - 10 (2006).
- [3] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y-M. Tan, T. Welton, and J. A. Zora; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pp 3467 - 3472 (1995).
- [4] *Materials Studio Modelling Environment v. 4.2 Accelrys Inc San Diego*, (2007).
- [5] H. Sun; *J. Phys. Chem. B* 102, pp 7338 (1998).
- [6] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard, and W. M. Skiff; *J. Am. Chem. Soc.* 114, pp 10024 (1992).
- [7] H. Sun, S. J. Mumby, J. R. Maple, and A. T. Hagler; *J. Am. Chem. Soc.* 116, pp 2978 - 2987 (1994).
- [8] A. T. Hagler, P. Dauber, and S. Lifson; *J. Am. Chem. Soc.* 101, pp 5131 - 5141 (1979).
- [9] S. L. Mayo, B. D. Olafson, and W. A. Goddard III; *J. Phys. Chem.* 94, pp 8897 - 8909 (1990).
- [10] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro; *J. Chem. Phys.* 120, pp 1855 - 1863 (2004).
- [11] J. Andrade, E. S. Boes, H. Stassen; *J. Phys. Chem. B* 106, pp 3546 - 3548 (2002).
- [12] J. Gasteiger and M. Marsili; *Tetrahedron* 36, pp 3219 (1980).
- [13] A. K. Rappe and W. A. Goddard; *J. Phys. Chem.* 95, pp 3358 (1991).
- [14] W. Smith, C. W. Young, P. M. Rodger; *Mol. Simul.* 28, pp 385 - 471 (2002). W. Smith (Guest Editor); *ol. Simul. M* 3,2, pp 933 - 1121 (2006).

REFERENCES

- [15] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak; *J. Chem. Phys.* *81*, pp 3684 (**1984**).
- [16] C. Ye and J. M. Shreeve; *J. Phys. Chem. A* *111*, pp 1456 - 1461 (**2007**).

Chapitre 4

Dynamique du bromure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium

4.1 Résumé

Ce chapitre présente les résultats de nos études sur la dynamique moléculaire des phases liquide et cristalline du bromure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium ($[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$), obtenus en combinant les mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) et les simulations de dynamique moléculaire¹.

Les expériences de QENS ont été menées en utilisant les spectromètres de temps de vol IN5 (ILL, Grenoble) et NEAT (HZB, Berlin). La résolution employée est de l'ordre de quelques 0.1 meV permettant ainsi d'étudier la dynamique moléculaire dans la gamme de dizaines de pico-secondes. Dans le cas du $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$, la diffusion des neutrons est essentiellement incohérente et donc permet de déterminer directement la dynamique individuelle des atomes d'hydrogène.

Le spectre correspondant au cristal est composé dans ce cas de deux composantes : une fonction delta et une lorentzienne de largeur constante en Q. La première fonction est associée à la fraction des atomes d'hydrogène qui apparaissent comme immobiles dans la fenêtre d'observation temporelle de l'instrument, alors que la seconde fonction résulte d'un mouvement localisé. L'intensité relative des deux composantes varie avec Q ce qui permet d'extraire le facteur de structure élastique incohérent (EISF). L'EISF est ensuite comparé aux différents modèles proposés dans la littérature pour déterminer la géométrie du mouvement observé.

Le spectre du liquide contient aussi deux composantes, mais dans ce cas toutes les deux sont représentées par des fonctions lorentziennes. La composante la plus étroite varie fortement avec Q indiquant qu'elle a comme origine la diffusion translationnelle à longue portée. Nous avons ainsi pu représenter cette composante en nous appuyant sur un modèle de diffusion par sauts. La constante de diffusion D et le temps de résidence entre sauts τ_0 ont été calculés : D augmente avec la température et varie de $2.7 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$

1. B. Aoun, M. A. González, J. Olivier, M. Russina, Z. Izaola, D. L. Price and M.-L. Saboungi; *J. Phys. Chem. Lett.* 1, pp 2503 (2010)

pour $T = 353$ K à $6.6 \times 10^{-10} \text{m}^2/\text{s}$ pour $T = 412$ K, alors que le temps de résidence τ_0 diminue de 3.9 à 2.5 ps. La variation de D avec la température dans la région étudiée obéit à la loi d'Arrhenius avec $D_0 = (1.7 \pm 0.8) \times 10^{-7} \text{m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation $E_0 = 19 \pm 2 \text{kJ/mol}$. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature et obtenues à partir des mesures de RMN ou de viscosité. La seconde composante observée dans le liquide est associée à un mouvement localisé et comme pour le cristal, elle ne varie pas fortement avec Q . Le temps de relaxation associé à cette composante est ≈ 1.4 ps et ne montre pas une grande variation avec T . Par contre, dans le cristal, on a des temps de relaxation significativement plus larges et fortement dépendants de T : ≈ 12 ps à 250 K et ≈ 3.2 ps à 300K.

L'analyse de l'EISF pour $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$ à l'état cristallin et liquide effectuée en s'appuyant sur quelques modèles simples proposés dans la littérature (sauts entre 2 ou 3 sites équivalents, diffusion translationnelle confinée dans une sphère, ...) ne donna aucun résultat satisfaisant. En conséquence, nous nous sommes appuyés sur des simulations de dynamique moléculaire pour essayer d'obtenir une image microscopique des mouvements moléculaires présents dans les deux phases. Les résultats numériques révèlent un scénario très complexe mettant en évidence des mouvements de translation, de rotation anisotropique de toute la molécule, de rotation de la chaîne éthyle et du groupe méthyle, et des vibrations moléculaires et intramoléculaires. Le temps de rotation ainsi calculé et confirmé par des mesures de RMN publiées récemment montre que la rotation globale est trop lente pour produire un élargissement visible de la résolution instrumentale. Cependant les vibrations et la rotation du groupe méthyle sont trop rapides pour être observées dans la fenêtre temporelle de nos expériences sur IN5 et NEAT. Les deux mouvements restants sont : (i) la translation qui est déjà bien expliquée et (ii) la réorientation de la chaîne éthyle. Nous avons déterminé la nature de cette dernière en suivant la position du dernier carbone de la chaîne par rapport à un système de référence basé sur l'anneau du cation. Nos résultats montrent que cet atome se déplace entre 4 positions formant un rectangle. Dans le liquide, le temps de résidence sur les quatre sites est à première approximation identique. Dans le cristal, deux sites préférentiels existent situés sur un

4.1 Résumé

des côtés longs du rectangle. Nous avons donc essayé d'ajuster l'EISF correspondant à ce modèle aux valeurs expérimentales de l'EISF obtenues à partir des mesures de QENS et nous avons obtenu un très bon accord. Les résultats de cet ajustement nous aident à déterminer les distances suivantes $R_1 \approx 2.5\text{\AA}$ et $R_2 \approx 1.05\text{\AA}$ pour les deux côtés du rectangle dans le cristal ainsi que les probabilités $P_1 \approx P_2 \approx 0.39$, $P_3 \approx P_4 \approx 0.11$ à 250 K, et $P_1 \approx P_2 \approx 0.35$ et $P_3 \approx P_4 \approx 0.15$ à 300 K. Dans le liquide les quatre probabilités sont similaires $P_i \approx 0.25$ et la géométrie change avec la valeur de R_1 qui diminue fortement $\approx 1.9\text{\AA}$ alors que R_2 augmente jusqu'à $\approx 1.4\text{\AA}$.

Ces résultats nous ont permis de déterminer la nature des mouvements observés dans les phases ordonnée et désordonnée de $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$ et de bien comprendre la relaxation β observée dans plusieurs liquides ioniques.

4.2 Introduction

Room-temperature ionic liquids (RTILs) have been considered for some time as ideal solvents for many reaction and extraction processes [1, 3], due to a remarkable combination of properties : low melting point, negligible vapor pressure, non-volatility, and high degree of thermal and chemical stability [4]. However, the range of their possible applications is rapidly being extended in several other directions such as sensors, dye-sensitized solar cells, batteries, fuel cells, capacitors, catalysis, hydrogen storage, and energetic materials [5, 12]. The optimization of their performance over this broad field of applications requires a detailed knowledge of their fundamental properties and behavior. For example, their use in binary systems for lithium batteries demands a reduction in viscosity in order to increase the lithium ion mobility. Even for the more traditional uses as solvents, their complex dielectric response - partly dipolar, partly ionic - needs to be better understood [13]. So the final goal of being able to design a specific RTIL for a particular application requires a much better understanding of the molecular properties of RTILs. While considerable progress has been achieved during the last decade [14, 16], many problems remain unresolved. In particular, the complex dynamics exhibited by these systems, extending over a wide range of time scales, are not yet well understood.

A thorough investigation of the dynamics of RTILs involves a wide range of energy and length scales and hence, eventually, a variety of experimental and numerical approaches. In the present work we have chosen to use quasielastic neutron scattering (QENS), a powerful technique for studying liquid dynamics on the length scale of fractions of a nm and time scale of a few ps [17]. However the number of QENS studies is still small [18, 22]. Results in this domain can be connected with important macroscopic parameters such as diffusion constants and viscosities and furthermore lend themselves to parallel numerical simulations with classical molecular dynamics (MD), which turns out to be essential for interpreting experimental results on these complex systems. We have chosen cations based on the widely studied imidazolium ion and a simple monoatomic anion. In this paper we present our experimental and simulation results for

the dynamics of a prototype system, 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bromide (EmimBr, m.p. $\approx 353\text{K}$) in both solid and liquid phases. A parallel investigation of the structure of liquid EmimBr with high-energy x-ray diffraction and MD simulation has been reported separately [23].

4.3 Experiment and results

Neutron scattering from such a system is predominantly incoherent since it is dominated by the large incoherent cross section of hydrogen that contributes to 92% of the total scattering. The scattering function in the solid phase could be fitted satisfactorily with the combination of an elastic line and a Lorentzian function :

$$S(Q, E) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) (A_0(Q)\delta(E) + [1 - A_0(Q)]L(W_r, \omega)) \quad (4.1)$$

where Q is the amplitude of the scattering vector, E the energy transfer, $\langle u^2 \rangle$ the mean-square amplitude of the vibrations (with energies assumed to be outside the QENS window), A_0 the elastic incoherent structure factor (EISF), δ the Kronecker delta function, $L(W, E)$ the Lorentzian function of unit area and full-width at half-maximum (FWHM) W , and W_r is the line width of the reorientational relaxation. Eq. 4.1 corresponds to the first two partial waves in the scattering function for freely rotating molecules [24]. Truncation at the second-order term is a reasonable approximation in view of the relatively low values of Q ($< 2.2\text{\AA}$) and jump distances ($< 2.5\text{\AA}$, see below) involved here.

In the liquid phase the delta function is replaced by a Lorentzian function for translational diffusion and the scattering function becomes

$$S(Q, E) = \exp(-Q^2 \langle u^2 \rangle) (A_0(Q)L(W_t, E) + [1 - A_0(Q)]L(W_{t+r}, E)) \quad (4.2)$$

If additional relaxation mechanisms come into play at the higher temperature, additional Lorentzian terms would be necessary. However, it was found that the liquid data could be fitted satisfactorily with Eq. 4.2 to obtain A_0 , w_t and w_{t+r} as functions of Q . The

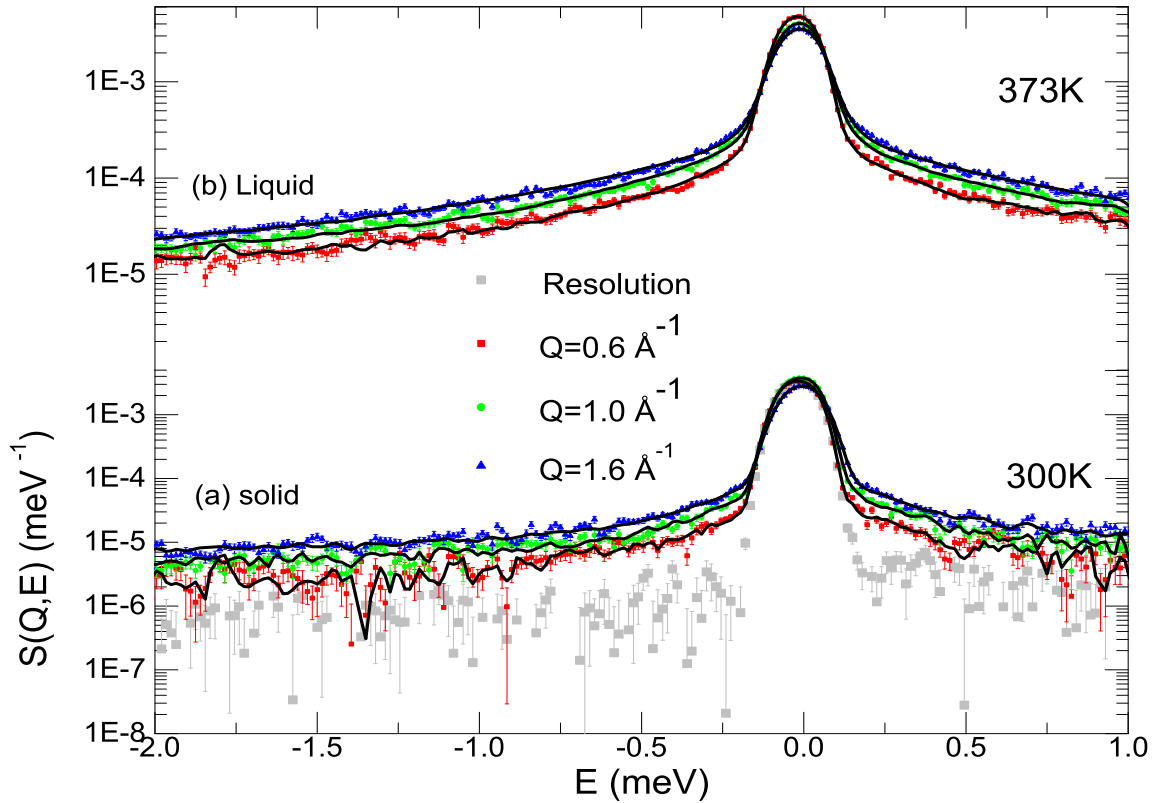


FIGURE 4.1: Scattering function for selected Q values in (a) solid phase at 300 K (showing also the resolution function measured with a vanadium sample) and (b) liquid phase at 373 K. The solid lines show the fits of Eq. 4.1 and 4.1 convoluted with the instrumental resolution in (a) and (b), respectively

data and fits for selected Q values and temperatures in the solid and liquid phases are shown in Fig. 4.1. In the case of simple translational diffusion, the FWHM of the purely translational term in Eq. 4.2 has a quadratic dependence on Q : $W_t = 2\hbar DQ^2$. At large Q the discrete local aspects of the structure leads to a departure from this simple law, often described by the rapid jump diffusion model [25].

$$W_t = \frac{2\hbar DQ^2}{1 + DQ^2\tau_0} \quad (4.3)$$

where l is a characteristic jump distance. The broader Lorentzian arises from a combination of the translational diffusion and the reorientational relaxation, on the assumption that both can be described by a Lorentzian line shape, with a width given by the sum of W_t and W_r . At low Q , W_r should be constant with respect to Q , with an increase coming

4.3 Experiment and results

in at higher Q due either to the onset of higher harmonics in the reorientational term not included in Eq. 4.2 or more complex relaxation mechanisms like those discussed by Dianoux and Volino [26].

The values for $W_t(Q)$ are shown for the liquid phase for four temperatures in Fig. 4.2(a), together with the fits of Eq. 4.3. The fitted values of D and l are given in Table 4.1. D is found to follow an Arrhenius law $D = D_0 \exp(E_0/RT)$ with $D_0 = (1.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-7} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ and $E_0 = 19 \pm 2 \text{kJmol}^{-1}$. Every et al. have measured diffusion constants with fringe-field gradient NMR as well as ionic conductivities and in a series of 1-alkyl-3-methylimidazolium salts [27]. The measured diffusion constants are consistent with reported values of the viscosity. The values for the cation diffusion constant in the liquid phase of EmimBr follow a similar temperature dependence to those in Table 4.1 but with a coefficient D_0 that is lower by a factor 3-4. This can be considered reasonable agreement in view of the different physical processes probed with the two techniques.

Values of W_r shown in Fig. 4.2(b) show a gradual increase with Q as expected. Extrapolation to $Q = 0$ gives values of the reorientational relaxation time $\tau_R = 2\hbar/3W_r \approx 1.4 \pm 0.2$ ps with no pronounced temperature dependence. This compares with the longer times in the solid, $\tau_R \approx 12$ and 3.2 ps at 250 and 300 K, respectively. The prefactor

T(K)	D($10^{-10} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)	τ_0 (ps)
353	2.7 ± 0.2	3.9 ± 0.6
373	3.4 ± 0.5	2.6 ± 0.4
392	5.1 ± 0.7	3.2 ± 0.2
412	6.6 ± 0.9	2.5 ± 0.2

Tableau 4.1: Values of translational diffusion constant D and residence time τ_0 in the liquid.

$A_0(Q)$ of the first term in Eqs. 4.1 and 4.1 exhibits the power of the QENS technique which, unlike many other spectroscopic measurements, provides information about the geometry of the reorientational relaxational process. The values of $A_0(Q)$ for all temperatures measured are shown in Fig. 4.3. They show an upturn around $Q = 1.8 \text{\AA}^{-1}$ in the solid but decrease monotonically in the liquid. Various models for the reorienta-

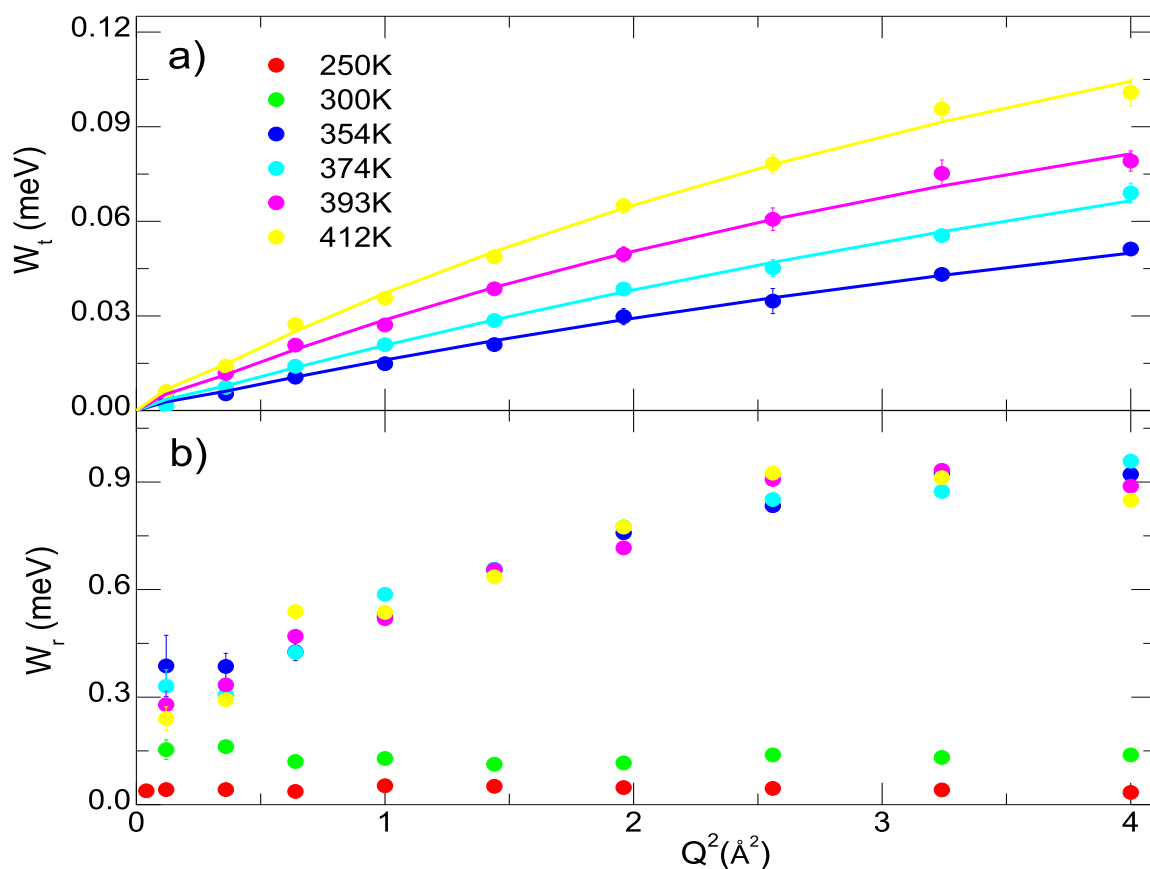


FIGURE 4.2: (a) Energy width W_t for translational diffusion, together with the fits of Eq. (3); (b) energy width W_r for reorientational relaxation.

tional relaxation were investigated, including rotational diffusive jumps on the surface of a sphere, similar jumps assuming that a fraction $C1$ of the species in the sample are immobile, jumps of the H atoms on the CH_2 groups on the alkyl chains between two equivalent sites, jumps of the H atoms in the CH_3 end groups between three equivalent sites, and translational diffusive jumps confined within a sphere [28]. None gave satisfactory fits or consistent temperature dependence. Fortunately, the MD simulations being performed in parallel with the experimental x-ray diffraction and QENS experiments gave insight into the processes involved.

Fig. 4.4(a) shows the structure of the Emim^+ cation and shows the possible reorientational motions, denoted by labels 1-4. According to the MD simulations, the global reorientations (1) are too slow to give rise to perceptible broadening with the resolution

4.3 Experiment and results

of the QENS measurements; this is confirmed by recent NMR measurements of Inamari et al. who find the relaxation time for the rotation of the full EmimBr molecule to be larger than 1 ns [30]. On the other hand, the methyl group motions (1, 4) and CH₂ group dynamics (2) are too fast, so that the broadened quasielastic line would look like an incoherent background. Thus, the ethyl group reorientations (3) represent the only possible contribution to the observed quasielastic broadening. This conclusion is supported by our differential scanning calorimetry and elastic neutron scattering temperature scans (see Supporting Information). Contour plots of the average spatial distribution of C₅, the end carbon atom of the ethyl group, relative to the N1 nitrogen, derived from the simulations are shown in Fig. 4.4(b, c) for the solid and liquid phase, respectively. It can be seen that the dynamics consist essentially of jumps between two pairs of inequivalent sites in the solid and jumps between four equivalent sites in the liquid. In this case the prefactor is given by [30]

$$A_0(Q) = C_1 + (1 - C_1) \sum_{i,j=1}^4 P_i P_j J_0(Q |r_i - r_j|) \quad (4.4)$$

where C_1 represents the fraction of immobile atoms of the type under consideration, P_i and r_i are the average occupancy and position of site i , and $j_0(x)$ is the zeroth order spherical Bessel function. Fits of Eq. 4.4, shown in Fig. 4.3, give a good representation of the measured prefactors. The value of the jump distance $R_1 = |r_1 - r_2| = |r_3 - r_4|$, shown in the insert in Fig. 4.3, drops suddenly from $\approx 2.5\text{\AA}$ to $\approx 1.9\text{\AA}$ on melting, starts to increase again with increasing temperature and reaches $\approx 2.1\text{\AA}$ at 412 K, while $R_2 = |r_1 - r_3| = |r_2 - r_4|$ increases on melting from $\approx 1.05\text{\AA}$ to $\approx 1.4\text{\AA}$ and changes little with increasing temperature. The probabilities $P_1 = P_2 \approx 0.34$ and $P_3 = P_4 \approx 0.16$ in the solid phase, while all four $P_i \approx 0.25$ in the liquid phase. The fitted values are in excellent agreement with the simulation results. Finally, we should refer to the earlier QENS measurements of Triolo et al. [18, 19] on 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexafluorophosphate and Mamontov et al. [21] on N,N,N',N'-tetramethylguanidinium bis(perfluoroethylsulfonyl)imide. While these studies produced QENS spectra qualitatively similar to those presented here, the slow process was ascribed in the first case

to a fast β relaxation and in the second to a spatially restricted translational diffusion. We could not fit reasonably our QENS spectra using a second diffusive process confined in space, and furthermore we did not find any evidence of such a process in the MD simulations. But a plausible origin for the fast -relaxation is the localized motion of the alkyl chains of the organic cation and our present results support this view. In the present work, the combined analysis using the QENS spectra together with the MD results provides a microscopic picture of the motions producing this fast relaxation. This underscores the importance of carrying out numerical simulations in parallel with scattering experiments on systems of this complexity.

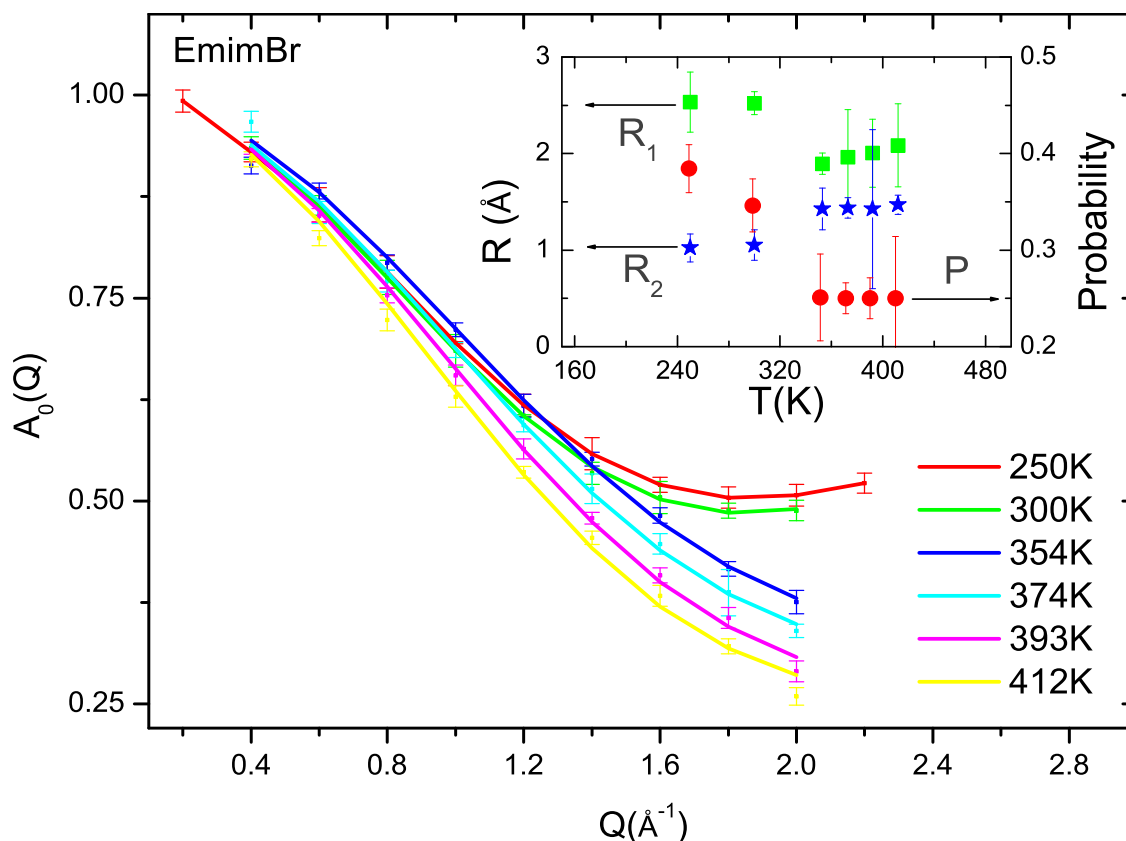


FIGURE 4.3: The prefactor in Eqs. 4.1 and 4.2 for the temperatures measured in solid and liquid, together with fits of Eq. 4.4. The inset shows the temperature dependence of the occupancy $P_1 = P_2$ and the jump distances R_1 and R_2 , according to the model discussed in the text and illustrated in Fig. 4.1.

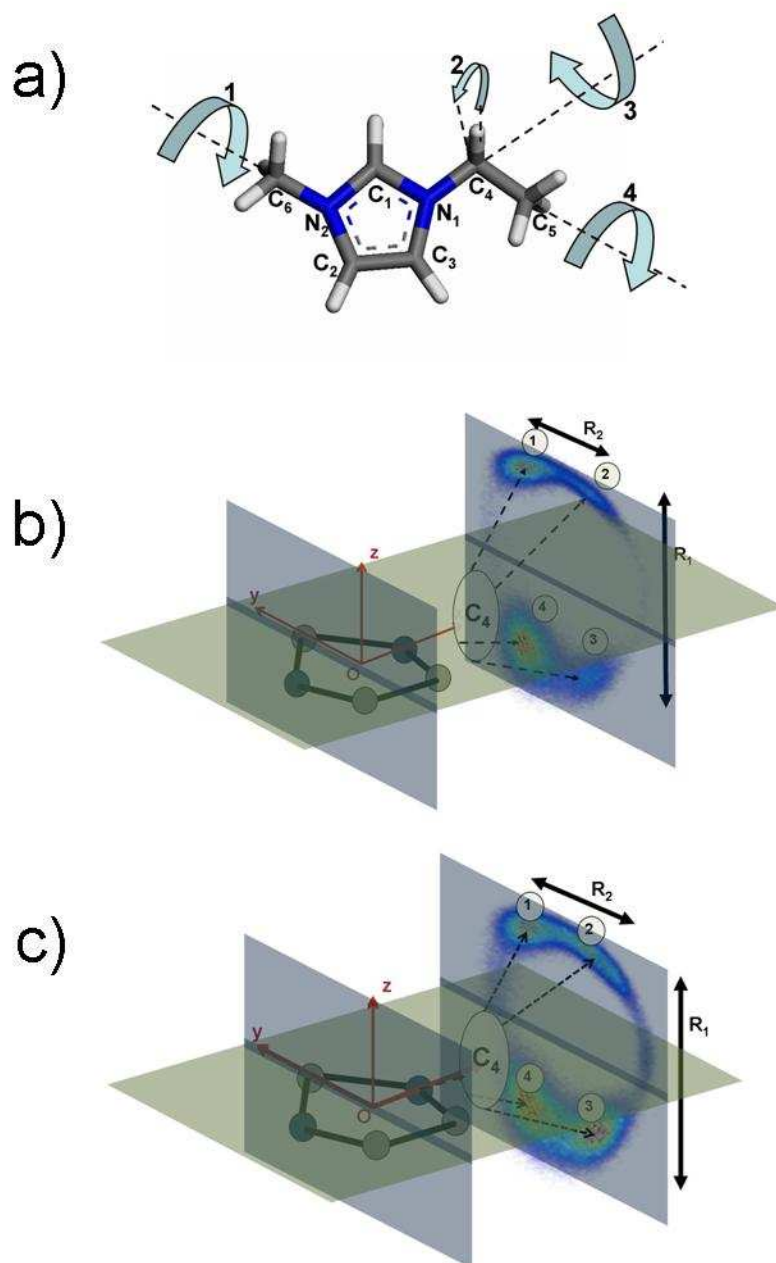


FIGURE 4.4: (a) Possible reorientational motions of the Emim⁺ cation; (b, c) contour plots of the average spatial distribution of the C₅ carbon atom relative to the N₁ nitrogen, representing the ethyl group reorientations denoted as 3 in Fig. 4.4(a), derived from the simulations in the solid and liquid phases, respectively. The numbers ($i = 1 - 4$) represent the four sites r_i in Eq. 4.4 and the vectors R_1 and R_2 the jumps between sites.

References

- [1] R. D. Rogers, K. R. Seddon ; Ionic Liquids - Solvents of the Future? *Science* 302, pp 792 - 793 (2003).
- [2] M. L. Dietz ; Ionic Liquids as Extraction Solvents : Where do We Stand ? *Sep. Sci. Technol.* 41, pp 2047 - 2063 (2006).
- [3] X. Han, D. W. Armstrong ; Ionic Liquids in Separations. *Acc. Chem. Res.* 40, pp 1079 - 1086 (2007).
- [4] P. Wasserscheid , T. Welton ; *T. Eds. Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH : Weinheim (2003).
- [5] C. A. Angell, N. Byrne, J-P. Belieres ; Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids : Physical Chemistry and Applications. *Acc. Chem. Res.* 40, pp 1228 - 1236 (2007).
- [6] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, B. ; Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nature Mater.* 8, pp 621 - 629 (2009).
- [7] P. Simon, Y. Gogotsi, Y. ; Materials for Electrochemical Capacitors. *Nature Mater.* 7, pp 845 - 854 (2008).
- [8] T. Welton ; Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 99, pp 2071 - 2083 (1999).
- [9] F. Van Rantwijk, R. A. Sheldon ; Biocatalysis in Ionic Liquids. *Chem. Rev.* 107, pp 2757 - 2785 (2007).

REFERENCES

- [10] M. Smiglak, A. Metlen, R. D. Rogers; The Second Evolution of Ionic Liquids : From Solvents and Separations to Advanced Materials - Energetic Examples from the Ionic Liquid Cookbook. *Acc. Chem. Res.* *40*, pp 1182 - 1192 (2007).
- [11] M. P. Stracke, G. Ebeling, R. Cataluna, J. Dupont; Hydrogen-Storage Materials Based on Imidazolium Ionic Liquids. *Energy and Fuels* *21*, pp 1695 - 1698 (2007).
- [12] A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, N. Rosch, B. Rieger; Methylguanidinium Borohydride : An Ionic-Liquid-Based Hydrogen-Storage Material. *Angew. Chem. Int. Ed.* *49*, pp 1871 - 1873 (2010).
- [13] H. Ohno; Electrochemical Aspects of Ionic Liquids *Wiley, New York*, (2005).
- [14] M. N. Kobrak; The Chemical Environment of Ionic Liquids : Links between Liquid Structure, Dynamics, and Solvation. *Adv. Chem. Phys.* *139*, pp 85 - 137 (2008).
- [15] H. Weingartner; Understanding Ionic Liquids at the Molecular Level : Facts, Problems, and Controversies. *Angew. Chem. Int. Ed.* *47*, pp 654 - 670 (2008).
- [16] E. W. Jr. Castner, J. F. Wishart; Spotlight on Ionic Liquids. *J. Chem. Phys.* *132*, pp 120901 - 9 (2010).
- [17] D. L. Price, M-L. Saboungi, F. J. Bermejo; Dynamical Aspects of Disorder in Condensed Matter. *Rep. Prog. Phys.* *66*, pp 407 (2003).
- [18] A. Triolo, O. Russina, V. Arrighi, F. Juranyi, S. Janssen, C. M. Gordon; Quasielastic Neutron Scattering Characterization of the Relaxation Processes in a Room Temperature Ionic Liquid. *J. Chem. Phys.* *119*, pp 8549 - 8557 (2003).
- [19] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. Gonzalez; Grimm, H. Relaxation Processes in Room Temperature Ionic Liquids : The Case of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* *109*, pp 22061 - 22066 (2005).
- [20] Y. Inamura, O. Yamamuro, S. Hayashi, H. Hamaguchi; Dynamics Structure of a Room-Temperature Ionic Liquid BmimCl. *Physica B* *385 - 386*, pp 732 - 734 (2006).

-
- [21] E. Mamontov, H. M. Luo, S. Dai; Proton Dynamics in N, N, N', N'-Tetramethylguanidinium Bis(perfluoroethylsulfonyl)imide Protic Ionic Liquid Probed by Quasielastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. B* 113, pp 159 - 169 (2009).
- [22] O. Russina, M. Beiner, C. Pappas, M. Russina, V. Arrighi, T. Unruh, C. L. Mullan, C. Hardacre, A. Triolo; Temperature Dependence of the Primary Relaxation in 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl)sulfonylimide. *J. Phys. Chem. B* 113, pp 8469 - 8474 (2009).
- [23] B. Aoun, S. Goldbach, S. Kohara, J-F. Wax, M. A. Gonzalez, M-L. Saboungi; Structure of a Prototypic Ionic Liquid : Ethyl-Methyl-Imidazolium Bromide. *J. Phys. Chem. B* 114 (39), pp 12623 - 12628, (2010).
- [24] J. Teixeira, M-C. Bellissent-Funel, S-H. Chen, A. J. Dianoux; Experimental Determination of the Nature of Diffusive Motions of Water Molecules at Low Temperatures. *Phys. Rev. A* 31, pp 1913 - 1917 (1985).
- [25] K. Singwi, A. Sjolander; Diffusive Motions in Water and Cold Neutron Scattering. *Phys. Rev.* 119, pp 863 - 871 (1960).
- [26] A. J. Dianoux, F. Volino; Random Motion of a Uniaxial Rotator in a N-Fold Cosine Potential - Correlation Functions and Neutron Incoherent Scattering Law. *Mol. Phys.* 34, pp 1263 -1 277 (1977). F. Volino, A. J. Dianoux; Neutron Incoherent Scattering Law for Diffusion in a Cosine Potential in One Dimension - Application to Self-Diffusion in Smectic Phases. *Mol. Phys* 36, pp 389 - 399 (1978). F. Volino, A. J. Dianoux; Neutron Incoherent Scattering Law for Diffusion in a Potential of Spherical Symmetry - General Formalism and Application to Diffusion Inside a Sphere. *Mol. Phys.* 41, pp 271 - 279 (1980).
- [27] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Oradd, M. Forsyth; Transport Properties in a Family of Dialkylimidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, pp 1758 - 1765 (2004).
- [28] M. Bée; Quasielastic Neutron scattering. Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Materials Science, Taylor and Francis (1988).
-

REFERENCES

- [29] M. Imanari, K. Uchida, K. Miyano, H. Seki, K. Nishikawa; NMR Study on Relationships Between Reorientational Dynamics and Phase Behaviour of Room-Temperature Ionic Liquids : 1-alkyl-3-methylimidazolium Cations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* *12*, pp 2959 - 2967 (**2010**).
- [30] T. Yildirim, P. M. Gehring, D. A. Neumann, P. E. Eaton, T. Emrick; Neutron Scattering Investigation of Molecular Reorientations in Solid Cubane. *Phys. Rev. B* *60*, pp 314 - 321 (**1999**).

Supporting Information

Materials and methods

The sample of 1-ethyl-3-methyl-imidazolium bromide (EmimBr) was prepared from a commercial product (Sigma Aldrich, 98%), purified by heating in vacuo for 48 h and sealed in cylindrical, annular Al containers (wall thickness 2 mm) with Viton O-ring seals under nitrogen atmosphere. The thickness of the sample confined between the two Al walls was 0.2 mm, giving a sample transmission of 92%, in order to reduce multiple scattering effects.

QENS measurements were performed on two neutron time-of-flight spectrometers : NEAT at the Berlin Neutron Scattering Center for the liquid and IN5 at the Institut Laue-Langevin for the solid. The incident neutron wavelength in both instruments was 5.0 Å, giving an energy resolution of 0.1 meV (FWHM). The energy transfer range used for our study was 10 to 3.9 meV. Measurements were made at one temperature below and several temperatures above the melting point of 353 K, the temperature being controlled to within ± 2 K with a cryo-furnace. The data were analyzed, corrected for background, absorption and resolution effects, normalized with respect to a vanadium sample and converted to scattering function $S(Q, E)$ form with standard procedures and the LAMP program suite [1]. Data were combined into 11 groups (scattering vector Q for elastic scattering = 0.2 (0.2) 2.2 Å⁻¹) at IN5 and 9 groups ($Q = 0.4$ (0.2) 2.0 Å⁻¹) at NEAT. The spectra were fitted with the DAVE program [2]. Classical MD simulations were carried out for both crystal and liquid states of EmimBr with the DL POLY2.16 code [3] using a combination of the Dreiding force field [4] to represent the intramolecular and dispersion interactions and the partial charges given by Andrade et al. [5] that reproduce well the liquid and crystalline structures [6]. The crystal was simulated using a supercell of 4x4x3 unit cells containing 192 pairs of [Emim]⁺ and Br ions at a density of 1.45 g/cm³, 4.6% lower than the experimental density. A long NVT run of 1 ns was performed, giving the following average thermodynamic properties : $T = 300 \pm 3$ K, $P = 0.2 \pm 0.9$ kbar and $\langle U \rangle = 222 \pm 1$ kJ.mol⁻¹. The liquid state was

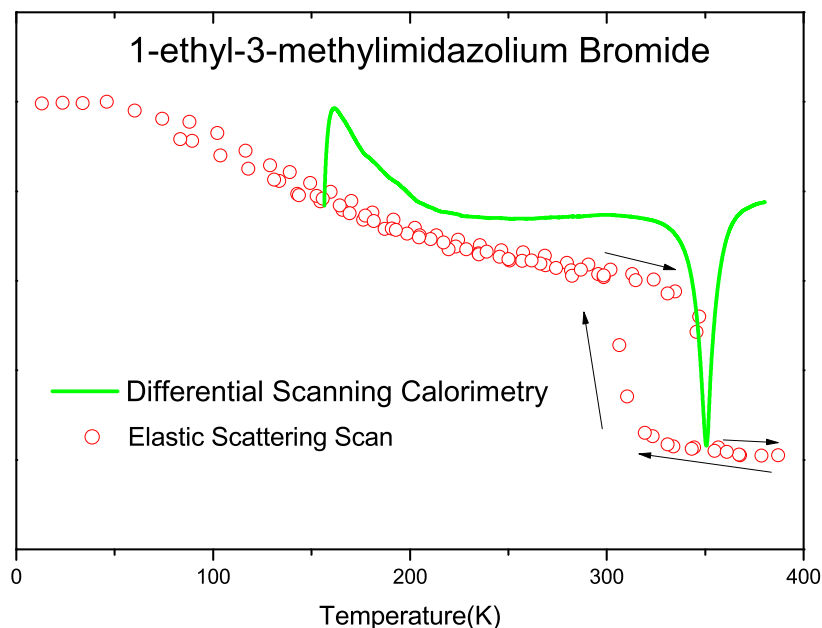


FIGURE 4.5: DSC and elastic neutron scattering temperature scans.

simulated using a system of 125 ion pairs that was equilibrated for 1 ns at 360 K under NPT conditions, leading to a final density of 1.34 g.cm^{-3} in reasonable agreement with the experimental density estimated using the additivity method proposed by Ye and Shreeve [7]. A production run of 5 ns was then carried out in the NVT ensemble, leading to average thermodynamic properties of $T = 360 \pm 4 \text{ K}$, $P = 0.05 \pm 1.0 \text{ kbar}$ and $\langle U \rangle = 198 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$. The analysis of the simulated trajectories was carried out using our home made MD analysis software biblMD [8].

Differential scanning calorimetry (DSC) and elastic neutron scattering (ENS, on the IN10 backscattering instrument at ILL) temperature scans were carried out in order to determine the phase diagram, phase transitions and melting point of the sample. The samples were cooled to 153 K and 10 K, respectively, for the DSC and ENS scans, kept at low temperature for 40 min, and then heated to 373 K at 5 K min^{-1} . The results are shown in Fig. 4.5. The DSC scans shows an endothermic melting peak at 353K. The ENS scans show an initial gradual decrease on heating in the solid phase, followed by a steeper slope beginning around 100 K, which can be associated with the onset of methyl group and ethyl group rotations, respectively. A similar behavior was observed by Triolo

et al. in 1-butyl-3-methyl-imidazolium hexaphosphate [9]. A sharp drop in intensity is observed at 353 K on heating, indicating melting, while on cooling the sample supercools down to 310 K and then crystallizes.

References

- [1] <http://www.ill.eu/instruments-support/computing-for-science/cs-software/all-software/lamp/>
- [2] <http://www.ncnr.nist.gov/dave/>
- [3] W. Smith, C. W. Young, P. M. Rodger; DLPOLY : Application to Molecular Simulation. *Mol. Simul.* pp 385 - 471 *28*, pp (**2002**). W. Smith (ed); DLPOLY - Applications to Molecular Simulation II. *Mol. Simul.* pp 933 - 1121 *32*, pp (**2006**).
- [4] S. L. Mayo, B. D. Olafson, W. A. Goddard; DREIDING : A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* *94*, pp 8897 - 8909 (**1990**).
- [5] J. Andrade, E. S. Bes, H. Stassen; A Force Field for Liquid State Simulations on Room Temperature Molten Salts : 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrachloroaluminate. *J. Phys. Chem. B* *106*, pp 3546 - 3548 (**2002**).
- [6] B. Aoun, S. Goldbach, S. Kohara, J-F. Wax, M. A. Gonzalez, M-L. Saboungi; Structure of a Prototypic Ionic Liquid : Ethyl-Methyl-Imidazolium Bromide. *J. Phys. Chem. B* *114* (39), pp 12623 - 12628, (**2010**).
- [7] C. Ye, J. M. Shreeve; Rapid and Accurate Estimation of Densities of Room-Temperature Ionic Liquids and Salts. *J. Phys. Chem. A* *111*, pp 1456 - 1461 (**2007**).
- [8] B. Aoun; Available at <ftp://ftp.ill.fr/pub/cs/biblMD/>
- [9] A. Triolo, O. Russina, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, M. A. González, H. Grimm; Relaxation Processes in Room Temperature Ionic Liquids : The Case of 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Hexafluorophosphate. *J. Phys. Chem. B* *109*, pp 22061 - 22066 (**2005**).

Chapitre 5

Hétérogénéités à l'échelle nanoscopique dans les bromures de 1-alkyl-3-méthylimidazolium

5.1 Résumé

Ce chapitre présente une comparaison de la structure de trois liquides ioniques qui diffèrent par la taille de la chaîne alkyle : le bromure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium ($[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$, $n=2$); le bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium ($[\text{Bmim}]^+[\text{Br}]^-$, $n=4$); et le bromure de 1-hexyl-3-méthylimidazolium ($[\text{Hmim}]^+[\text{Br}]^-$, $n=6$)¹. Différents résultats publiés dans la littérature ont montré que les propriétés des LI varient avec la taille du cation. En ce qui concerne la structure, les travaux de simulation et de diffraction des rayons X ont montré qu'à l'échelle du nm des inhomogénéités apparaissent et deviennent plus prononcées avec la taille de la chaîne alkyle du cation.

Le facteur de structure $S(Q)$ des 3 liquides a été mesuré par diffraction des rayons X de haute énergie. Les mesures ont été réalisées sur la ligne BL04B2 du synchrotron SPring-8 (Japon). Les résultats des trois liquides ioniques montrent la présence de trois pics dont la position varie très peu avec le nombre n d'atomes de carbone de la chaîne alkyle, n . Signalons aussi la présence d'un pic P_1 pour des petites valeurs de Q pour deux des trois LI : sa position et son intensité varient fortement avec n . Ainsi P_1 , qui est absent dans le cas de l'EmimBr, apparaît comme un épaulement à $Q \approx 0.44\text{\AA}^{-1}$ pour le BmimBr, et devient bien visible à $Q \approx 0.33\text{\AA}^{-1}$ pour le HmimBr. Ce comportement est en accord avec celui observé dans la littérature. Le pic P_1 est associé au développement d'hétérogénéités structurales dans le liquide. Dans le cas du $[\text{Hmim}]^+[\text{Br}]^-$, P_1 se déplace vers des plus grandes valeurs de Q , son intensité diminue et sa largeur augmente légèrement avec la température. La taille des hétérogénéités D_1 estimée à partir de la position de P_1 , $D_1 \approx 2\pi/Q_1$, est de l'ordre de $\approx 14\text{\AA}$ pour le BmimBr et de $\approx 19\text{\AA}$ pour le HmimBr à 360 K, respectivement. On peut estimer aussi $dD_1/dn \approx 2.2$, très proche de la valeur de 2.1 obtenue dans d'autres liquides ioniques très similaires.

1. B. Aoun, A. Goldbach, M. A. González, S. Kohara, D. L. Price, M-L. Saboungi soumis à *Journal of Chemical Physics B*

Nous avons aussi simulé par dynamique moléculaire les trois liquides. Nous avons utilisé 3 systèmes contenant chacun 500 unités de $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$, $[\text{Bmim}]^+[\text{Br}]^-$, ou $[\text{Hmim}]^+[\text{Br}]^-$, et les mêmes champs de force ont été employés pour la représentation numérique des sels $[\text{Emim}]^+[\text{Br}]^-$ à l'état liquide et à l'état cristallin. La taille des boîtes de simulation ($L > 50\text{\AA}$) permet d'accéder aux petites valeurs de Q nécessaires pour étudier ces inhomogénéités. Les facteurs de structure ainsi calculés sont en très bon accord avec ceux mesurés et reproduisent bien les variations d'hétérogénéités avec n . Les simulations peuvent ensuite être utilisées pour calculer les contributions partielles et analyser la structure en fonction de la distribution de trois centres représentatifs situés sur le centre géométrique de l'anneau du cation (centre positif, C^+), sur l'atome de Br (centre négatif, C^-), et sur la partie finale de la chaîne alkyle (centre neutre, C^0).

L'analyse des six fonctions de distribution radiale $g(r)$ montre que les différences les plus importantes apparaissent dans la fonction $g(r)$ ($C^0 - C^0$) où le clustering des chaînes alkyles entre 4 et 8 \AA est présent. La fonction $g(r)$ ($C^+ - C^-$) montre (i) l'existence d'un certain ordre des charges au delà de 25 \AA et (ii) que les anions s'approchent légèrement plus du centre du cation dans l'ordre $\text{HmimBr} > \text{BmimBr} > \text{EmimBr}$. Par contre, au-delà de 8 \AA , les trois courbes sont déplacées dans l'autre sens.

Les facteurs de structures partiels calculés à partir de la transformée de Fourier des $g(r)$ correspondants montrent clairement que le P_I est dû principalement à la contribution chaîne-chaîne. En effet, un pic correspondant à P_I apparaît dans $S(Q)((C^0 - C^0)$, même dans le cas de EmimBr : son intensité augmente et sa position se déplace vers les petits Q en augmentant la valeur de n . Les $S(Q)$ partiels correspondant à ($C^+ - C^+$) et ($C^- - C^-$) sont dominés par un pic à 1.1\AA^{-1} associé à l'ordre de charge. Signalons aussi que les trois $S(Q)$ partiels de ($(C^+ - C^+)$, ($C^- - C^-$), et ($C^+ - C^-$)) montrent chacun un double pic aux petites valeurs de Q qui devient plus intense avec n croissant.

Nous avons essayé de caractériser l'hétérogénéité dans l'espace réel en définissant un paramètre (DHOP) que nous avons calculé en fonction de la longueur des chaînes. Finalement, l'ordre orientationnel des cations a été examiné. Dans les trois cas, on signale

5.1 Résumé

l'existence de paires de cations assez proches ($< 4\text{\AA}$ entre leurs centres) qui adoptent une configuration parallèle. Pour les paires dont la distance entre leurs centres est d'environ 6\AA , une perte totale des corrélations angulaires n'est observée qu'au-delà de 15\AA .

5.2 Introduction

Room temperature ionic liquids are generally composed of bulky asymmetric cation such as tetraalkylammonium, N-alkylpyridinium, or N,N-dialkylimidazolium that can be combined with many different types of anion (halides, BF_4^- , PF_6^- , or large, asymmetric entities like the $\text{N}(\text{F}_3\text{SO}_2)_2^-$ (NTf_2^-) anion, among others) [1]. By changing the anion or the alkyl chain on the cation, a wide variation in properties such as hydrophobicity, viscosity, density and solvation can be obtained. Accordingly, an extremely interesting possibility offered by those materials is to tailor them for a particular application by choosing a specific cation and anion in order to design a liquid with the desired set of properties. Such an ambitious goal, however, requires a good knowledge of the dependence of the properties of those liquids on their molecular structures that unfortunately we do not yet possess [2].

The length of the non-polar side chains in the cations provides a sensitive handle for tuning the structure and properties of an ionic liquid. Many studies in the past decade have focused on the effects of changing the lengths of the alkyl chains in imidazolium-based liquids. Regarding physical properties, their general trend is for a decreasing mass density, molar atomic number density, self-diffusion coefficient and ionic conductivity and increasing viscosity with increasing chain length [3, 6]. Structural studies with x-ray scattering, in some cases complemented with Kerr effect spectroscopy, have been carried out by Triolo and collaborators on liquids with imidazolium-based cations and Cl^- [7], BF_4^- [7], PF_6^- [8], and NTf_2^- [9],[10] anions. In the latter work, symmetric increases in both side chains as well as in a single side chain were investigated, causing generally similar effects. These studies show the appearance of nanoscale heterogeneities that become more pronounced with increasing chain length.

Similar behavior has been observed in atomistic molecular dynamics (AMD) simulations, which have been carried out on liquids with imidazolium-based cations and F^- , Cl^- and Br^- [11], PF_6^- [11, 13], BF_4^- [14], AlCl_4^- [15] and NTf_2^- [12, 13, 16] anions. In the

5.3 Experimental Details

latter study both symmetric and asymmetric cations were investigated. Coarse-grained molecular dynamics (CGMD) simulations, which are of special interest in connection with the nanoscale inhomogeneities just mentioned, have been carried out on liquids with imidazolium-based cations and NO_3 [17, 18] and PF_6 [19] anions. The general trend in these simulations and the quantum-mechanical study of Andrade [15] indicates weaker hydrogen bonding and ionicity, but stronger van der Waals interactions, with increasing chain length. Canongia Lopes and Pádua [12] point out that, in view of the decreasing electrostatic and hydrogen-bonding terms in the interactions, the increase in viscosity with increasing chain length is surprising. They attribute it to the nanophase segregation between polar and nonpolar domains observed in their own and previous simulations, in which case there is a direct and important correlation between the nm-scale structure and the mass and charge transport.

We have chosen to study 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquids, $\text{C}_n\text{-mimBr}$, with $n = 2, 4$ and 6 (Fig. 5.1). We refer to these liquids as E(thyl)mimBr, B(utyl)mimBr and H(exyl)mimBr, respectively. The monatomic anion makes it possible to focus on the effects of the changing cation without the complications introduced by a complex anion. The Br^- ion in particular has the advantage for x-ray measurements of a relatively large form factor, so that the structural features related to the distribution of the anion around the cation and the anion-anion correlations at larger distances can be identified. Structural [20] and dynamic [21] results on EmimBr have already been reported.

5.3 Experimental Details

Samples obtained from Sigma Aldrich (BmimBr, 98% pure) and ACROS (EmimBr and HmimBr, 99% pure) were purified before use by drying under vacuum at 100°C during 48 hours and loaded into glass capillaries with 1 or 2 mm outer diameter under nitrogen atmosphere. High-energy XRD experiments were carried out at the SPring-8 beam line BL04B2 with photons of energy 61.5 keV obtained with a Si(220) mono-

chromator. The capillaries were mounted in a furnace and x-ray diffraction patterns of the three samples were measured in symmetric transmission geometry over the scattering vector Q range $0.15\text{-}22 \text{ \AA}^{-1}$ ($0.3\text{-}24 \text{ \AA}^{-1}$ in the case of EmimBr) at $360 \pm 2 \text{ K}$. Shorter scans for HmimBr were made at several temperatures between 300 and 393 K. The measured coherent scattering intensities $I(Q)$ were normalized to Faber-Ziman x-ray-weighted average structure factors $S(Q)$ according to

$$I(Q) = |\langle f(Q) \rangle|^2 [S(Q) - 1] \langle |f(Q)|^2 \rangle \quad (5.1)$$

where $f(Q)$ is the x-ray form factor and the angular brackets represent averages over all atoms. Details of the data analysis are given elsewhere [22]. The average real-space pair distribution function (pdf) $g(r)$ was obtained from $S(Q)$ by Fourier transformation :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho r} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) M(Q) dQ \quad (5.2)$$

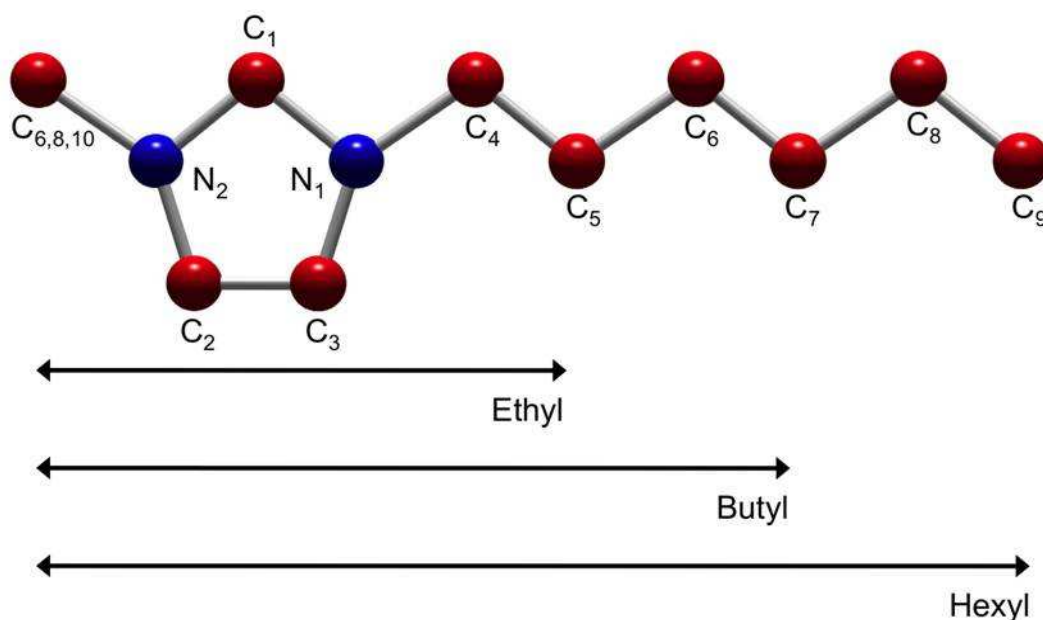


FIGURE 5.1: 1-alkyl-3-methylimidazolium $[C_n\text{mim}]^+$ cation. The carbon of the methyl group is named as C_6 for the ethyl- ($n = 2$), C_8 for the butyl- ($n = 4$) and C_{10} for the hexyl- ($n = 6$) methylimidazolium cations.

5.4 Simulation Details

Sample	T (K)	P (kbar)	$\langle U \rangle$ (kJ.mol ⁻¹)	d(g.cm ⁻³)	ρ (atoms.Å ⁻³)
EmimBr	360 ± 2	-0.0 ± 0.6	-198.7 ± 0.6	1.35 ± 0.01	0.0850
BmimBr	360 ± 2	-0.1 ± 0.6	-160.2 ± 0.6	1.21 ± 0.01	0.0861
HmimBr	360 ± 2	-0.1 ± 0.6	-121.0 ± 0.6	1.12 ± 0.01	0.0871

Tableau 5.1: Average thermodynamic properties from the simulations after the production runs.

where ρ is the total atomic number density, and $M(Q)$ is a modification function introduced to reduce termination errors in the transform.

5.4 Simulation Details

Classical AMD simulations of the three liquids were carried out with the DL POLY2.18 code [23]. We employed the Dreiding force field [24] to represent the intramolecular and dispersion interactions while the electrostatic interactions were described by the partial charges given by Andrade et al. [25]. This combination has been shown to reproduce well both the structure and dynamics of liquid and crystalline EmimBr [20, 21]. Details of the simulation procedure have been given in [20]. Results for the thermodynamic properties are shown in Table 5.1. The densities obtained compare reasonably well with those estimated for EmimBr (1.34), BmimBr (1.24) and HmimBr (1.17 g/cm³) using the additivity method proposed by Ye and Shreeve [26] and with experimental values of 1.28 g/cm³ for BmimBr at 323 K [27] and 1.21 for HmimBr at the same temperature [28]. Since individual atoms are identified in AMD simulations, partial pdfs $g_{ij}(r)$ could be derived from the production runs, where the indices i and j denote specific atoms on the cation or anion. The x-ray-weighted average pdf was calculated by averaging over atom pairs with weighting factors $W_{ij}(Q) = c_i c_j f_i(Q) f_j(Q) / |\langle f(Q) \rangle|^2$, where c_i is the concentration of atom i . Corresponding partial and x-ray-weighted average $S(Q)$ s were then obtained with the inverse transform of Eq. 5.2. For some calculations 5.6) the indices i and j were taken as specific geometric sites in the cation.

5.5 Results

Figure 5.2 shows the structure factors for the three liquids measured at temperatures close to that of the simulations, 360 K. The higher- Q region displays little structure and is not shown, although it is important for the real-space transforms discussed in Section 5.6. Five major features in the $S(Q)$ s can be identified, indicated with the labels I to V. Only Peak I shows a strong dependence on alkyl chain length. At first sight it appears to resemble the first sharp diffraction peak (FSDP) seen in molecular and network liquids and glasses [30, 31]. However, its position, $Q_1 = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ in HmimBr, when scaled with the nearest-neighbor cation center - anion distance of $r_1 = 4.5 \text{ \AA}$ derived from the simulation, corresponds to a value $Q_{r_1} = 1.5$, lower than typical values for FSDPs, for example 2.0 in FeCl₃ [29]. Furthermore its amplitude decreases with temperature (Fig. 5.3, below), unlike the increase generally observed with FSDPs [30].

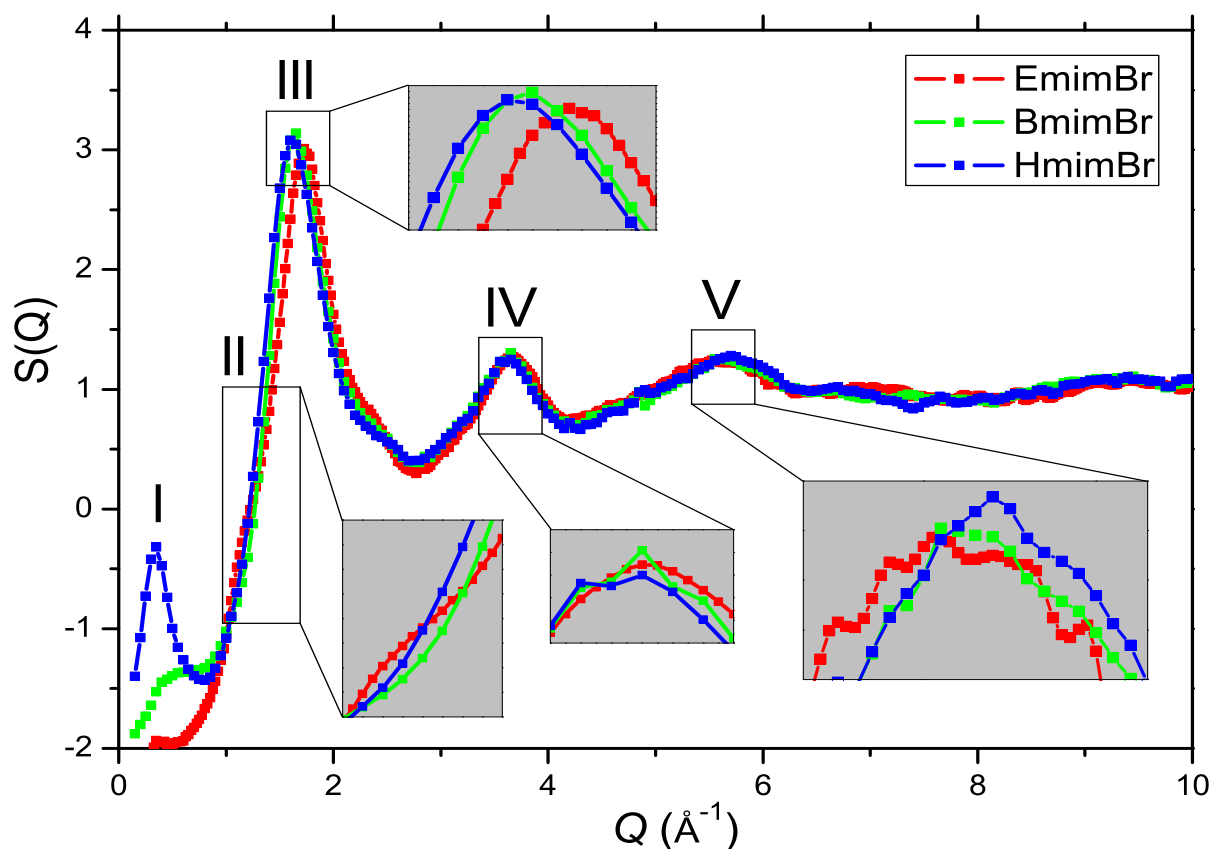


FIGURE 5.2: X-ray structure factors for the three liquids at $360 \pm 2 \text{ K}$. The lines joining the points are a guide to the eye.

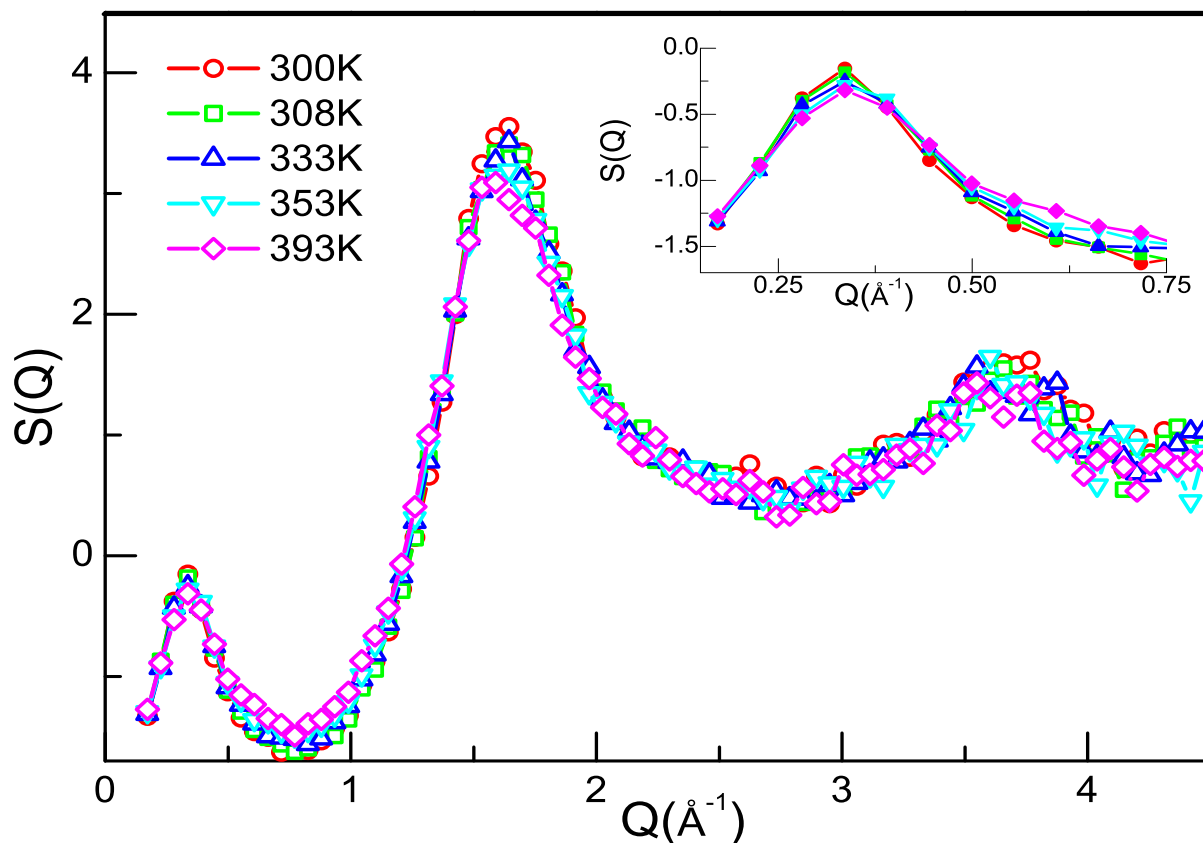


FIGURE 5.3: Temperature dependence of the X-ray structure factor for HmimBr.

It is associated here with the nm-scale structural heterogeneities already mentioned and discussed further below. Proceeding towards larger Q , there is a small shoulder around 1.1 \AA^{-1} (Peak II) most evident in the Emim $S(Q)$. As discussed in Ref. [20] and shown later in Fig. 5.7, this can be seen to result from large, sharp positive peaks in the cation-cation and anion-anion partial structure factors and a corresponding negative peak in the cation-anion partial. This behavior, together with its scaled position $Q_{r1} = 5.1$, is typical of charge ordering in molten salts (cf. 4.6 in FeCl_3 [29]). Its weak amplitude in the present measurements results from the small difference in scattering amplitudes between cation and anion : the total numbers of electrons, for example, are 60 and 36 for Emim^+ and Br^- , respectively, leading to low contrast for detecting charge ordering. The dominant Peak III appearing at 1.7, 1.6 and 1.5 \AA^{-1} in EmimBr, BmimBr and HmimBr, respectively, can be associated with the topological short-range order, on the basis of its scaled position $Q_{r1} = 7.8$ (cf. 8.1 in FeCl_3 [29]) and the fact that it appears as a positive

feature in all three partials. Peak IV at $\approx 3.7\text{\AA}^{-1}$ also mostly reflects the inter-molecular structure (see Fig. 5.4 below) but exhibits very little dependence on chain length, while Peak V at $\approx 5.6\text{\AA}^{-1}$ results from both inter- and intra-molecular terms and shows a slight shift to higher Q with increasing chain length, presumably due to the increasing importance of the intramolecular contribution.

The temperature dependence of the X-ray structure factor is shown in Fig. 5.3. The low- Q peak, shown expanded in the inset, shows a slight broadening and decrease in intensity with temperature, and the main peak intensity also decreases slightly.

To derive quantitative information about the low- Q peak in BmimBr and HmimBr, the $S(Q)$ data in this region were fitted by a Lorentzian function superimposed on a linear background. The fits for the 360 K data are shown in Fig. 5.4 and the fitted values of the peak parameters in Table 5.2. The peak positions show a slight displacement to larger Q , and the widths a steady increase, as the temperature is raised. This behavior is consistent with observations for 1-octyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, which

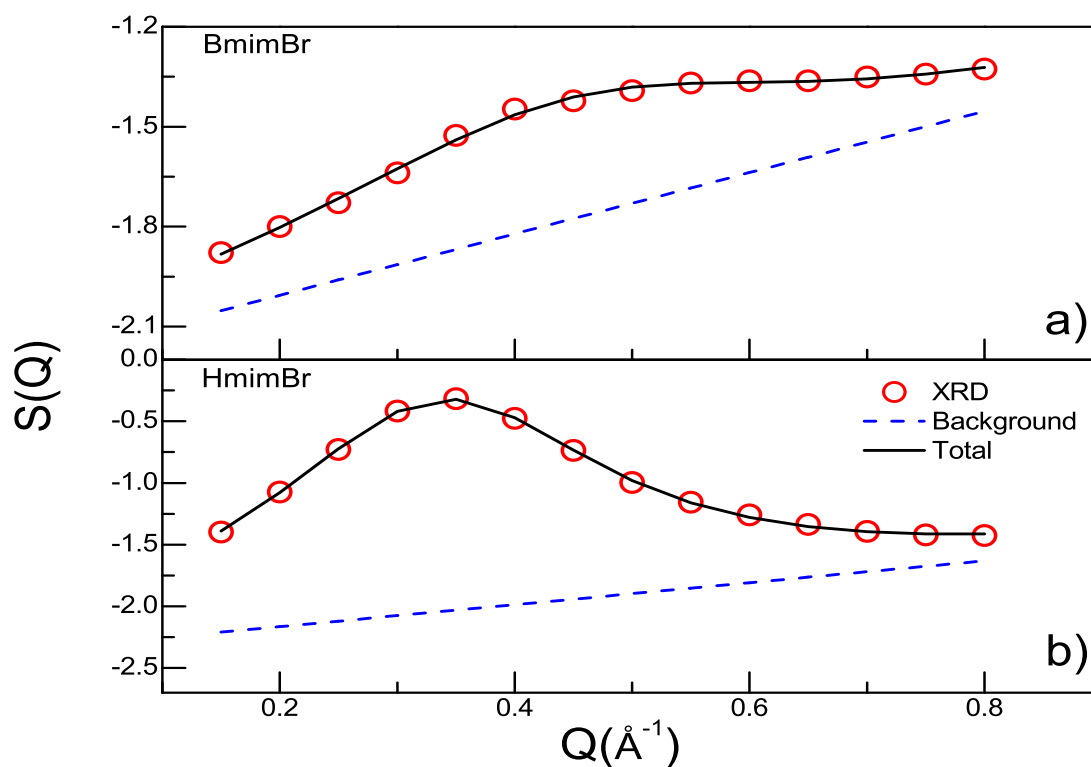


FIGURE 5.4: Lorentzian fits to the low- Q region of the structure factors measured at 360 ± 2 K : (a) BmimBr, (b) HmimBr.

5.6 Discussion

Liquid	T (K)	A	Q_1 (\AA^{-1})	Γ (\AA^{-1})
BmimBr	360 ± 2	0.31 ± 0.07	0.440 ± 0.008	0.27 ± 0.03
HmimBr	360 ± 2	0.95 ± 0.04	0.335 ± 0.001	0.176 ± 0.004
HmimBr	$300^* \pm 2$	0.90 ± 0.03	0.330 ± 0.001	0.144 ± 0.003
HmimBr	$308^* \pm 2$	0.88 ± 0.04	0.331 ± 0.001	0.147 ± 0.004
HmimBr	$333^* \pm 2$	0.85 ± 0.04	0.333 ± 0.001	0.151 ± 0.004
HmimBr	$353^* \pm 2$	0.83 ± 0.04	0.338 ± 0.001	0.155 ± 0.004
HmimBr	$393^* \pm 2$	0.79 ± 0.05	0.341 ± 0.002	0.162 ± 0.004

Tableau 5.2: Amplitude A, mean position Q_1 and half-width at half-maximum Γ of Lorentzian fits to the low-Q region of the XRD $S(Q)$ s.

covered a larger and lower temperature range, 90-290 K.

The structure factors derived from the AMD simulations are compared with experiment in Fig. 5.5. The agreement is satisfactory for all three liquids. In particular, the low-Q peak is well reproduced in HmimBr and BmimBr.

5.6 Discussion

[12] and CGMD [17, 19] simulations of ionic liquids with alkyl chains on the cations have shown a marked heterogeneity between polar regions encompassing the cation rings and anions and nonpolar regions occupied by the alkyl chains. Relating the peak position Q_1 to a length scale D_1 for the structural heterogeneities with the relation $D_1 = 2/Q_1$, we find $D_1 = 14.3$ and 18.8 \AA for BmimBr and HmimBr, respectively, at 360K. The size of these heterogeneities scales linearly with the alkyl chain length n , giving a slope $dD_1/dn = 2.2 \text{ \AA}$, close to the value of 2.1 \AA found by Triolo et al. in 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride [7] and hexafluorophosphate [8] liquids. These authors associated the heterogeneity with clustering of the alkyl tails with limited interdigitation between adjacent tails, the imidazolium rings and anions being distributed in shells around them. While the schematic illustration in Fig. 5.3 of Ref. [8] is appealing, it should be noted that the alkyl tails in these liquids are far from linear : our AMD simulations show that the alkyl chains deviate by as much as $\pm 120^\circ$ from their position in the ideal isolated molecule. Fig. 5.6 shows the pdfs for pairs of ring centers (defined as the center of the group of five atoms in the imidazolium ring, alkyl tails (defined as

the center of the group of three hydrogens at the terminal C atom of the alkyl chain) and anions, derived from our AMD results. Remarkably, the ring-ring pdf (Fig. 5.6a)

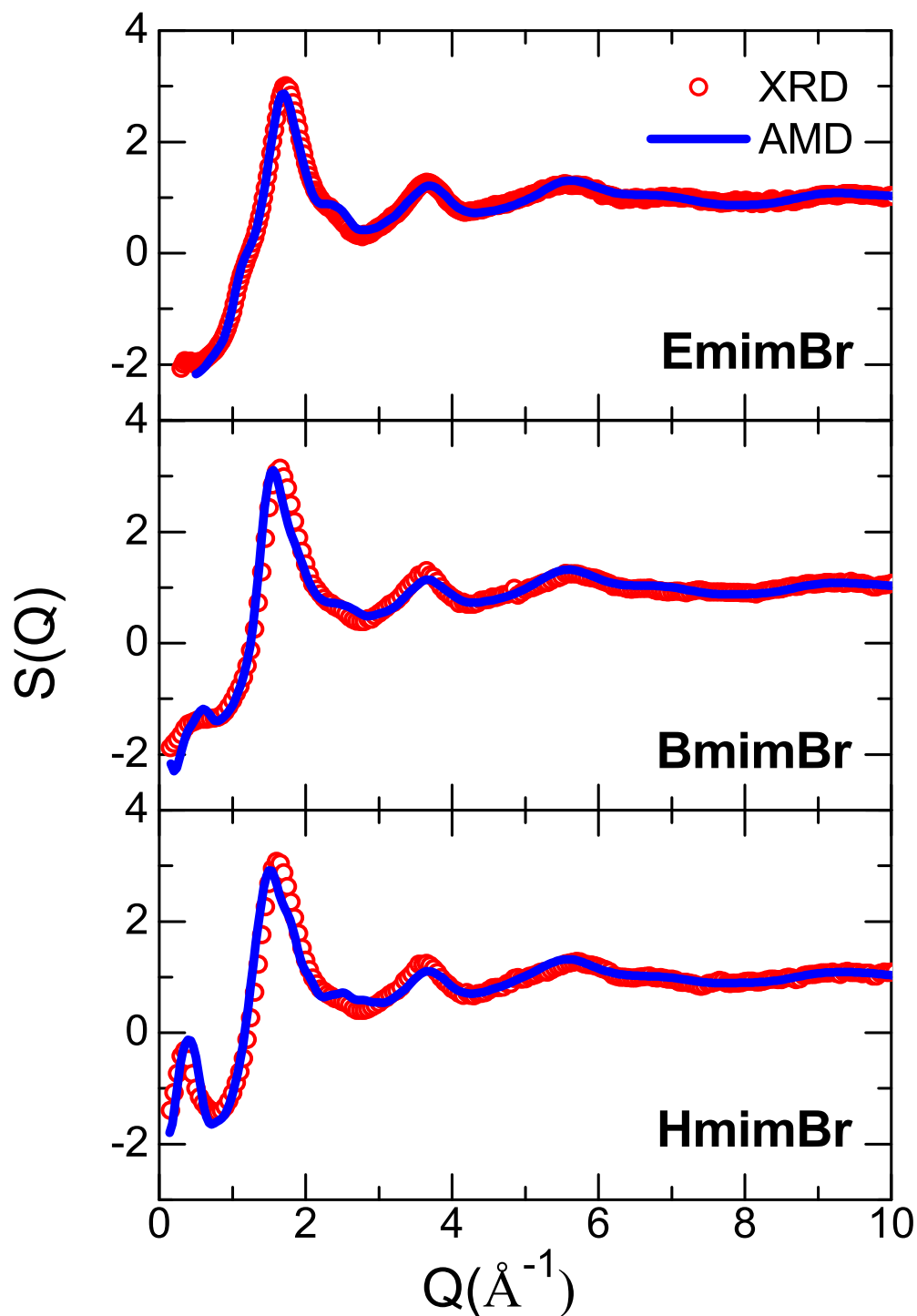


FIGURE 5.5: X-ray-weighted average structure factors obtained from the XRD experiments and AMD simulations, all at 360 ± 2 K.

is almost insensitive to the alkyl chain length, exhibiting a slight shift of the leading edge to lower r with increasing n . Tail clustering is indicated by the sharp peaks around 4 \AA found in the tail-tail pdf for all three liquids (Fig. 5.6b), becoming more intense but at the same time more diffuse with increasing alkyl chain length. The development of a three-peak structure in the anion-anion pdf in HmimBr (Fig. 5.6c) indicates an increased degree of ordering of the anions. More dramatic evidence of the tail clustering is found in the corresponding partial structure factors shown in Fig. 5.7. The ring-ring and anion-anion $S(Q)$ s are dominated as expected by the strong charge-ordering peaks around 1.1 \AA^{-1} discussed previously. In contrast, the tail-tail $S(Q)$ is dominated by the low- Q peak that can be seen already in EmimBr in this partial, even though there is no hint of it in either experimental or simulated x-ray-weighted average structure factors shown in Fig. 5.5. The value of $dD_1/dn = 2.2 \text{ \AA}$ derived above would give a peak position of 0.65 \AA^{-1} in EmimBr, quite consistent with Fig. 5.7(b). This peak increases considerably and moves to lower Q on passing to BmimBr and HmimBr, the behavior already observed in the experimental $S(Q)$ s for these two liquids (Fig. 5.2). Although the low- Q structure is most pronounced in the tail-tail $S(Q)$, it is also seen in the ring-ring and anion-anion $S(Q)$ s, which appear to have one component around 0.5 \AA^{-1} whose intensity increases with n with no perceptible shift, together with a second component that develops in HmimBr around 0.32 \AA^{-1} , similar to the position of the peak in the tail-tail $S(Q)$. These results imply two different length scales, one for the ordering of rings and anions with values around 13, 14 and 15 \AA for $n = 2, 4, \text{ and } 6$, respectively, and one for the ordering of the tails with values around 10, 14 and 19 \AA . Only for HmimBr are these values consistent with the concept proposed in Ref. [8] of shells comprising rings and anions with clustering of alkyl tails near the center. For BmimBr and EmimBr the heterogeneity is less pronounced but more complex, with an interpenetration of the ordering associated with rings, tails and anions.

To characterize the nanoscale heterogeneity, we define a density heterogeneity order parameter (DHOP)

$$H_i(R) = \left\langle \exp \left(\frac{\delta_i(R)}{d_i} - 1 \right) \right\rangle \quad (5.3)$$

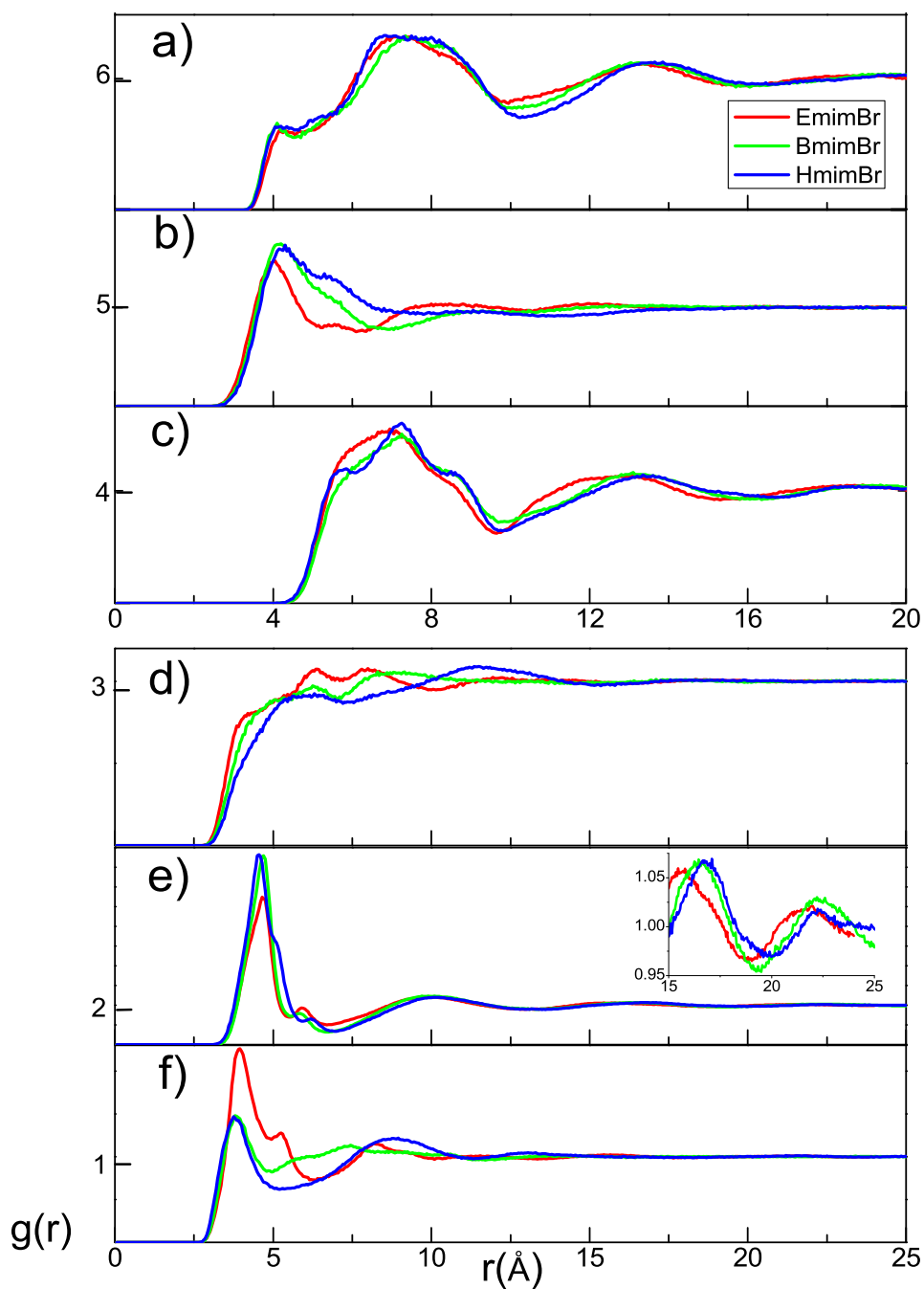


FIGURE 5.6: Partial pdfs for correlations involving (a) ring centers, (b) alkyl tails, (c) anions, (d) ring-tail, (e) ring-anion, and (f) tail-anion.

where $\delta_i(R)$ is the density of atoms of type i lying within a sphere of radius R about a reference atom of type i , making allowance for the periodic boundary conditions, and d_i is the density of those atoms averaged over the entire system; the angular brackets signify an average over all saved simulations. According to this definition, an atom type

5.6 Discussion

dispersed homogeneously would be characterized by a DHOP gradually rising to one as R increases, while one dispersed heterogeneously would rise rapidly to a value higher than one and then decrease. The DHOPs for four types of atoms in HmimBr are shown in Fig. 5.8. It is clear that the distribution of the methylene groups next to the ring is rather

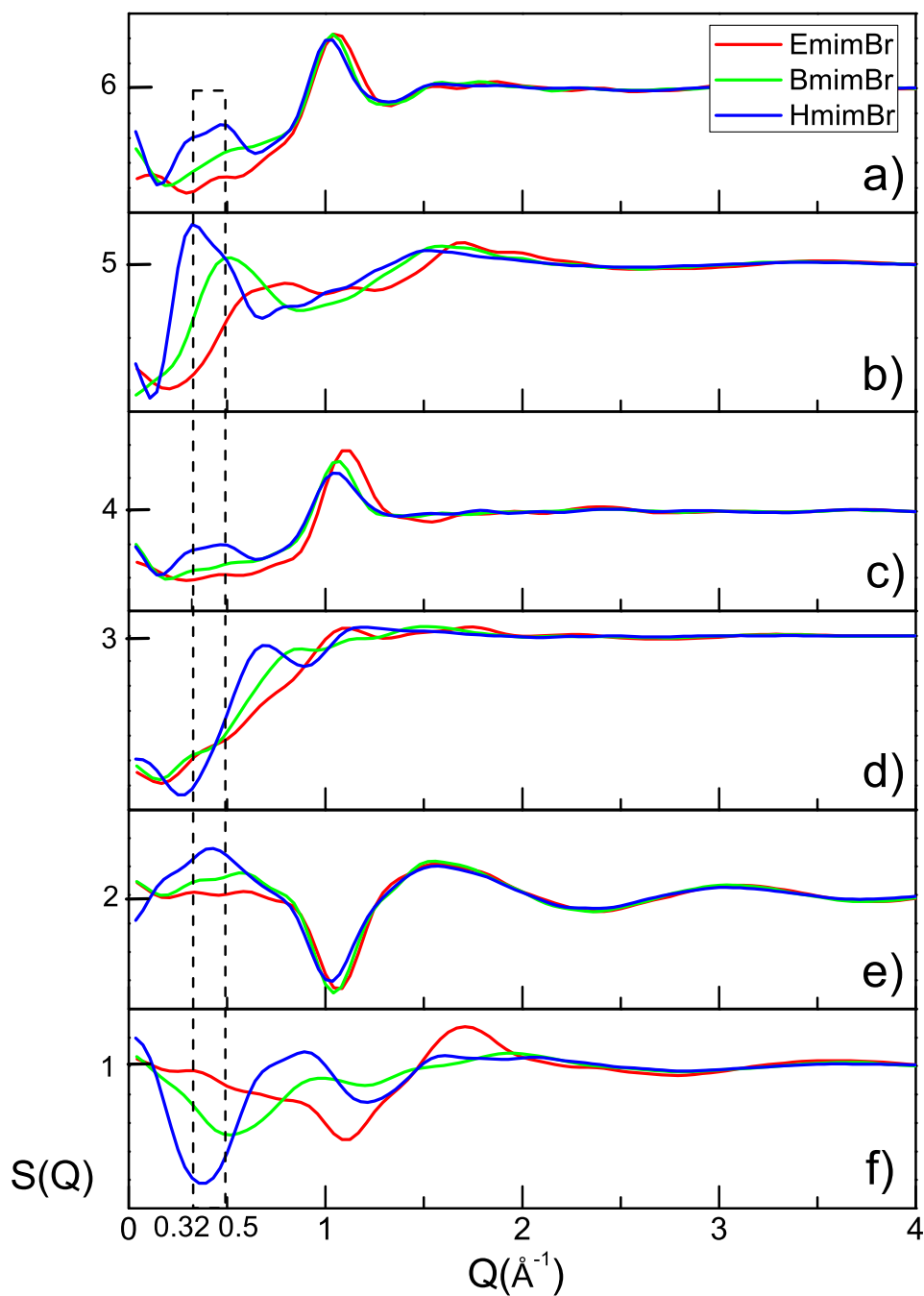


FIGURE 5.7: Partial structure factors for correlations involving (a) ring centers, (b) tails, (c) anions, (d) ring-tail, (e) ring-anion, and (f) tail-anion.

homogeneous, while those of the ring centers and anions are slightly heterogeneous, with the DHOP reaching a maximum around 9 Å, a value close to half the distance between clusters. In contrast, the tail distribution is extremely heterogeneous, with the DHOP reaching a maximum value of 1.2 at 6 Å, corresponding to the high-r shoulder of the peak in the tail-tail pdf

. Finally, we calculate an orientational order parameter (OOP) for the imidazolium

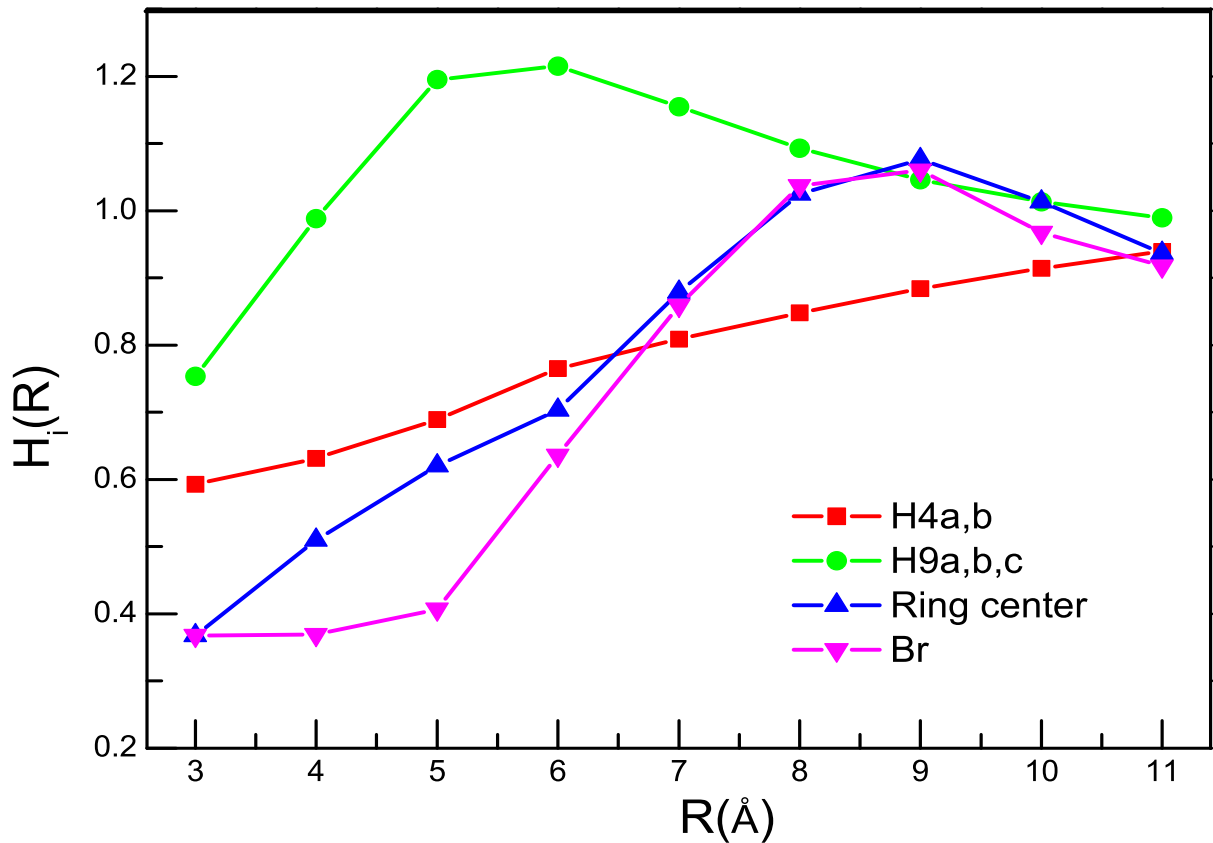


FIGURE 5.8: Density heterogeneity order parameters (Eq. (5.3)) in HmimBr as a function of sphere radius for methylene group hydrogens next to the ring, tail group hydrogens, ring centers and anions. The labels H4a,b and H9a,b,c refer to hydrogens on the C4 and C9 carbons, respectively (Fig. 5.1)

rings :

$$O_R(r) = \left\langle \frac{1}{2}(3\cos^2(\theta_R) - 1) \right\rangle \quad (5.4)$$

where θ_R is the angle between the axes of cation rings with centers separated by a distance $r \pm 0.05\text{Å}$. The results for HmimBr presented in Fig. 5.9 show that for distances between ring centers of 3-4 Å, corresponding to the sharp leading edge of the partial

5.7 Conclusions

pdf, there is a strong preference for parallel orientation, growing weaker as the separation increases and becoming a preference for perpendicular orientation at 6 Å. Angular correlations persist at greater separations before becoming random at around 15 Å. The correlations at 6 Å and beyond become slightly stronger as the alkyl chain length increases, but overall the ring alignment appears to be little affected by the alkyl chain length or the tail clustering.

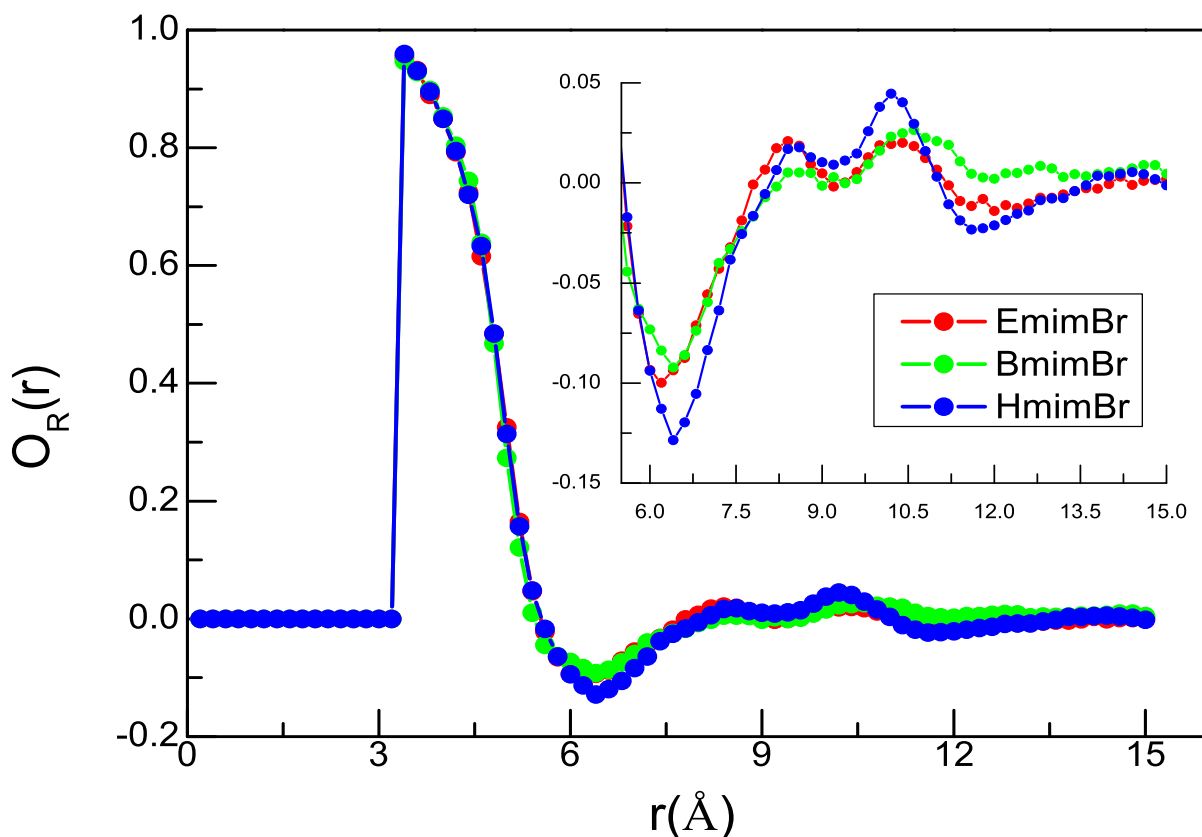


FIGURE 5.9: Orientational order parameters (Eq. 5.4) for the rings in HmimBr as a function of separation between ring centers for the three liquids.

5.7 Conclusions

The salient finding of this work is the peak at low scattering vector Q that rises and moves to lower Q with increasing chain length. The AMD simulations show that this behavior is most pronounced in the partial structure factor $S(Q)$ for the covalent tails of the alkyl chains but is also seen in those for the ionic imidazolium ring centers and

anions, with one component whose intensity increases with n with no perceptible shift, together with a second component that develops in HmimBr. Only for HmimBr are the results consistent with the concept proposed in Ref. [8] of shells comprising rings and anions with clustering of alkyl tails near the center. Furthermore, the development of a three-peak structure in the anion-anion pdf indicates an increased degree of ordering of the anions. For BmimBr and EmimBr the heterogeneity is less pronounced but more complex, with an interpenetration of the ordering associated with rings, tails and anions. Our results are consistent with the explanation in Ref. [12] of the increase in viscosity with alkyl chain length in terms of nanoscale segregation.

We quantify the structural heterogeneity implied by the $S(Q)$ s in terms of a density heterogeneity order parameter (DHOP). The tail distribution in HmimBr is extremely heterogeneous, with a DHOP reaching a maximum value of 1.2 at 6 Å, corresponding to the high- r shoulder of the peak in the tail-tail pdf. The distributions of the ring centers and anions are less heterogeneous, with a DHOP reaching a maximum around 9 Å, a value close to half the distance between clusters.

For HmimBr, the liquid with the longest alkyl tail studied here, the results provide a detailed quantitative validation of the concept proposed by Triolo et al. [8] of shells comprising rings and anions with clustering of alkyl tails near the centers. The length scales of 15 Å and 19 Å derived from the partial $S(Q)$ s correspond to a mean shell diameter and a mean separation between tail clusters. We caution, however, against taking the micelle-like picture shown in Ref. [8] too literally : our simulations show that the alkyl chains deviate by as much as $\pm 120^\circ$ from their position in the isolated molecule.

The fact that the present results were obtained with a simple monatomic anion, in contrast to the hexafluorophosphate anion investigated in Ref. [8], shows that a complex anion is not required for a strong degree of structural heterogeneity.

References

- [1] P. Wasserscheid and T. Welton (eds.); *Ionic Liquids in Synthesis* Wiley-VCH : Weinheim, (2003).
- [2] H. Weingartner; *Angew. Chem. Int. Ed.* 47, pp 654 (2008).
- [3] A. A. Fannin, D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes and J. L. Williams; *J. Phys. Chem.* 88, pp 2614 (1996).
- [4] E. Kuhlmann, S. Himmler, H. Giebelhaus and P. Wasserschied; *Green. Chem.* 9, pp 233 (2007).
- [5] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, A. B. H. Susan and M. Watanabe; *J. Phys. Chem. B* 109, pp 6103 (2005).
- [6] J. Leys, M. Wubbenhorst, C. P. Menon, R. Rajesh, J. Thoen, C. Glorieux, P. Nockemann, B. Thijs, K. Binnemans and S. Longuemart; *J. Chem. Phys.* 128, pp 64509 (2008).
- [7] A. Triolo, O. Russina, H-J. Bleif and E. Di Cola; *J. Phys. Chem. B* 111, pp 4641 (2007).
- [8] A. Triolo, O. Russina, B. Fazio, R. Triolo and E. Di Cola; *Chem. Phys. Letters* 457, pp 362 (2008).
- [9] O. Russina, A. Triolo, L. Gontrani, R. Caminiti, D. Xiao, L. G. Hines Jr., R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, N. Plechkova and K. R. Seddon; *J. Phys. : Condens. Matter* 21, pp 424121 (2009).
- [10] D. Xiao, L. G. Hines, Jr., S. Li, R. A. Bartsch, E. L. Quitevis, O. Russina and A. Triolo; *J. Phys. Chem. B* 113, pp 6426 (2009).
- [11] S. M. Urahata and M. C. C. Ribeiro; *J. Chem. Phys.* 120, pp 1855 (2004).

-
- [12] J. N. A. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua; *J. Phys. Chem. B* 110, pp 3330 (2006).
- [13] K. Shimizu, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, L. P. N. Rebel and J. N. Canongia Lopes; *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* 946, pp 70 (2010).
- [14] J. de Andrade, E. S. Boes and H. Stassen; *J. Phys. Chem. B* 112, pp 8966 (2008).
- [15] J. de Andrade, E. S. Boes and H. Stassen; *J. Phys. Chem. B* 113, pp 7541 (2009).
- [16] S. G. Raju and S. Balasubramanian; *J. Phys. Chem. B* 114, pp 6455 (2010).
- [17] Y. Wang and G. A. Voth; *J. Amer. Chem. Soc.* 127, pp 12192 (2005).
- [18] Y. Wang and G. A. Voth; *J. Phys. Chem. B* 110, pp 18601 (2006).
- [19] B. L. Bhargava, R. Devane, M. L. Klein and S. Balasubramanian; *Soft Matter* 3, pp 1395 (2007).
- [20] B. Aoun, A. Goldbach, S. Kohara, J-F. Wax, M. A. González and M-L. Saboungi; *J. Phys. Chem. B* 114, pp 12623 (2010).
- [21] B. Aoun, M. A. Gonzalez, J. Olivier, M. Russina, Z. Izaola, D. L. Price and M-L. Saboungi; *J. Phys. Chem. Lett.* 1, pp 2503 (2010).
- [22] S. Kohara, M. Takata, K. Matsumoto, R. Hagiwara, K. Suzuya, H. Morita, J. E. Siewenie and C. J. Benmore; *J. Chem. Phys.* 129, pp 014512 (2008).
- [23] W. Smith, C. W. Young and P. M. Rodger; *Mol. Simul.* 28, pp 385 - 471 (2002).
W. Smith (ed.); *Mol. Simul.* 32, pp 933 ().
- [24] S. L. Mayo, B. D. Olafson and W. A. Goddard III; *J. Phys. Chem.* 94, pp 8897 (1990).
- [25] J. de Andrade, E. S. Boes and H. Stassen; *J. Phys. Chem. B* 106, pp 3546 (2002).
- [26] C. Ye and J. M. Shreeve; *J. Phys. Chem. A* 111, pp 1456 (2007).
- [27] K-S. Kim, B-K. Shin and H. Lee; *J. Chem. Eng.* 21, pp 1010 (2004).
- [28] J-G. Li, Y-F. Hu, S-F. Sun, Y-S. Liu and Z-C. Liu; *J. Chem. Thermodyn.* 42, pp 904 (2010).
- [29] Y. S. Badyal, M-L. Saboungi, D. L. Price, D. R. Haefner and S. D. Shastri; *Europhys. Lett.* 39, pp 19 (1997).
-

REFERENCES

- [30] S. C. Moss and D. L. Price; *Physics of Disordered Materials* Edited by D. Adler, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky, 1Plenum, NY, pp 77 (**1985**).
- [31] D. L. Price, S. C. Moss, R. Reijers, M-L. Saboungi, and S. Susman; *Condens. Matter 1*, pp 1005 (**1989**).

Conclusions Générales

Dans ce travail de thèse nous avons étudié la structure et la dynamique d'une série de liquides ioniques formée par le bromure 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EmimBr), le bromure 1-butyl-3-méthylimidazolium (BmimBr) et le bromure 1-hexyl-3-méthylimidazolium (HmimBr).

La structure de l'EmimBr liquide a été élucidée grâce à la combinaison de la diffraction des rayons X de haute énergie et des simulations de dynamique moléculaire. Ce système, dont la structure cristalline est connue, est le seul des trois à cristalliser facilement. Nous avons testé la capacité des différents champs de force disponibles à reproduire les paramètres de maille du cristal et nous avons sélectionné celui donnant le meilleur accord pour simuler l'EmimBr liquide. Le facteur de structure calculé est en très bon accord avec celui mesuré, ce qui nous permet de considérer que la structure du modèle simulé représente assez fidèlement la structure réelle du EmimBr. Nous avons utilisé les informations proposées par les simulations pour calculer toutes les contributions partielles du facteur de structure $S(Q)$ ou de la fonction de distribution radiale totale $g(r)$, que nous avons ensuite comparé à celles du cristal. La comparaison des $g(r)$ partielles entre l'atome de Br et les différents cations a montré que la distribution des anions autour du cation dans le liquide est très similaire à celle du cristal, mais également plus symétrique, et que les anions s'approchent un peu plus des atomes de l'anneau que dans le cas du cristal.

L'analyse globale des corrélations cation-cation, cation-anion et anion-anion montre l'existence d'un ordre des charges sous forme de couches positives et négatives, qui

s'étale sur de très longues distances ($> 25\text{\AA}$). Les $g(r)$ cation-anion confirment la similitude entre les structures du cristal et du liquide au niveau local pour ce qui est de l'organisation des anions autour de l'anneau du cation. En revanche, ces similarités ne s'étendent pas au delà de la première couche et deviennent moins prononcées dans les fonctions de corrélation anion-anion ou cation-cation. Une autre découverte remarquable est que, dans le liquide, certaines paires de cations peuvent s'approcher à des distances beaucoup plus proches que dans le cristal en adoptant une configuration parallèle ou antiparallèle de leurs anneaux.

L'analyse des $S(Q)$ partiels montre que le pic principal observé dans le facteur de structure expérimental à 1.7\AA , observé dans les trois partiels cation-cation, anion-anion, et cation-anion, est dû à l'ordre topologique à courte distance. En plus les $S(Q)$ partiels cation-cation et anion-anion présentent un pic très prononcé à 1.1\AA à relier au pic négatif présent dans le $S(Q)$ partiel cation-anion. Il résulte de l'ordre des charges, mais les pics positifs et négatifs s'annulent et la seule caractéristique observable expérimentalement est un petit épaulement en dessous du premier pic.

Nous avons étendu cette comparaison entre le cristal et le liquide en étudiant la dynamique moléculaire de ces deux phases par diffusion quasi-élastique des neutrons. L'analyse du spectre de diffusion quasi-élastique du EmimBr liquide montre deux mouvements actifs dans la gamme dynamique accessible dans nos mesures de temps de vol. Le mouvement le plus lent, qui est lié à la diffusion translationnelle, est bien reproduit avec un modèle de diffusion par sauts, à partir duquel nous avons déterminé la constante de diffusion D et le temps de résidence entre sauts τ_0 . Nous avons trouvé que D augmente avec la température et passe de $2.7 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ à $T=353\text{K}$ à $6.6 \times 10^{-10}\text{m}^2/\text{s}$ pour $T=412\text{K}$, alors que le temps de résidence τ_0 diminue de 3.9 à 2.5 ps. La variation de D avec la température dans la région étudiée obéit à la loi d'Arrhenius avec $D_0 = (1.7 \pm 0.8) \times 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$ et une énergie d'activation $E_0 = 19 \pm 2\text{kJ/mol}$. Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature obtenues à partir des mesures de RMN ou de la viscosité. La seconde composante est associée à un mouvement

localisé caractérisé par un temps de relaxation de ≈ 1.4 ps relativement indépendant de la température. De son côté, le spectre de l'EmimBr cristallin indique l'existence d'un seul mouvement localisé, avec un temps de relaxation significativement plus large que pour le liquide et qui varie fortement avec la température (≈ 1.2 ps à 250K et ≈ 3.2 ps à 300K).

Ces mouvements localisés sont caractérisés par un facteur de structure élastique incohérent (EISF) qui est déterminé à partir des mesures quasi-élastiques. Nous avons analysé les trajectoires des simulations de dynamique moléculaire pour interpréter les valeurs expérimentales de l'EISF du cristal et du liquide. Les simulations montrent que le mouvement localisé est dû à la réorientation de la chaîne éthyle, qui se déplace au quatre sommets d'un rectangle. Dans le liquide, le temps de résidence sur les quatre sites est en première approximation identique. Dans le cristal, deux sites préférentiels existent et sont situés sur une des deux longueurs du rectangle. Le modèle proposé à partir des résultats des simulations permet d'ajuster parfaitement les valeurs expérimentales de l'EISF obtenues à partir des mesures de QENS. Les résultats de cet ajustement nous donnent les distances suivantes : $R_1 \approx 2.5 \text{ \AA}$ et $R_2 \approx 1.05 \text{ \AA}$ pour les deux côtés du rectangle dans le cristal ainsi que les probabilités $P_1 \approx P_2 \approx 0.39$, $P_3 \approx P_4 \approx 0.11$ à 250 K, et $P_1 \approx P_2 \approx 0.35$ et $P_3 \approx P_4 \approx 0.15$ à 300 K. Dans le liquide les quatre probabilités sont similaires $P_i \approx 0.25$ et la géométrie change avec la valeur de R_1 qui diminue fortement ($\approx 1.9 \text{ \AA}$) alors que R_2 augmente jusqu'à ($\approx 1.4 \text{ \AA}$).

Ces résultats nous ont permis de déterminer la nature des mouvements observés dans les phases ordonnée et désordonnée de l'EmimBr et de bien comprendre la relaxation β observée dans plusieurs liquides ioniques.

Finalement, nous avons déterminé les changements structuraux qui se produisent quand la taille de la chaîne alkyle du cation (n) est augmentée. En passant du EmimBr ($n=2$) au BmimBr ($n=4$) et au HmimBr ($n=6$), le facteur de structure mesuré par diffraction des rayons X de haute énergie présente un pic à petit Q , qui se déplace vers des

plus petites valeurs de Q et augmente en intensité quand n augmente. Il est associé à l'apparition d'inhomogénéités à l'échelle du nm qui deviennent plus prononcées lorsque l'on allonge la chaîne alkyle du cation. Nous avons réussi à reproduire parfaitement ces observations dans nos simulations de dynamique moléculaire. Elles montrent que l'ordre de charge persiste au delà de 25 Å dans les trois cas et que le pic associé aux hétérogénéités est principalement dû à la contribution du $S(Q)$ partiel chaîne-chaîne. Ces inhomogénéités ont également été caractérisées dans l'espace réel en étudiant le paramètre d'ordre (DHOP). Celui-ci a permis de quantifier l'hétérogénéité en fonction de la distribution des chaînes alkyles. Enfin, nous avons trouvé que, dans les trois systèmes étudiés, il y a des paires de cations très proches ($< 4\text{Å}$ entre leurs centres) qui adoptent une configuration parallèle.

Perspectives

L'objectif ultime des recherches menées sur les LI est d'arriver à comprendre les propriétés physico-chimiques au niveau moléculaire et de les relier aux propriétés macroscopiques observées (viscosité, conductivité thermique et ionique, etc.). La compréhension structurale de ces LI modèles permettrait de concevoir de nouveaux liquides ioniques (formés par des cations, anions et substituants spécifiques) avec des propriétés ciblées.

Nous sommes encore loin de cet état de connaissances. Cependant, en montrant la forte relation entre la structure et la dynamique des phases désordonnée et ordonnée du bromure de 1-éthyle-3-méthylimidazolium, ainsi que l'effet de la taille de la chaîne alkyle du cation dans le développement des hétérogénéités dans la structure du liquide, ce travail de thèse rajoute une brique supplémentaire à cet objectif. La continuation logique de ce travail impose d'étudier les changements dynamiques amenés par cette variation de la taille du cation. Dans cette étude, nous nous sommes focalisés sur les changements occasionnés par la variation du cation, mais il serait également important de déterminer l'influence de la morphologie de l'anion. Nous venons d'entamer ce travail,

en réalisant notamment des mesures de dynamique de ces trois systèmes en fonction de la température sur le spectromètre à temps de vol IN5. Ces mesures ont été couplées à des mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons (IN5) et de diffraction des rayons X de haute énergie sur des liquides ioniques formés par le cation 1-éthyle-3-méthylimidazolium associé à des anions de différentes tailles (diméthylephosphate, diéthylephosphate, dibutylephosphate). Malheureusement, l'analyse de ces données n'est pas encore achevée à ce jour, mais nous espérons que les résultats obtenus nous donneront une vision encore plus complète sur la structure et la dynamique des liquides ioniques.

Un aspect des liquides ioniques, que les simulations mettent en évidence, est l'existence de mouvements moléculaires qui ont lieu à des échelles temporelles très différentes. Dans le chapitre 4, nous avons pu montrer la nature microscopique de deux types de mouvements, mais l'aperçu donné reste incomplet. Par exemple, les mouvements de rotation des cations n'ont pas été analysés parce qu'ils sont trop lents pour être observés sur un spectromètre à temps de vol. Une vision complète des phénomènes se produisant à des échelles temporelles différentes requerrait donc l'utilisation de plusieurs types de spectromètres de neutrons : temps de vol, rétrodiffusion et spin-écho. Idéalement, ces expériences devraient être complétées par des mesures réalisées avec d'autres techniques, comme la RMN et la spectroscopie diélectrique, qui nous permettraient d'étudier des phénomènes de relaxation beaucoup plus longs. L'analyse des données obtenues avec ces différentes techniques ainsi que leur interprétation représente un très grand défi. Cependant, en combinant les calculs de dynamique moléculaire et les données expérimentales, il sera possible de comprendre les processus mis en jeu comme nous avons pu le montrer dans ce mémoire.

Du point de vue de la simulation, nos résultats montrent qu'il est possible de reproduire les caractéristiques structurale et dynamique principales des liquides ioniques avec un champ de force classique. Néanmoins, des études récentes ont démontré que des détails plus subtils tels que la distribution fine des anions autour du cation ou la formation de certaines liaisons hydrogène ne sont correctement reproduits qu'en utili-

sant des calculs *ab-initio* [1, 2, 3]. Un nombre croissant d'études basées, non pas sur des champs de forces empiriques comme précédemment, mais sur des méthodes *ab-initio* comme la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) devraient donc voir le jour dans la littérature très bientôt. Malgré l'intérêt de ces simulations, il faut considérer que le coût de ces calculs est tel que la taille des systèmes accessibles et les temps de simulation sont très limités avec les moyennes actuelles (par exemple, entre 24 et 41 paires d'ions [1, 2, 3] pour des simulations de quelques dizaines de ps). Cela est tout à fait insuffisant pour étudier des phénomènes comme les hétérogénéités structurale et dynamique ou même la diffusion translationnelle ou rotationnel. Les simulations classiques continueront donc à jouer un rôle important dans l'étude des liquides ioniques et on peut envisager le développement des champs de forces améliorés, s'appuyant sur des simulations *ab initio* pour affiner les paramètres du potentiel. Une des principales améliorations envisageables est l'utilisation de champs de forces polarisables. En effet, l'introduction de la polarisation permet une description plus fine des interactions électroniques, avec des conséquences importantes sur la dynamique du système. Les premiers pas dans cette direction ont été réalisés récemment [4] et devraient conduire à l'apparition dans les prochaines années de nombreux champs de forces polarisables pour simuler des liquides ioniques, de façon analogue à ce qui s'est passé avec les potentiels classiques durant la dernière décennie.

Un autre aspect qui commence à se développer et qui devrait acquérir une grande importance est l'étude des propriétés des liquides ioniques confinés. Il est bien connu que le nano confinement peut conduire à de grands changements dans le diagramme de phase, la structure et la dynamique des liquides moléculaires. Ces effets devraient être particulièrement forts dans le cas des liquides ioniques où un certain degré d'ordre est maintenu jusqu'à des très longues distances dans le cas du liquide (au moins $> 25 \text{ \AA}$, comme nous l'avons démontré dans ce travail), et où les interactions coulombiennes avec la surface devraient être relativement importantes. Les premières études expérimentales et numériques sur des ionogels et sur des liquides ioniques confinés dans des nanotubes de carbone sont d'ailleurs apparues récemment [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

Références

- [1] B. L. Bhargava et S. Balasubramanian; *Chem. Phys. Lett.* 417, pp 486 (2006).
- [2] M. Bühl, A. Chaumont, R. Schurhammer, et G. Wipff; *J. Phys. Chem. B* 109, pp 18591 (2005).
- [3] M. G. Del Popolo, R. M. Lynden-Bell, et J. Kohanoff; *J. Phys. Chem. B* 109, pp 5895 (2005).
- [4] O. Borodin; *J. Phys. Chem. B* 113, pp 11463 (2009).
- [5] M. A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux; *Chem. Mater.* 18, pp 3931 - 3936 (2006).
- [6] J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, M.-A. Néouze, et A. Vioux; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9, pp 5419 (2007).
- [7] R. Gobel, P. Hesemann, J. Weber, E. Moller, A. Friedrich, S. Beuermann, A. Taubert; *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, pp 3653 - 3662 (2009).
- [8] S. Bellayer, L. Viau, Z. Tebby, T. Toupance, J. Le Bideau, A. Vioux; *Dalton Trans.*, pp 1307 - 1313 (2009).
- [9] K. Dong, G. Zhou, X. Liu, X. Yao, S. Zhang, A. Lyubartsev; *J. Phys. Chem. C* 113, pp 10013 (2009).
- [10] S. Chen, K. Kobayashi, Y. Miyata, N. Imazu, T. Saito, R. Kitaura, et H. Shinohara; *J. Am. Chem. Soc* 131, pp 14850 (2009).
- [11] C. Pinilla, M. G. Del Pópolo, R. M. Lynden-Bell, J. Kohanoff; *J. Phys. Chem. B* 109, pp 17922 (2005).
- [12] R. Singh, J. Monk, F. R. Hung; *J. Phys. Chem. C* 114, pp 15478 (2010).