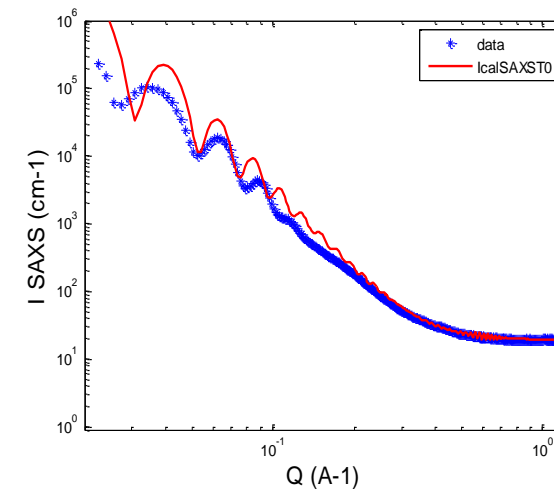


Qu'est ce que c'est ?

Comment ça marche ?

A quoi ça sert ?



- ☐ *Généralités et concepts de base*
- ☐ *Aspects expérimentaux*
- ☐ *Exemples d'applications*

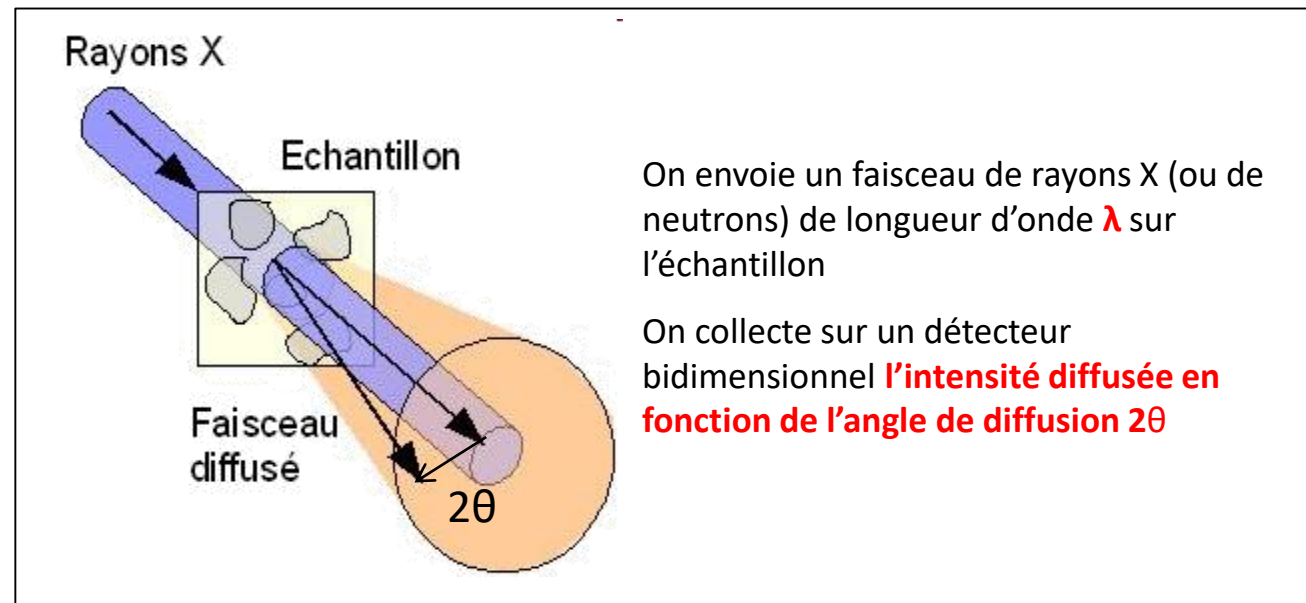
A quoi ça sert ?

A déterminer la taille, la morphologie, la surface spécifique, l'organisation et les interactions de particules dispersées dans un milieu

Tailles caractéristiques $\approx 0.5 \Leftrightarrow 200 \text{ nm}$

Systemes : microémulsions, polymères, macromolécules biologiques, suspensions colloïdales, matériaux poreux, nanoparticules...

Comment ça marche ?



Intensité diffusée $I(q)$ dans le cas d'objets monodisperses :

$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

$\phi \Leftrightarrow$ la fraction volumique en objets diffusant

$v \Leftrightarrow$ le volume d'un objet

$\Delta\rho \Leftrightarrow$ le contraste de densité de longueur de diffusion
(électronique pour les rayons X ou cohérente nucléaire pour les neutrons)

$P(q) \Leftrightarrow$ le **facteur de forme** résultant des interférences **intra-objets**



Forme et taille des objets

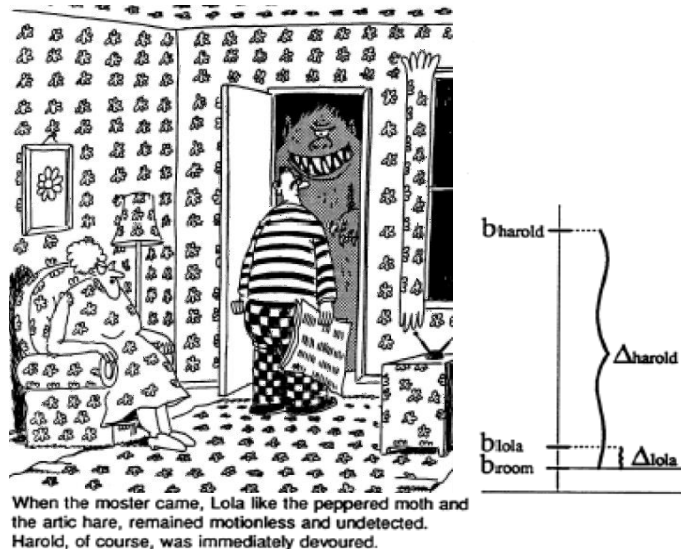
$$P(q) = \left[\frac{4\pi}{v} \int_0^{+\infty} r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right]^2$$

$S(q, \phi) \Leftrightarrow$ le **facteur de structure** résultant des interférences **inter-objets**

$$\Delta\rho = \rho_{Solv} - \rho_{obj}$$

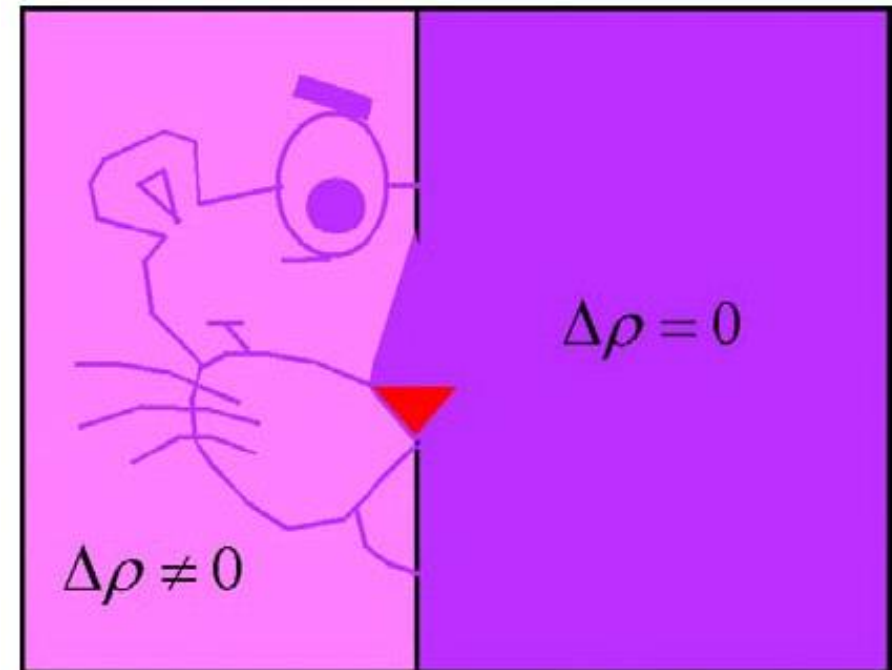
ρ : « Densité de longueur de diffusion »

$$I(q) = \Phi_v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$



Qui le monstre va-t-il manger? Harold ou Lola?

Il faut toujours vérifier que $\rho_{solv} \neq \rho_{obj}$



La diffusion aux petits angles Rayons X ou Neutrons ?



[SAXS]  [SANS]

[DXPA]  [DNPA]

Même formalisme

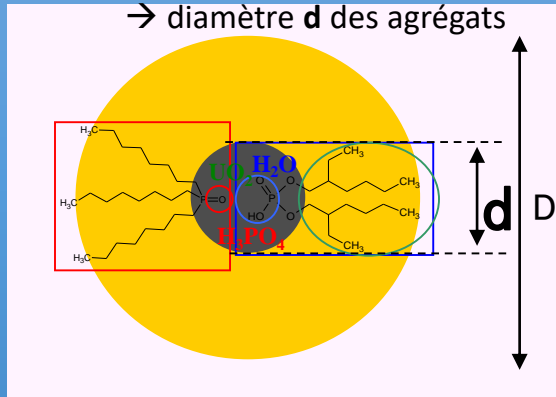


Nature de l'interaction rayonnement-matière différente

Rayons X

Sensibles aux **électrons** → grands Z (métaux,...)

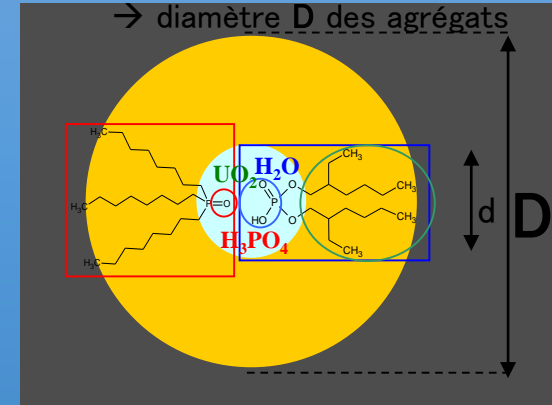
→ diamètre **d** des agrégats



Neutrons

Sensibles aux protons → solvants deutérés ^2H

→ diamètre **D** des agrégats



Deux jeux de données avec les mêmes paramètres

Rayons X → la densité de longueur de diffusion électronique des atomes

Neutrons → la densité de longueur de diffusion cohérente nucléaire des atomes

Contraste $\Delta\rho$

$$\Delta\rho = \rho_{Solv} - \rho_{obj}$$

ρ : « Densité de longueur de diffusion » électronique en SAXS

➤ Que vaut ρ en SAXS ?

$$\rho_{X-ray} = \frac{\sum_i Z_i}{V_{molecular}} r_e \quad (\text{cm/cm}^3) \quad [\text{homogène à une densité surfacique}]$$

Proportionnel à la densité
volumique d'électrons



Plus un atome est lourd, plus
il interagit avec les RX

Rayon classique de l'électron

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m_e c^2} = 2,82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$$

Exemple de calcul de contraste en diffusion des rayons X : **PS@H₂O**

$$\rho_{X-ray} = \frac{\sum_i Z_i}{V_{molecular}} r_e \quad (\text{cm/cm}^3)$$

$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

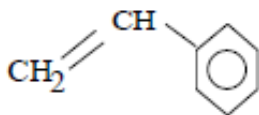
Exemple : polystyrene in water

Water

$$\left. \begin{array}{l} M_{\text{eau}} = 18.0152 \text{ g/mol} \\ d = 1 \text{ g/cm}^3 \\ N e^- = 8+2 = 10 \end{array} \right\}$$

$$0.334 \text{ e}^-/\text{\AA}^3 \Rightarrow \rho_{\text{water}} = 9.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Styrene

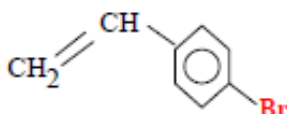


$$\left. \begin{array}{l} M_{\text{styrène}} = 104.15 \text{ g/mol} \\ d_{\text{styrène}} = 1.06 \text{ g/cm}^3 \\ N e^- = 8 \cdot 6 + 8 = 56 \end{array} \right\}$$

$$0.343 \text{ e}^-/\text{\AA}^3 \Rightarrow \rho_{\text{polystyrène}} = 9.633 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\Delta\rho = 0.253 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

Bromostyrene



$$\left. \begin{array}{l} M_{\text{bromo}} = 183 \text{ g/mol} \\ d_{\text{bromo}} = 1.5 \text{ g/cm}^3 \\ N e^- = 8 \cdot 6 + 7 + 35 = 90 \end{array} \right\}$$

$$0.444 \text{ e}^-/\text{\AA}^3 \Rightarrow \rho_{\text{bromostyrène}} = 12.47 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\Delta\rho = 3.09 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$



$\Delta\rho$ multiplied by 12

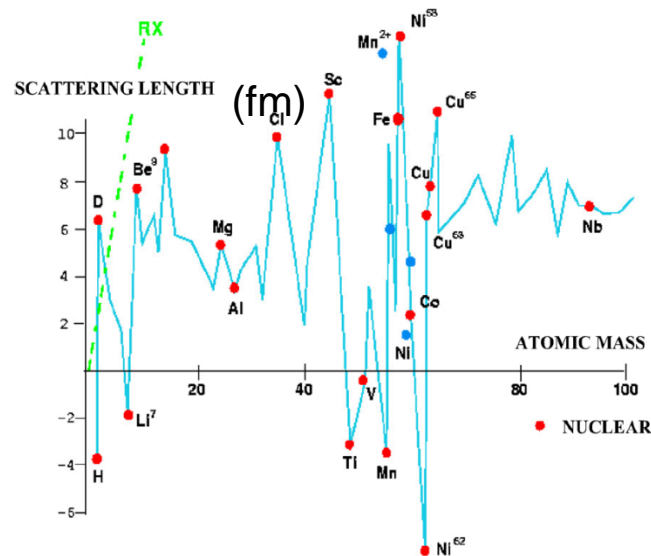
$(\Delta\rho)^2$ multiplied by 150

➤ Que vaut ρ en SANS?

$$\rho_{\text{neutron}} = \frac{\sum_i b_i}{V_{\text{molecular}}} \text{ in cm/cm}^3$$

Avec b : Longueur de diffusion cohérente

<http://www.ncnr.nist.gov/resources/sldcalc.html>



L'interaction neutron-matière varie d'un isotope à l'autre

Atom	Nucleus	(10 ⁻¹² cm)
Hydrogen	¹H	-0.3742
Deuterium	²H	0.6671
Carbon	¹² C	0.6651
Nitrogen	¹⁴ N	0.940
Oxygen	¹⁶ O	0.5804
Phosphorous	³¹ P	0.517
Sulfur	Mostly ³² S	0.2847

Scattering Length Density Calculator

Compound	H2O	Compound	D2O
Density (g/cm ³)	1	Density (g/cm ³)	1.1
Wavelength (Å)	6	Wavelength (Å)	6
	Calculate		Calculate
Neutron SLD	-5.6E-7 (Å ⁻²)	Neutron SLD	6.33E-6 (Å ⁻²)
Cu Ka SLD	9.46E-6 +5.01E-81(Å ⁻²)	Cu Ka SLD	9.36E-6 +2.98E-81(Å ⁻²)
Mo Ka SLD	9.43E-6 +5.65E-91(Å ⁻²)	Mo Ka SLD	9.33E-6 +5.59E-91(Å ⁻²)
Neutron Inc. XS	5.62 (cm ⁻¹)	Neutron Inc. XS	0.138 (cm ⁻¹)
Neutron Abs. XS	0.019 (cm ⁻¹)	Neutron Abs. XS	1.35E-4 (cm ⁻¹)
Neutron 1/e length	0.1772 (cm)	Neutron 1/e length	1.549 (cm)

Possibilité de réaliser des mélanges $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ pour affiner la densité de longueur de diffusion

➡ Permet de rendre invisibles certaines structures

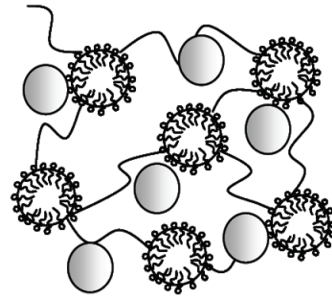
$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = -0.56 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\rho_{\text{D}_2\text{O}} = 6.38 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

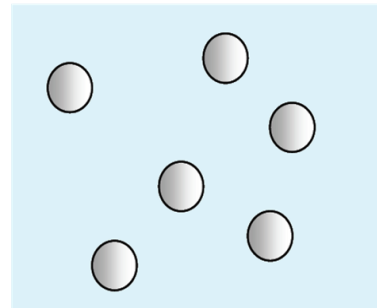
$$\rho_{\text{Micelle}} = 0,40 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

$$\rho_{\text{silice}} = 3,46 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$$

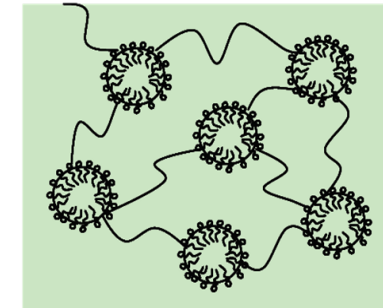
Exemple : Micelles et NP de silice dans une solution aqueuse



Contraste quelconque



Contraste micelle effacée



Contraste silice effacée

Intensité diffusée $I(q)$ dans le cas d'objets monodisperses :

$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

$\phi \Leftrightarrow$ la fraction volumique en objets diffusant

$v \Leftrightarrow$ le volume d'un objet

$\Delta\rho \Leftrightarrow$ le contraste de densité de longueur de diffusion

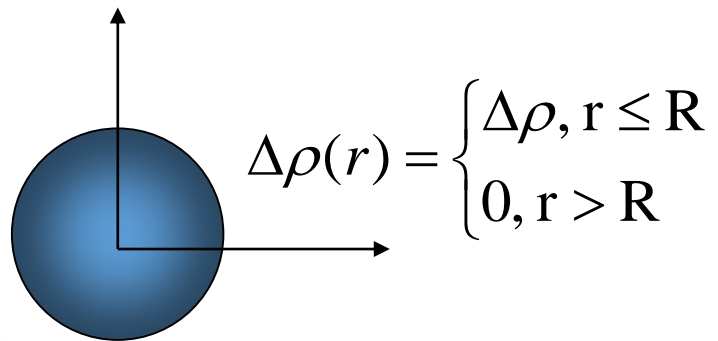
(électronique pour les rayons X ou cohérente nucléaire pour les neutrons)

$P(q) \Leftrightarrow$ le **facteur de forme** résultant des interférences **intra-objets**

Forme et taille des objets

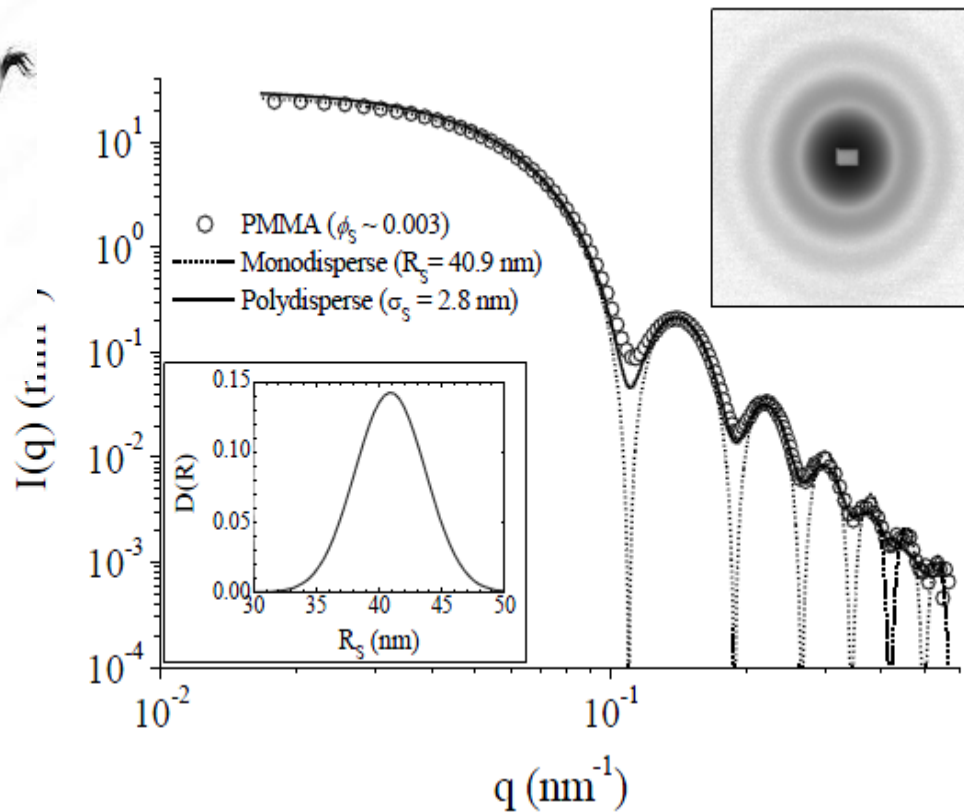
$$P(q) = \left[\frac{4\pi}{v} \int_0^{+\infty} r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right]^2$$

$S(q, \phi) \Leftrightarrow$ le **facteur de structure** résultant des interférences **inter-objets**



Facteur de forme d'une sphère

$$P(Q) = \left(3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right)^2$$



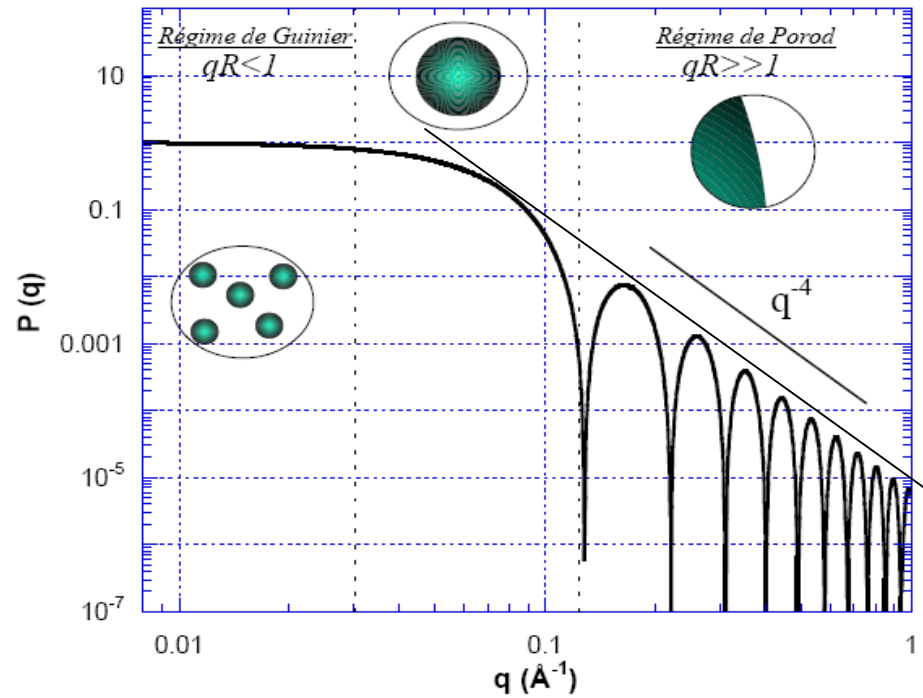
$$I(q) = I_0 \left[3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3} \right]^2$$

$$I(q) = 0 \Leftrightarrow qR = \begin{cases} 4,493 \\ 7,725 \\ 10,904 \\ 14,067 \\ \dots \end{cases}$$

* Shape :

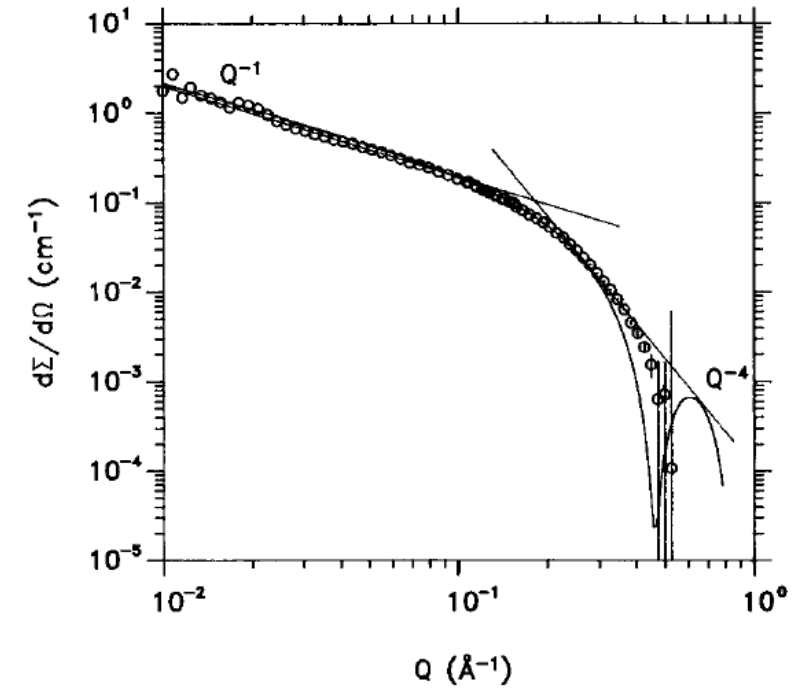
SPHERE form factor

$$P_{\text{sphère}}(q) = 9 \left[\frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{q^3 R^3} \right]^2$$



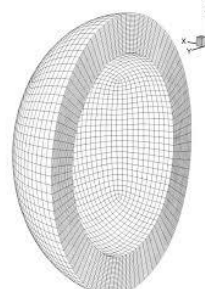



CYLINDER form factor

$$P(Q) = \frac{\pi}{L_{\text{rod}}} \frac{1}{Q} \exp(-R_c^2 Q^2 / 2)$$



Expressions analytiques de quelques formes simples :

	<p>Uniform sphere of radius, R_S</p> $P(q, R_S) = \left(\frac{3 [\sin(qR_S) - qR_S \cos(qR_S)]}{(qR_S)^3} \right)^2 = F_0^2(qR_S)$
	<p>Randomly oriented cylinder of radius R_C and height H</p> $P(q, R_C, H) = \int_0^{\pi/2} \left\{ \frac{2J_1(qR_C \sin \varphi)}{qR_C \sin \varphi} \left[\frac{\sin((qH/2)\cos \varphi)}{(qH/2)\cos \varphi} \right] \right\}^2 \sin \varphi \, d\varphi$ <p>J_1 – first order Bessel function and φ – orientation angle.</p>
	<p>Spherical shell of inner and outer radii R_1 and R_2</p> $V^2 P(q, R_1, R_2) = 16\pi^2 [R_2^3 F_0(qR_2) - R_1^3 F_0(qR_1)]^2$ <p>$F_0(q, R)$ – sphere function given above.</p>
	<p>Spherical core-shell of core and shell radii R_1 and R_2</p> $F^2(q, R_1, R_2) = [V_2 \Delta \rho_2 F_0(qR_2) - V_1 \Delta \rho_1 F_0(qR_1)]^2$ <p>V_1 and V_2 are volumes of inner and outer spheres, $\Delta \rho_1$ and $\Delta \rho_2$ are contrast between shell and core, and shell and medium, respectively.</p>

3.2.3. Ellipsoidal core shell structure.

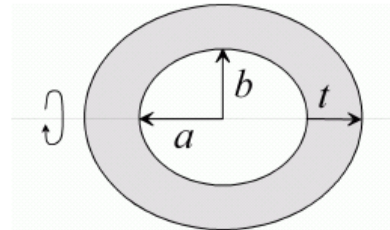
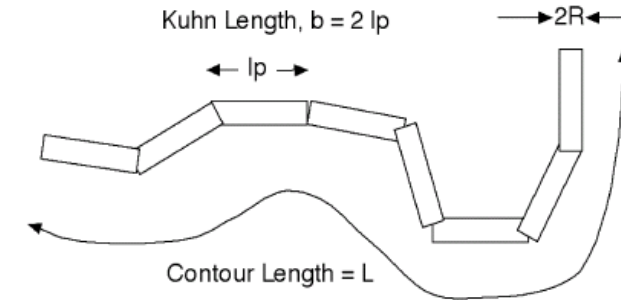


FIGURE 3.25.

3.3.9. WormLikeChainEXV [65].



3.7.1. homogeneousXS.

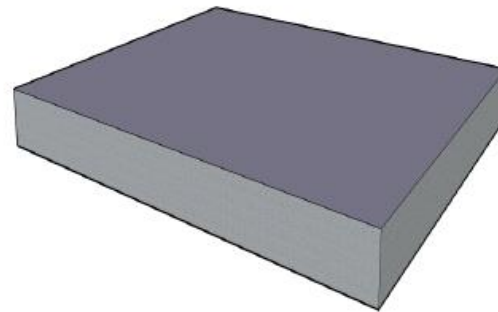


FIGURE 3.98. Planar object with homogeneous cross-section.

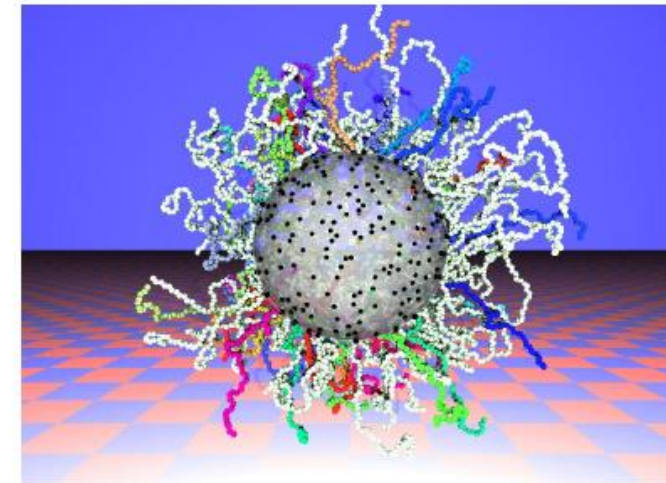


FIGURE 3.55. Block copolymer micelles.

Intensité diffusée $I(q)$ dans le cas d'objets monodisperses :

$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

$\phi \Leftrightarrow$ la fraction volumique en objets diffusant

$v \Leftrightarrow$ le volume d'un objet

$\Delta\rho \Leftrightarrow$ le contraste de densité de longueur de diffusion

(électronique pour les rayons X ou cohérente nucléaire pour les neutrons)

$P(q) \Leftrightarrow$ le **facteur de forme** résultant des interférences **intra-objets**



Forme et taille des objets

$$P(q) = \left[\frac{4\pi}{v} \int_0^{+\infty} r^2 \frac{\sin(qr)}{qr} dr \right]^2$$

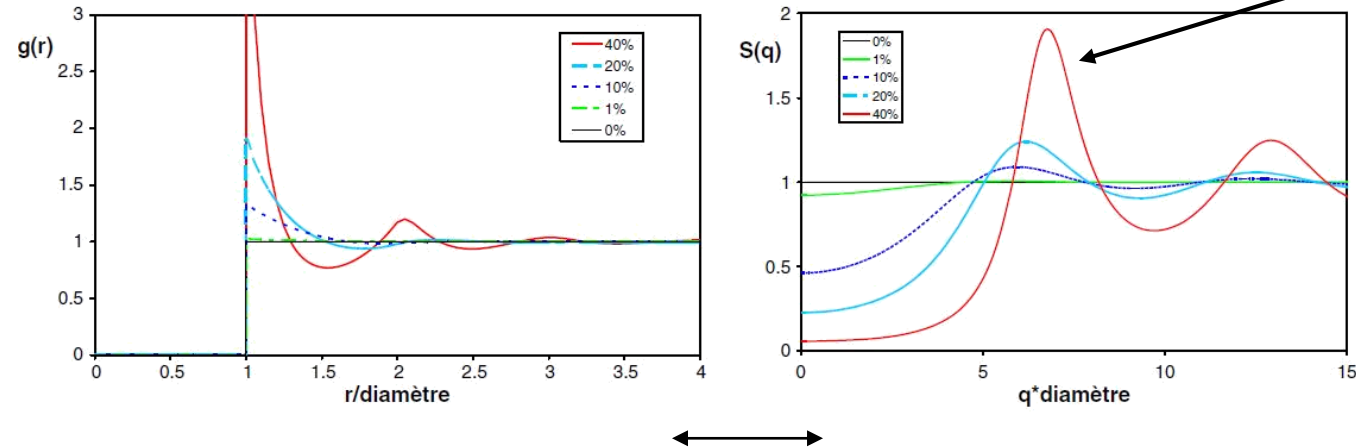
$S(q, \phi) \Leftrightarrow$ le **facteur de structure** résultant des interférences **inter-objets**

$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

Système dilué $\Leftrightarrow S(Q)$ tend vers 1

Système concentré \Leftrightarrow diffuseurs corrélés

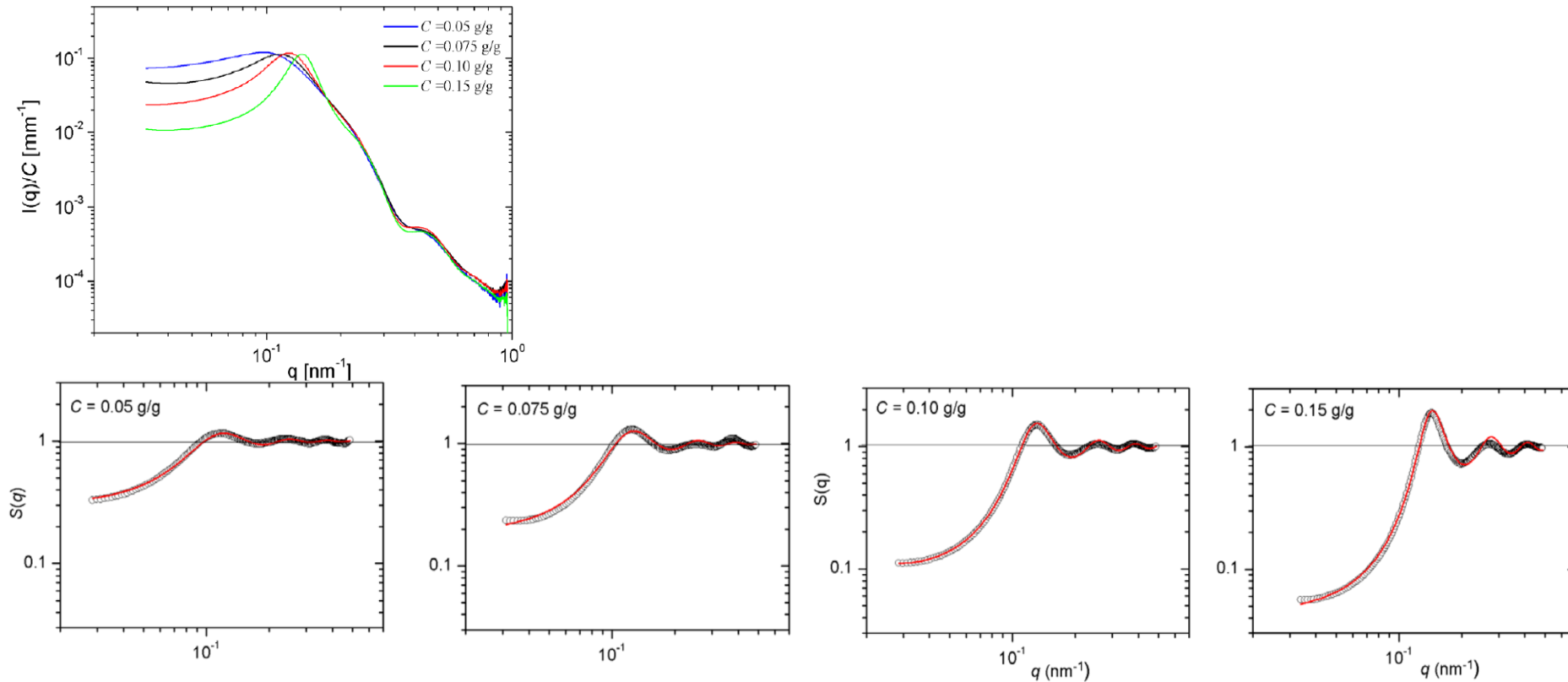
$$q = \frac{2\pi}{d}$$



$S(q)$ \Leftrightarrow probabilité de trouver le centre d'une particule à une distance r d'une particule donnée.

Cette probabilité dépend des interactions attractives ou répulsives

Facteur de structure de volume exclus - Hard Sphere -



$$S(q)^{-1} = 1 + \frac{24\phi}{u^3} \left[a(\sin u - u \cos u) + b \left[\left(\frac{2}{u^2} - 1 \right) u \cos u + 2 \sin u - \frac{2}{u} \right] + \frac{\phi a}{2} \left[\frac{24}{u^3} + 4 \left(1 - \frac{6}{u^2} \right) \sin u - \left(1 - \frac{12}{u^2} + \frac{24}{u^3} \right) u \cos u \right] \right]$$

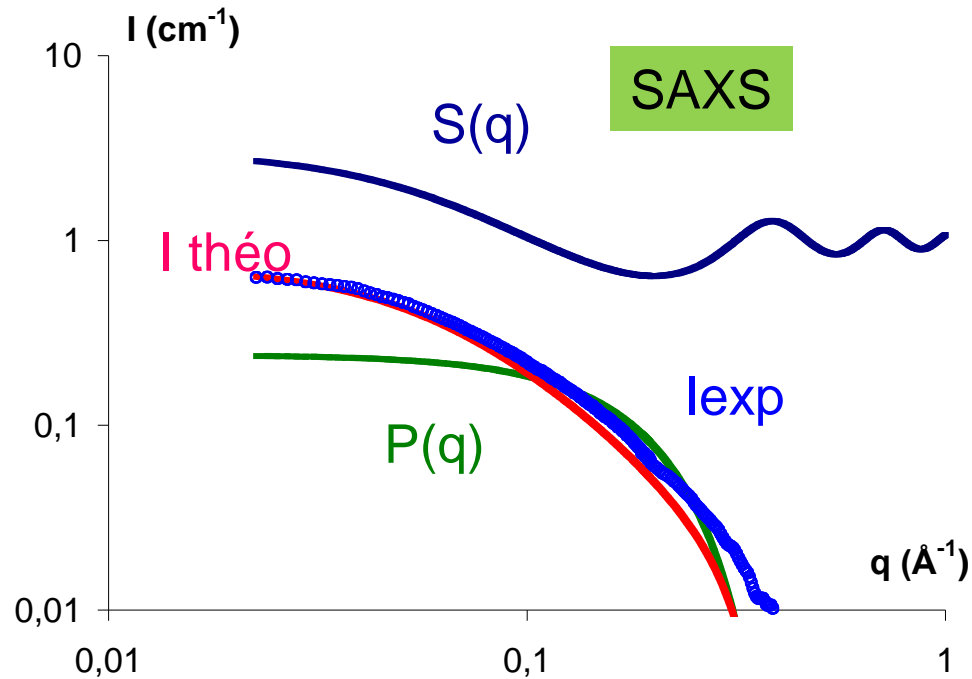
$$u = 2qR$$

$$a = (1 + 2\phi)^2 (1 - \phi)^{-4}$$

$$b = -\frac{2}{3} \phi (\phi + 2)^2 (1 - \phi)^{-4}$$

Hard Sphere : R_{HS}

Supra molecular interpretation of the 3rd phase



➤ Long range attraction between polar cores of the aggregates

Sticky Hard Sphere :

τ, R_{HS}

$U(r)$ Hard sphere
repulsion

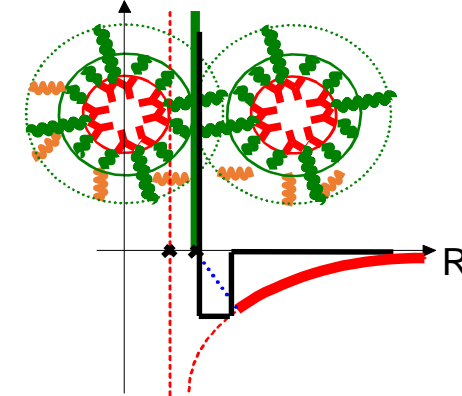
+

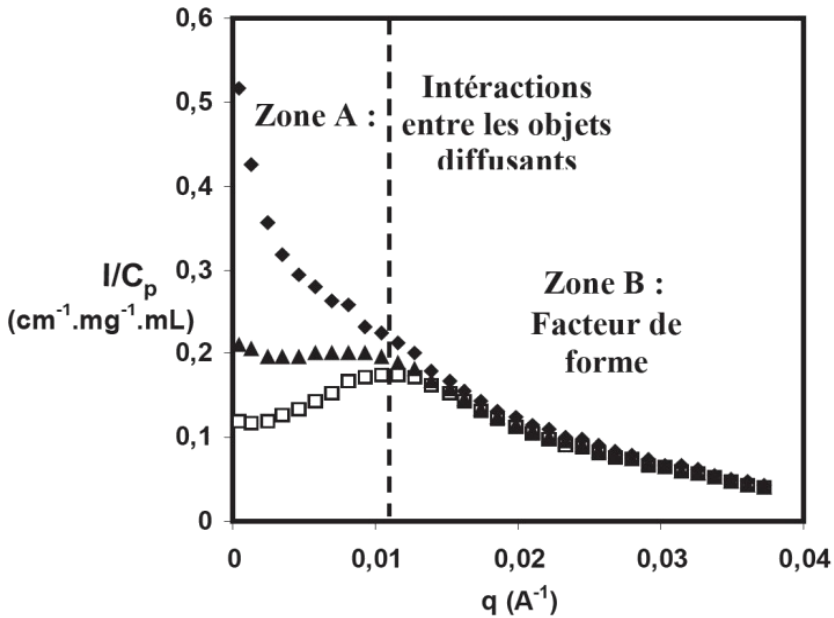
$U(r)$ chain steric stabilization

+

$U(r)$ Van der Waals
core-core attraction

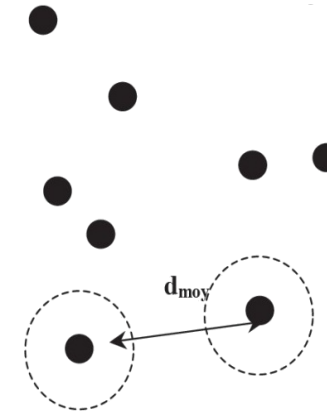
Potential $U(r)$ « Baxter »



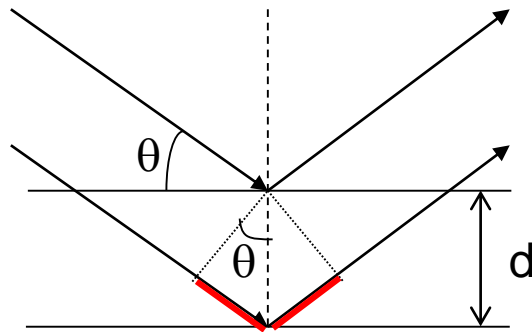


◆ $C_p = 10\text{mg/mL}$, ▲ $C_p = 50\text{mg/mL}$ et □ $C_p = 100\text{mg/mL}$

Ordre « liquide »



Comment prévoir les directions dans lesquelles les interférences sont constructives?



δ : différence de marche

➤ Loi de Bragg :

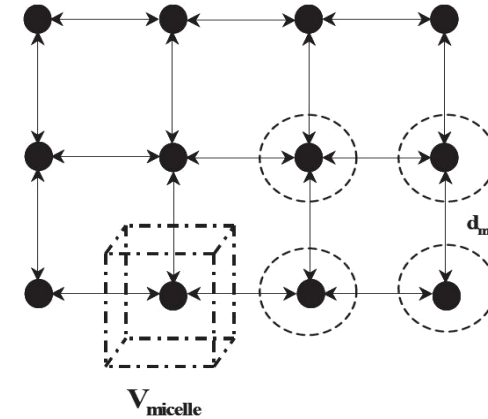
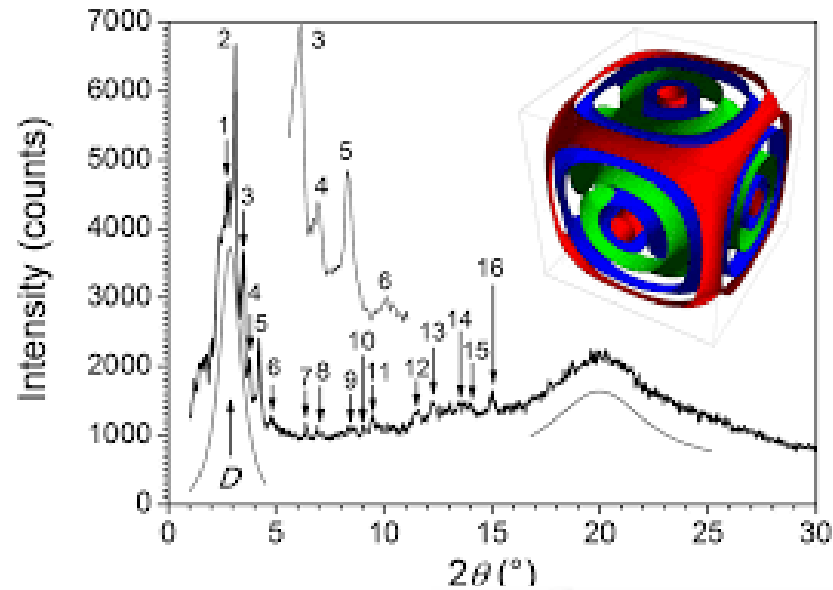
Pour qu'il y ait une interférence constructive, il faut que la différence de marche soit égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde :

$$\delta = 2 d \sin \theta = n \lambda$$

$$q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

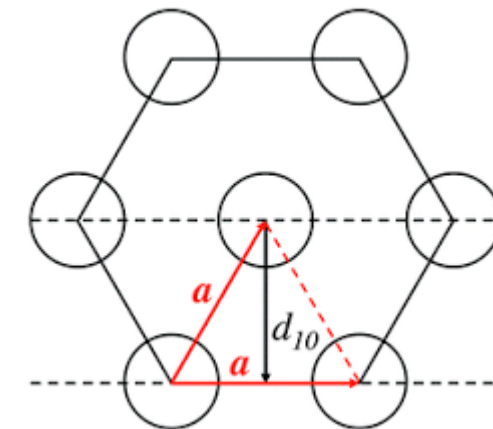
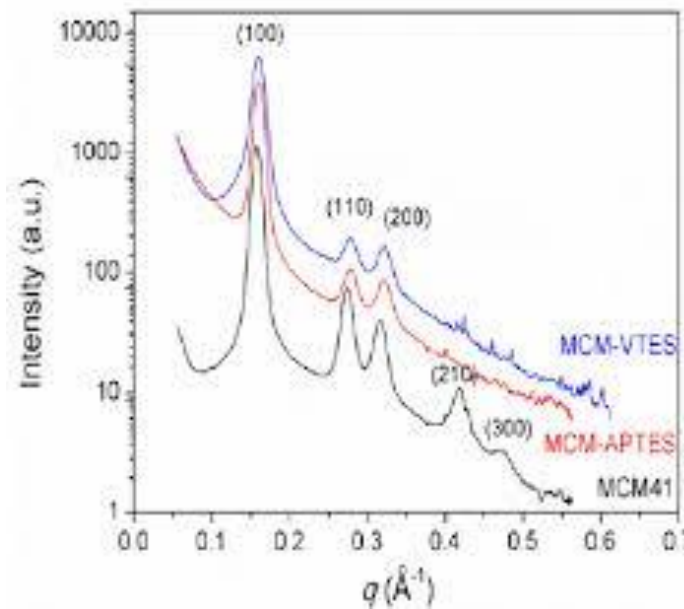
$$q = \frac{2\pi}{d}$$

Structures plus
organisées



Réseau cubique
ou hexagonal

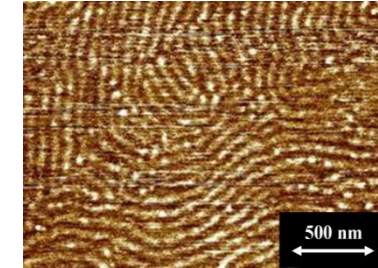
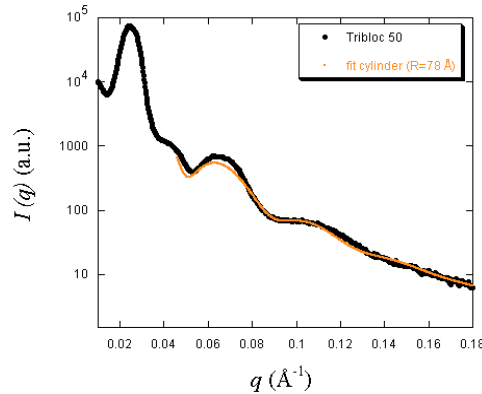
« Pics » de corrélation = « Pics » de Bragg



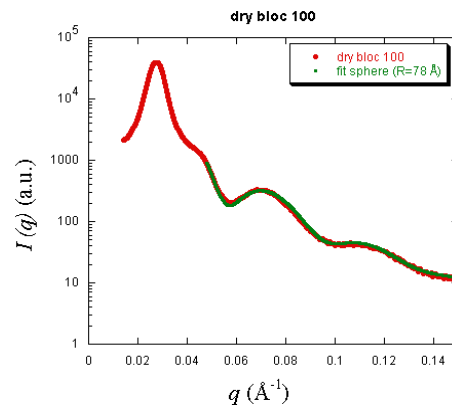
Comme DRX mais avec distances
de l'ordre de qq nm au lieu de l'Å

$$I(q) = \phi v \Delta\rho^2 P(q) S(q, \phi)$$

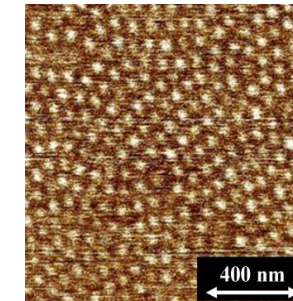
$$P_{cylinder}(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \left[\frac{2J_1(qR \sin \alpha) \sin(qL \cos \alpha / 2)}{q^2 R L \sin \alpha \cos \alpha / 2} \right]^2 d\alpha$$



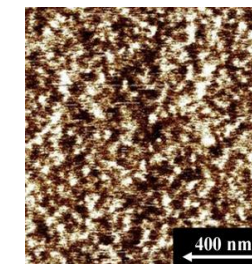
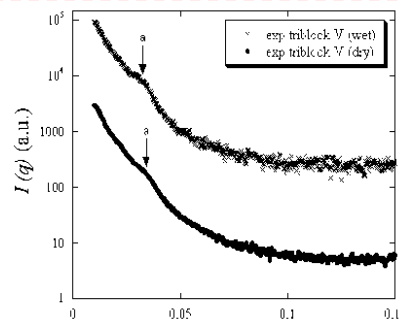
Phase cylindrique



$$P_{sphere}(q) = \frac{9(\sin(qR) - qR \cos(qR))^2}{(qR)^6}$$



Phase sphérique

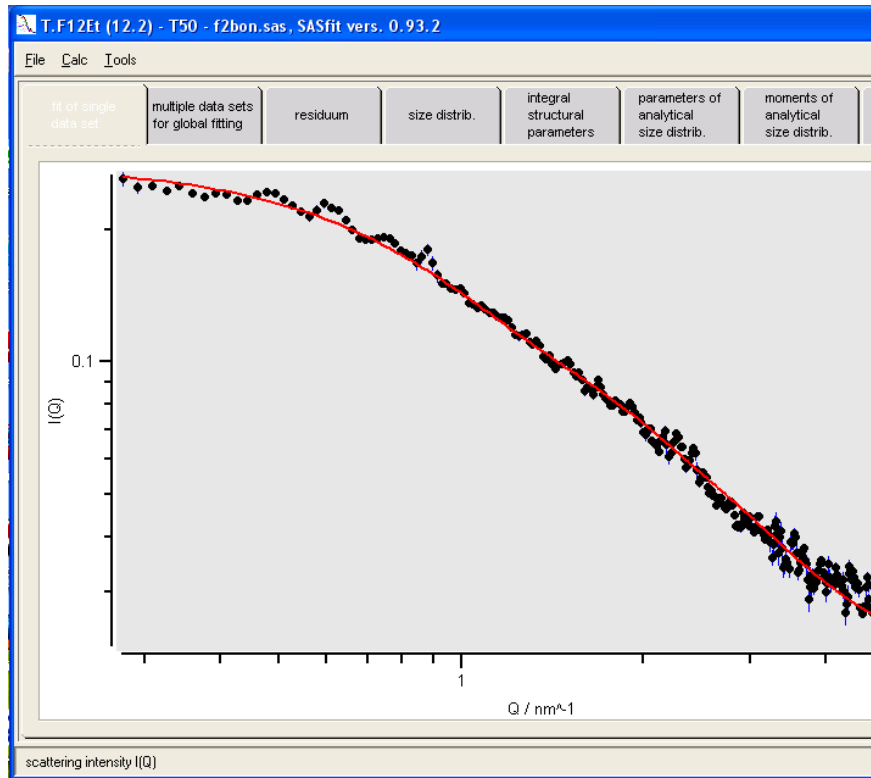
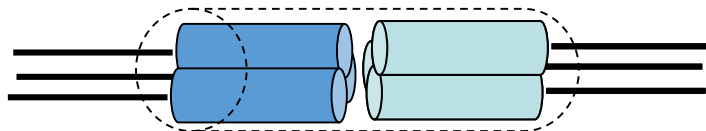


Phase amorphe

➤ **Nécessité de faire un fit (sasfit, sasview, python, matlab, ...)**

Utilisation du logiciel SASFit :

$$I(q) = \phi v \Delta\rho^2 P(q) S(q, \phi)$$

Alcane semifluorée @ trisilacyclohexane (7.5% vol)

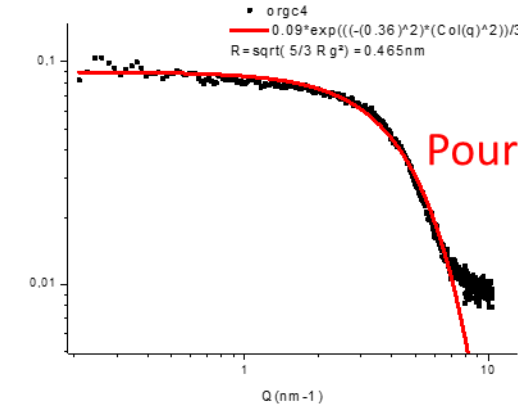
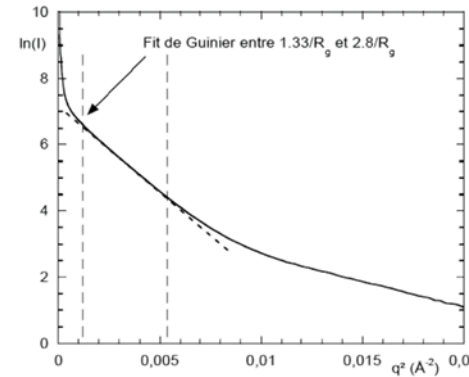
Trois Théorèmes importants : Guinier, Porod, Invariant



Loi de Guinier ➤ Rayon de giration des objets

Domaine de validité : On utilise cette loi uniquement lorsque $qR \ll 1$,
et pour des systèmes dilués : $S(Q)=1$

$$I(q) = \Phi \cdot V_{part} \Delta \rho^2 \cdot \exp\left(-\frac{(qR_G)^2}{3}\right) \rightarrow \ln I(q) = \ln I(0) - \frac{(qR_G)^2}{3}$$



Pour une sphère

$$R = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g$$

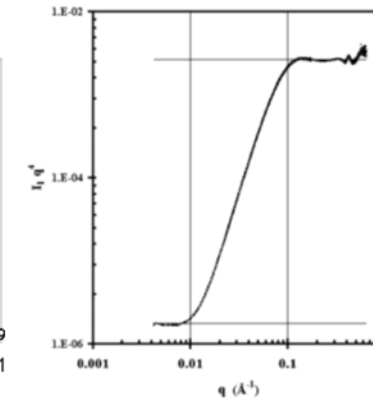
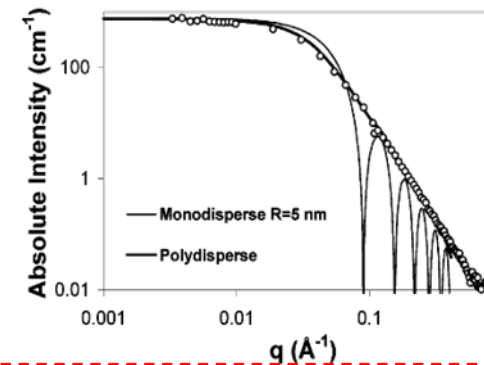
Loi de Porod ➤ Surface spécifique

Domaine de validité : à n'utiliser qu'aux grands q ($qR \gg 1$)

Surface lisse: $I(q) \propto q^{-4}$

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2 \Sigma$$

Tracer $I \cdot q^4$, prendre valeur de la constante C quand $q \rightarrow \infty$



Surface spécifique

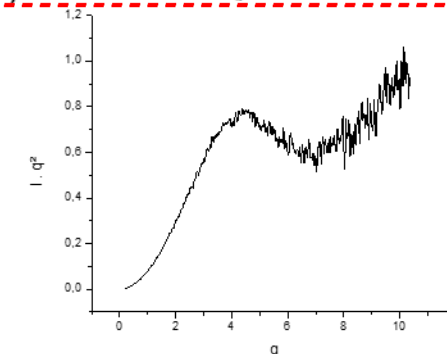
$$\Sigma = \frac{C}{2\pi(\Delta\rho)^2}$$

Théorème de l'invariant (Q) ➤ Fraction volumique d'un élément dans un autre

Domaine de validité : Milieu composé de 2 phases A et B
ayant une différence de densité de
longueur de diffusion $\Delta\rho$

$$Q = \int_0^\infty I(q) q^2 dq = 2\pi^2 \Phi(1-\Phi)(\Delta\rho)^2$$

avec Φ : fraction volumique de la phase A dans B

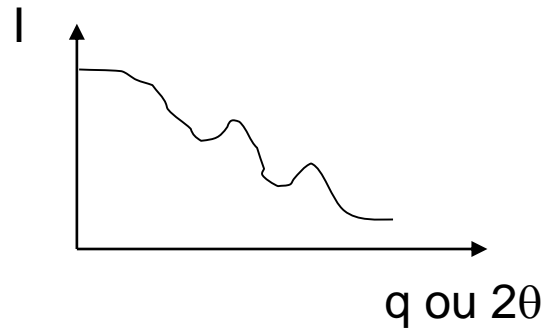


Pour un matériau
poreux

Φ = Porosité

Condensé

- Diagramme de diffusion typique :



Grands q \longrightarrow petites distances

Petits q \longrightarrow grandes distances

$$\text{Loi de Bragg : } q = \frac{2\pi}{d}$$

- Expression de l'intensité SAXS :

$$I(q) = \Phi v (\Delta\rho)^2 P(q) S(q, \Phi)$$

- Si particules sans interactions et $qR \ll 1$: Loi de Guinier donne la dimension caractéristique des particules
- Si échantillon constitué de 2 phases : Théorème de l'invariant donne la fraction volumique des phases
- Si en plus interface net entre phases : Théorème de la limite de Porod donne la quantité d'interface

- ✓ *Généralités et concepts de base*
- ☐ *Aspects expérimentaux*
- ☐ *Exemples d'applications*

Où faire du SAXS et du SANS ?

– Du SAXS : – laboratoire



– synchrotron

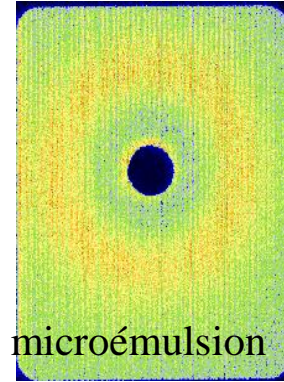
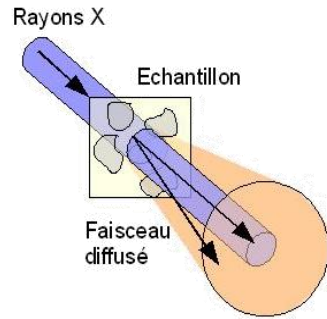


– Du SANS :



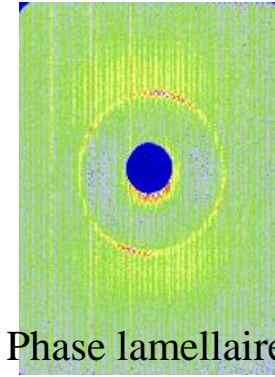
Mais aussi sur de nombreuses installations internationales (PSI en Suisse, ANKA, BESSY, HASYLAB en Allemagne, ELETTRA en Italie, ALBA en Espagne, DIAMOND en Angleterre, SPRING8 au Japon, APS à Chicago, BNL à New York...)

Expérimentalement... Obtention d'un spectre



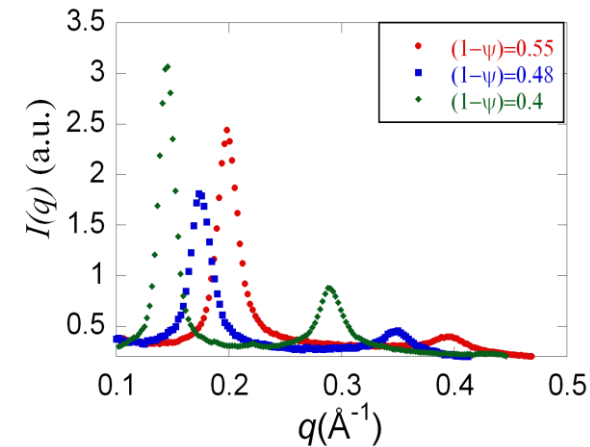
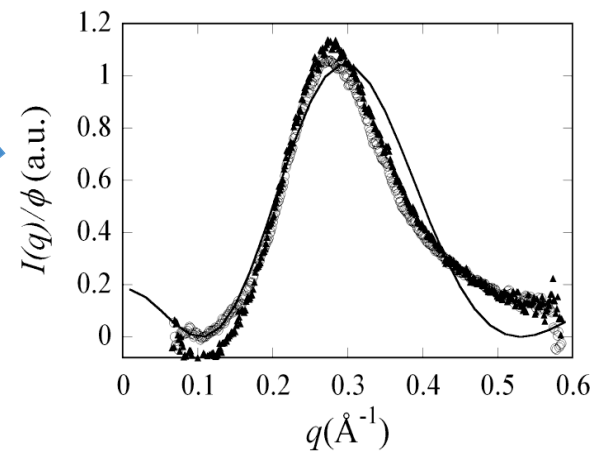
microémulsion

Regroupement radiale



Phase lamellaire

⇔ Le signal est traité à l'aide d'un logiciel (Fit 2D, Pysaxs) qui permet d'intégrer angulairement l'image 2D et obtenir la fonction $I(q)$



Convertir les données en unité absolue : en cm^{-1}

$$I^{mes} = \Phi \cdot Eff \cdot \Delta\Omega \cdot t \cdot T \cdot e \cdot I^{abs}$$

Flux de rayons X

Efficacité du détecteur

Angle solide de détection

Durée d'acquisition

Transmission de l'échantillon $T = \frac{I_T}{I_0}$

Épaisseur de l'échantillon

Paramètres du banc de diffusion

Paramètres connus



Peuvent être déterminé par la mesure d'un échantillon de calibration pour lequel I^{abs} est connue.

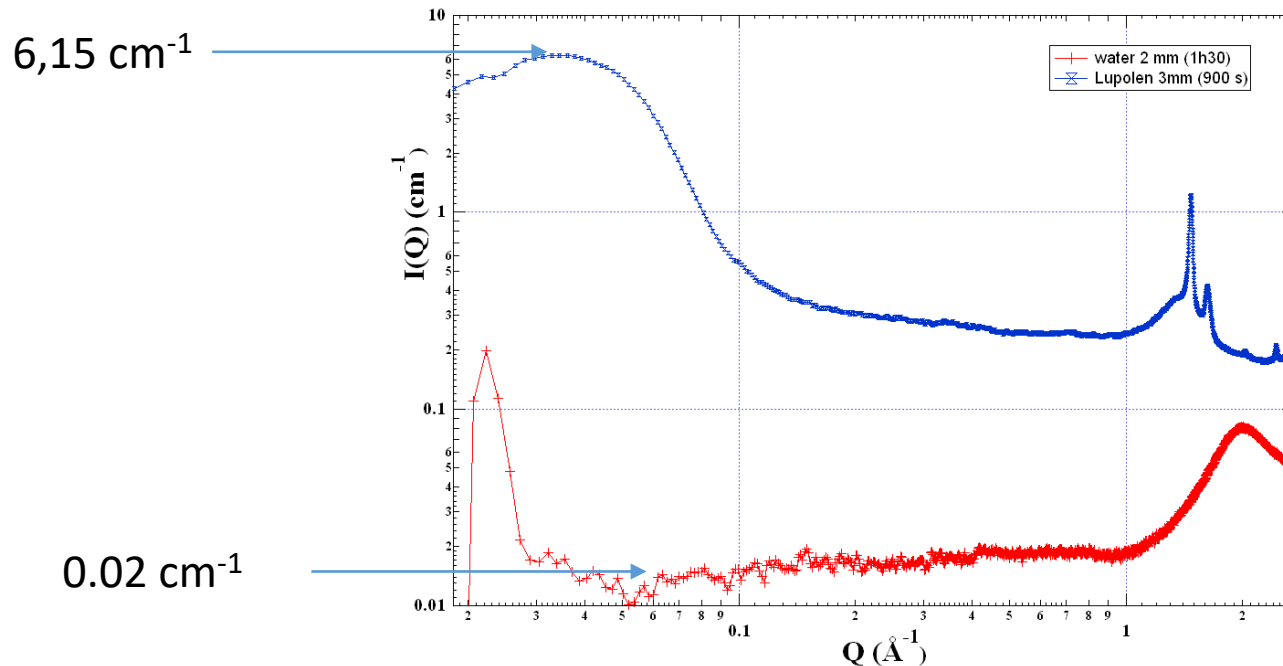
Exple : Lupolen, polyéthylène, eau...

Exemple du polyéthylène

Plaque d'épaisseur $e = 2.36\text{mm}$ (goodfellow)

$t = 600\text{s}$

$T = 0.89$



Et on sait que $I^{abs}(0.37\text{nm}^{-1}) = 6,15\text{ cm}^{-1}$

$$I^{abs}(\text{cm}^{-1}) = \frac{I^{mes}}{\Phi \cdot \text{Eff} \cdot \Delta\Omega \cdot t \cdot T \cdot e}$$



$$K = \frac{1}{\Phi \cdot \text{Eff} \cdot \Delta\Omega}$$

Détermination du coefficient qui permet de passer en unités absolues

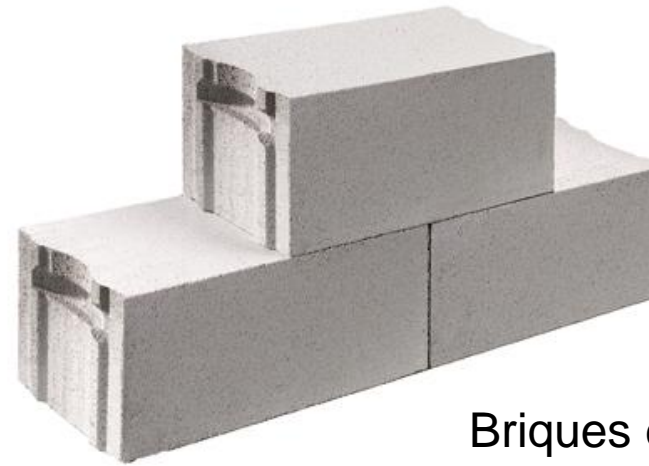
Mise en unité absolue du signal de l'échantillon : $I^{abs}(\text{cm}^{-1}) = K \frac{I^{mes}}{t \cdot T \cdot e}$

- ✓ *Généralités et concepts de base*
- ✓ *Aspects expérimentaux*
- ☐ *Exemples d'applications*

Les matériaux poreux : « Pleins de vide » et constitués « beaucoup de surfaces »



Pierre ponce volcanique



Briques en béton cellulaire



Silica gel

Porosité : Fraction volumique de pores : $\varphi = \frac{V_{Pores}}{V_{total}}$

Surface spécifique Σ :

- Surface d'un objet normée par son volume (en m^2/m^3)

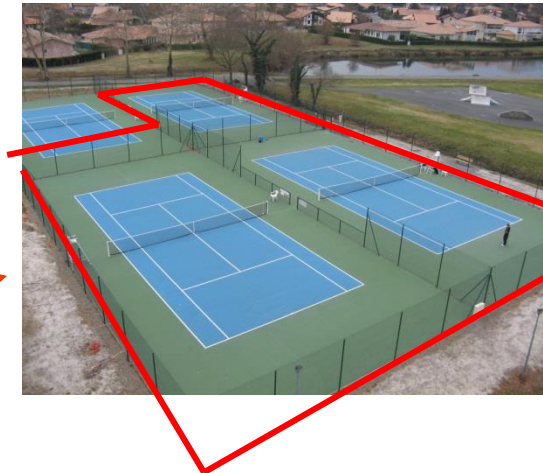
Pour une sphère : $\Sigma = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r}$

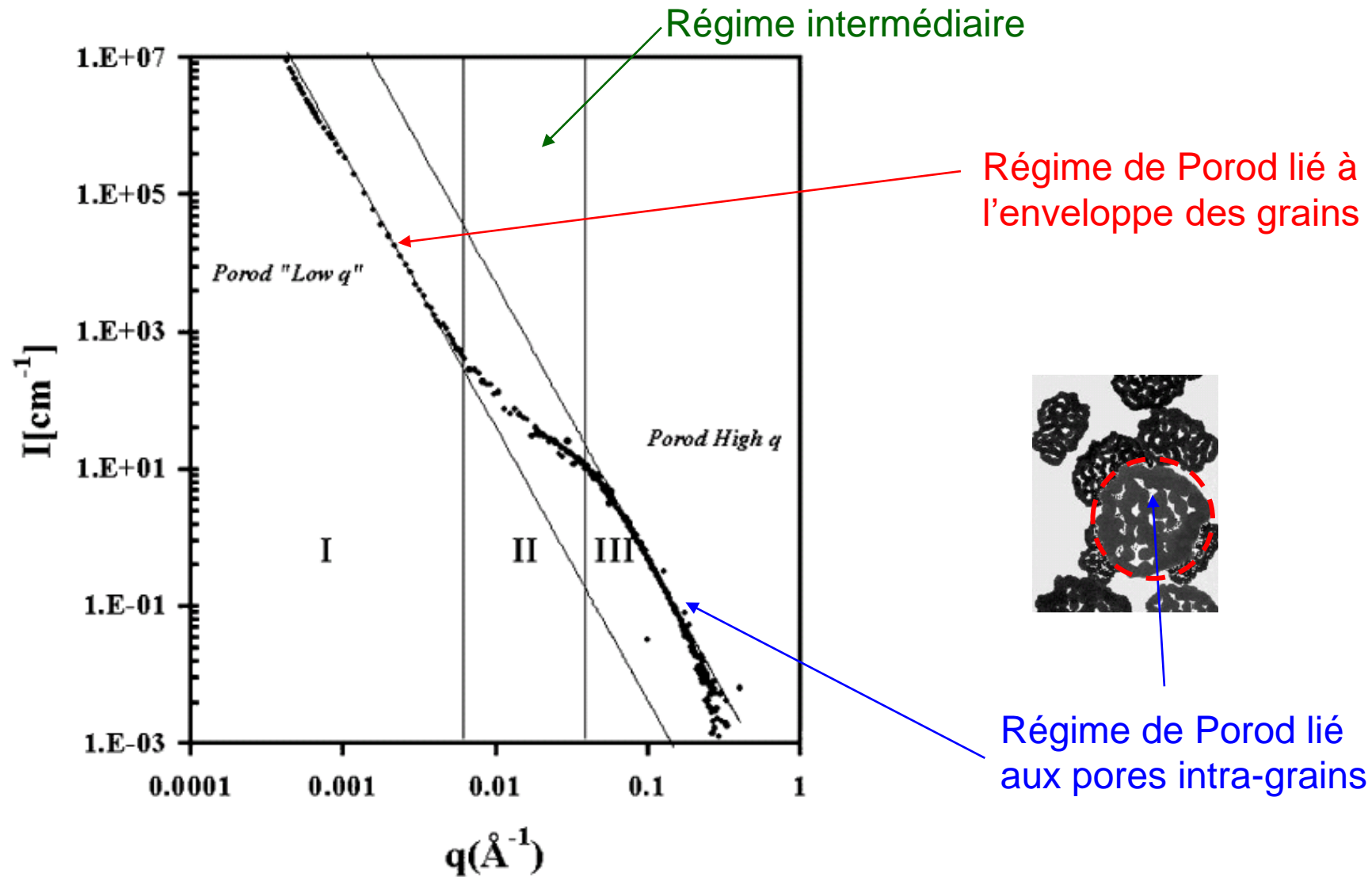


- Surface d'un objet rapportée à sa masse (en m^2/kg)

Charbons actifs :

$\Sigma = 2000 \text{ m}^2/\text{g}$





2/ Détermination de la surface spécifique des pores

On utilise la limite de Porod à grands q

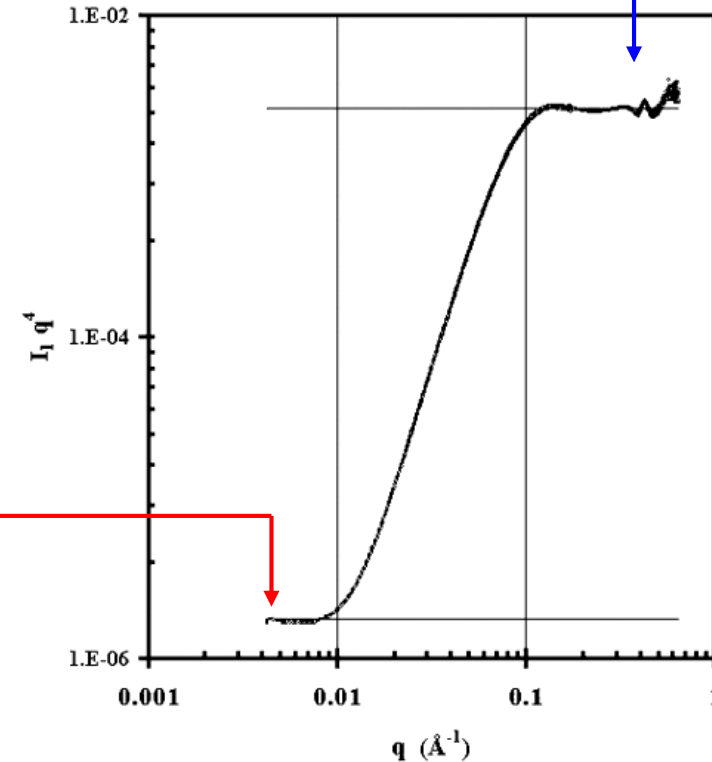
$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q)q^4 = 2\pi(\Delta\rho)^2 \Sigma$$

$$\Sigma_s = \frac{1}{\Phi_G} \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} (I_{\text{Abs}} q^4)}{2\pi \Delta\rho^2} = \frac{\lim_{q \rightarrow \infty} (I_1 q^4)}{2\pi \Delta\rho^2}$$

3/ détermination de la surface spécifique des grains

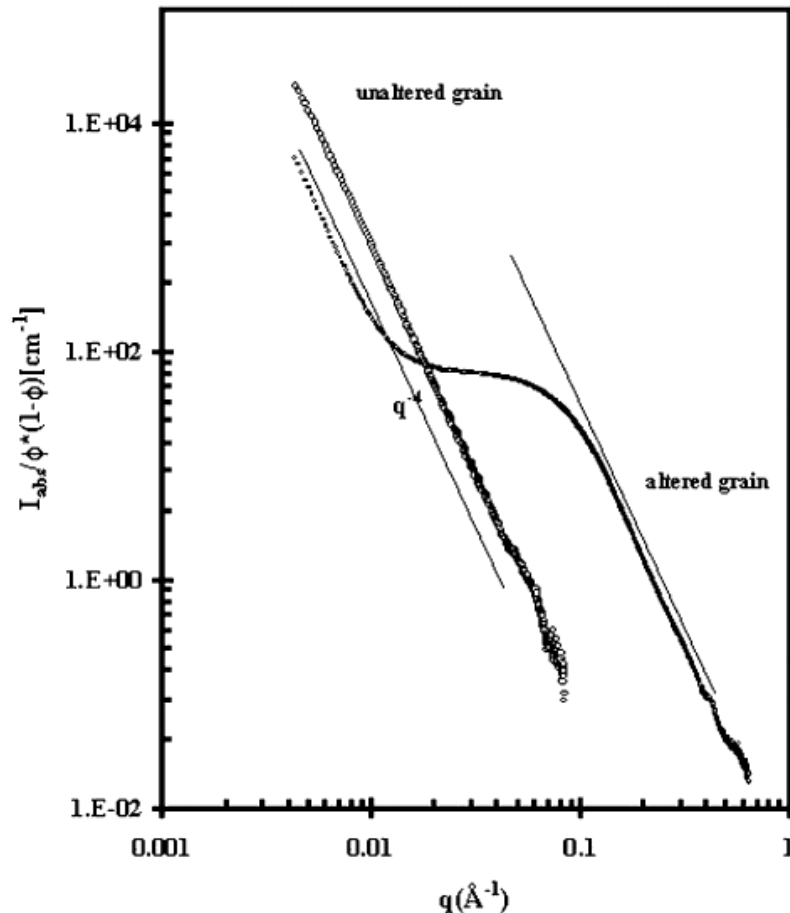
On utilise la limite de Porod à petits q

$$\Sigma_{e,G} = \frac{1}{\Phi_G} \frac{\lim_{q \rightarrow 0} (I_{\text{Abs}} q^4)}{2\pi \Delta\rho^2} = \frac{\lim_{q \rightarrow 0} (I_1 q^4)}{2\pi \rho^2 (1 - \varphi)}$$



Résultats expérimentaux

Verre de composition $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2 = 70/14/14/2$ 1 mois dans H_2O à 363K



On est dans un cas solide + solvant partout

1/ Grains non-altérés :

1 seul régime de Porod ; $\phi=0$

Surface spécifique pertinente : $\Sigma_{e,G}$

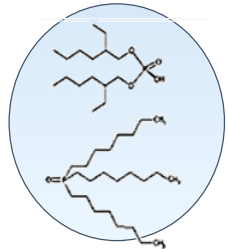
$$\Sigma_{e,G} = 8.65 \times 10^5 \text{ m}^{-1}$$

soit **0.32 m²/g** avec $\rho=2.68 \text{ g/cm}^3$

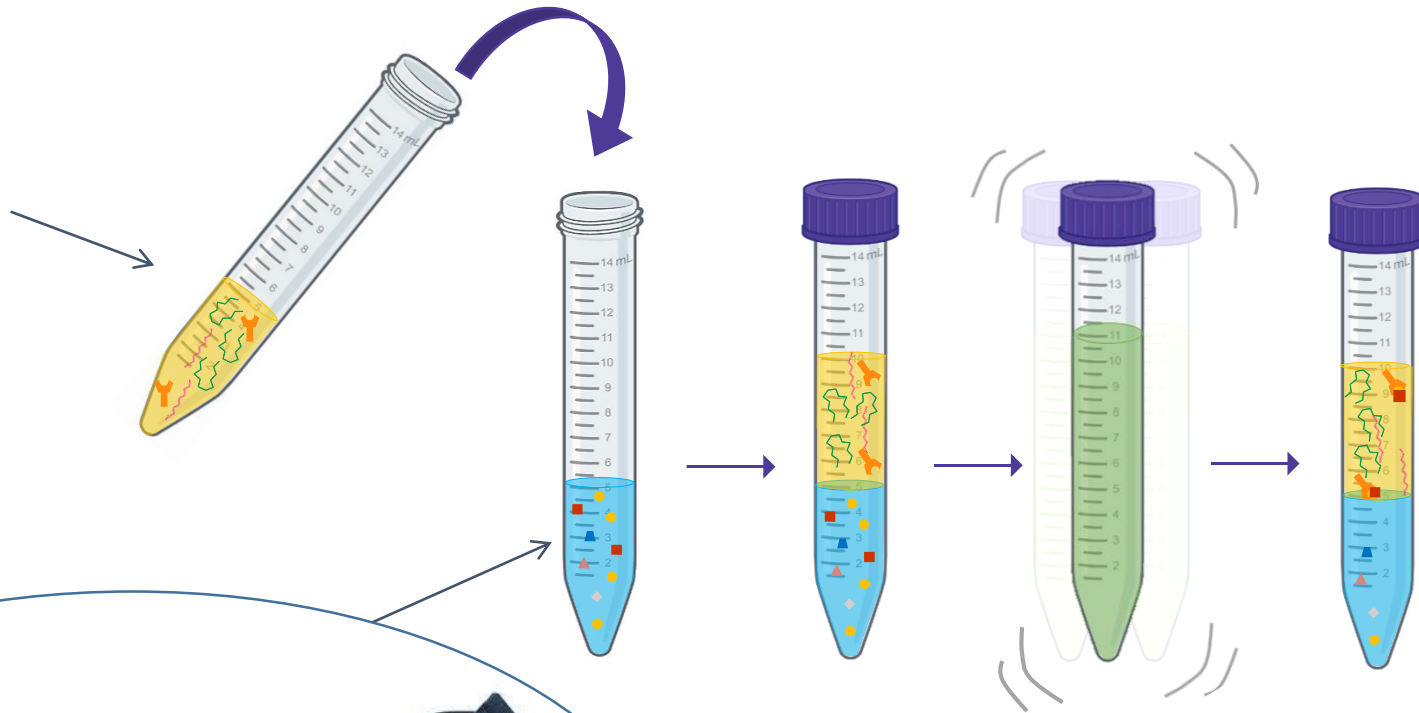
2/ Grains altérés :

$$\phi = 0.26 \quad \Sigma_S = \textbf{160 m}^2/\textbf{g}$$

Autres exemples : Applications du SAXS et du SANS pour le nucléaire L'extraction liquide liquide



**Extractants
dilués dans
des alcanes**



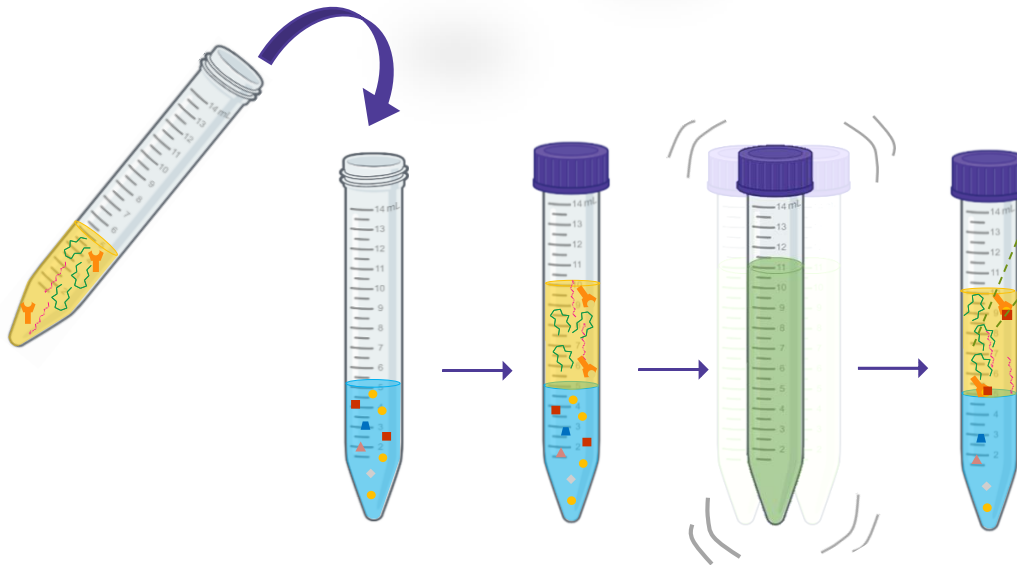
- Extraction des minerais,
- Traitement des déchets nucléaires,
- Recyclage de déchets électroniques...

SAXS/SANS : première caractérisation d'agrégats types micelles inverses

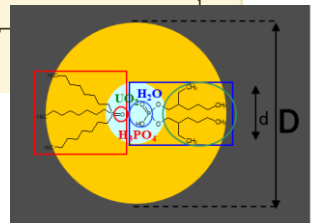
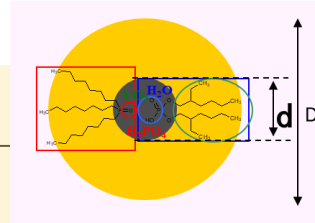
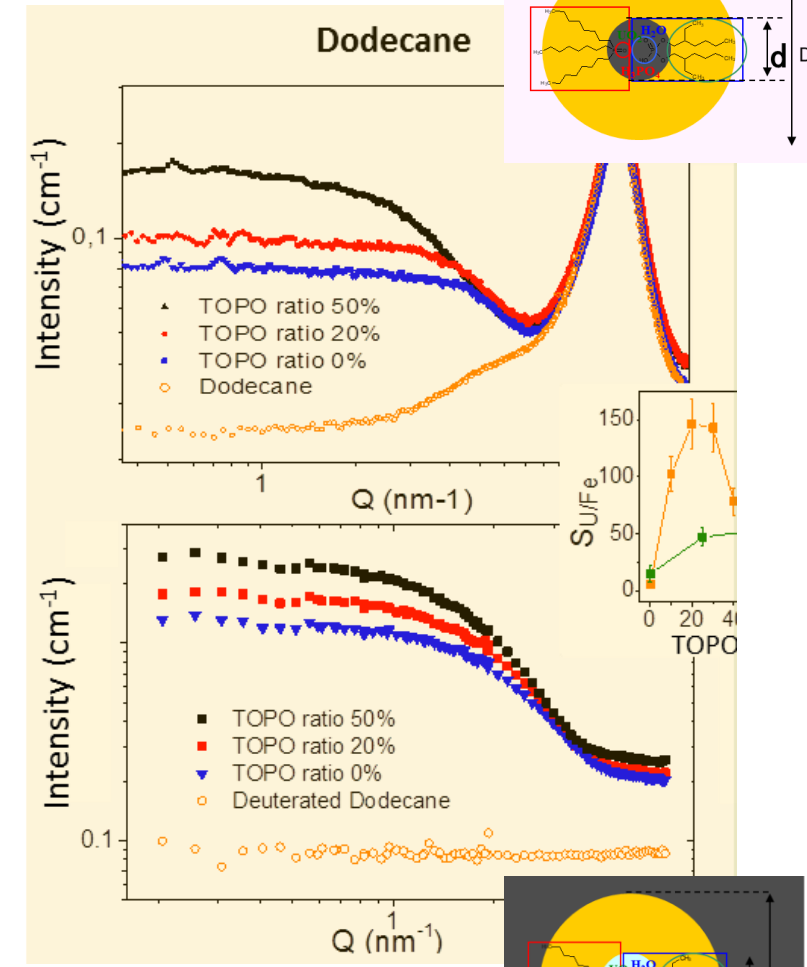


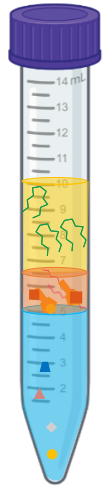
	Tensio-actifs	Extractants
Surfactant = Surface Active Agent	Diminue la tension interfaciale	
Amphiphile		
W/O micro-émulsion		

Capable de solubiliser eau et solutés



SAXS



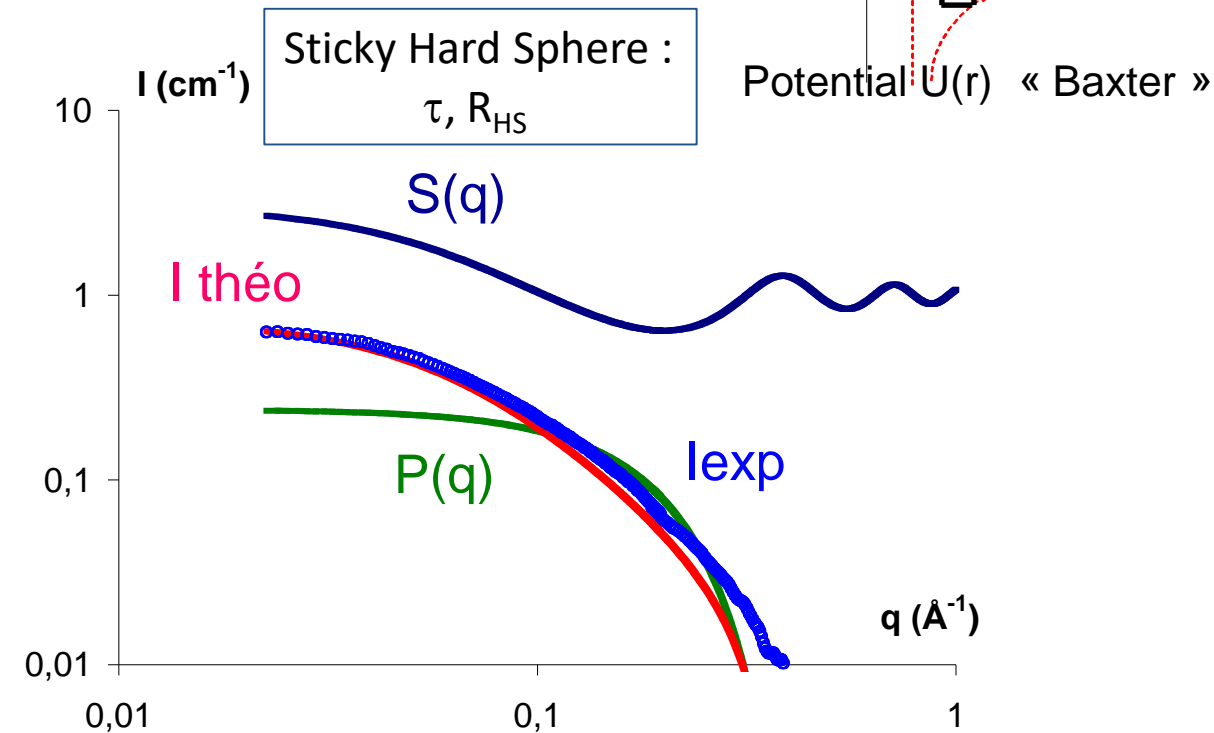


**Problème
de 3^{ème}
phase**

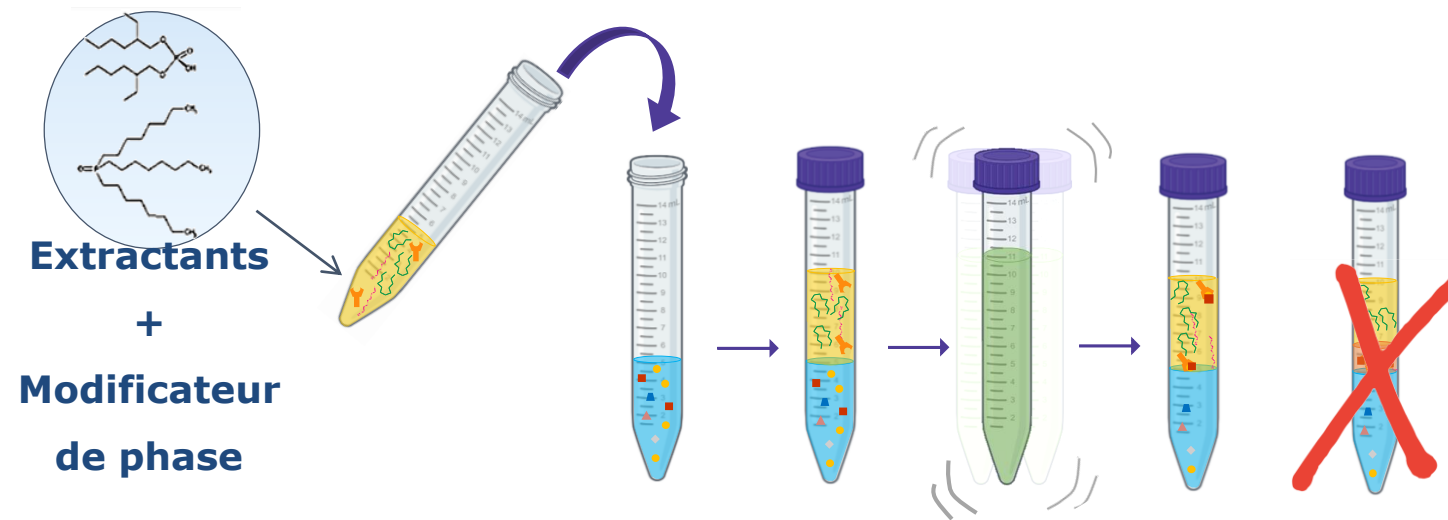
- Plus d'extraction possible, problèmes de viscosité et de criticité

Phénomène expliqué grâce à la diffusion en considérant l'agrégation des extractants

SAXS



- Attraction entre les cœurs polaires des agrégats



➤ Mesures SANS

Studied system

Organic phase

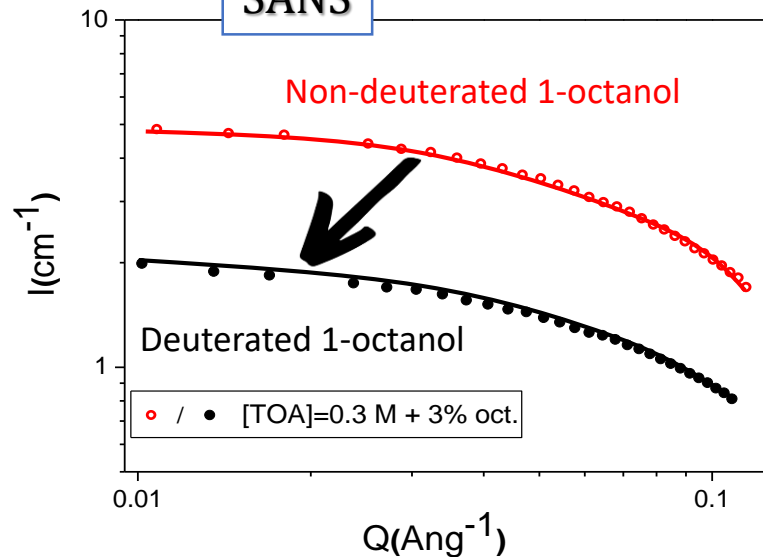
0-0.4 M TOA in dodecane with
1-5 % vol. 1-octanol

Aqueous phase

0.1 M H_2SO_4 + 0.1 M Li_2SO_4 +
250 ppm (or 1.05 mM) U(VI) +
250 ppm (or 4.48 mM) Fe(III).
A/O = 1



SANS



Non-deuterated 1-octanol:

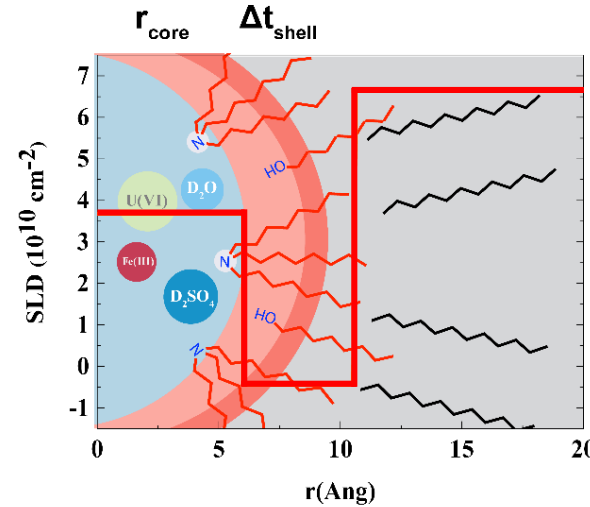


Deuterated

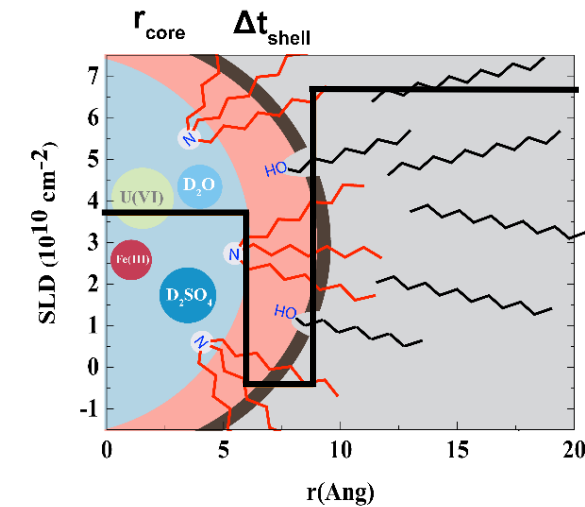


Decrease of scattering intensity → decrease of the aggregates size

With non-deuterated 1-octanol

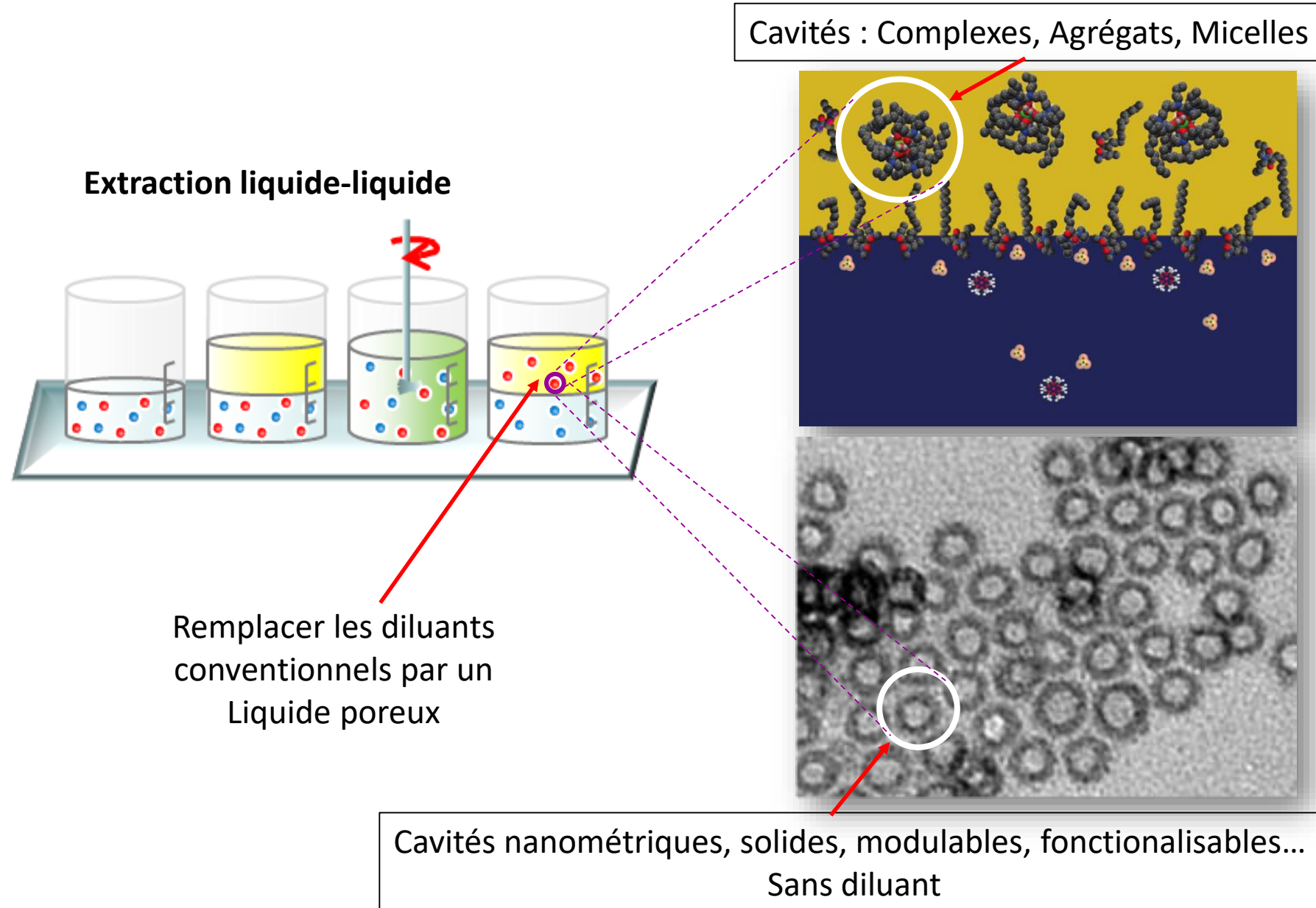


With deuterated 1-octanol

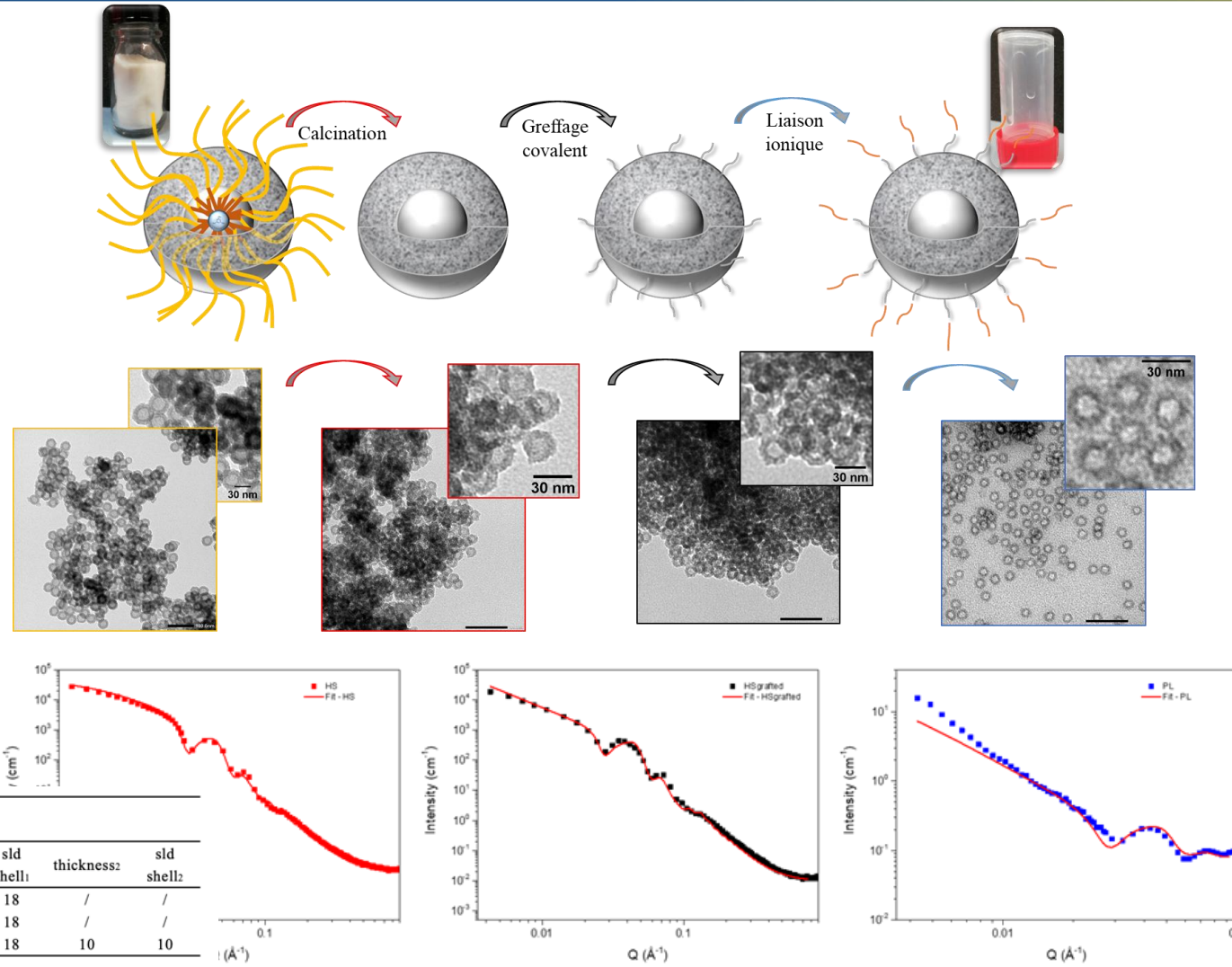


Modelling of SANS data

- Octanol is located around the apolar shell
- Octanol addition : Decrease interactions (τ^{-1})
 - Neither co-surfactant nor co-solvent
 - Repels the 3rd phase by creating a shielding barrier between the aggregates



Caractérisation d'un liquide poreux

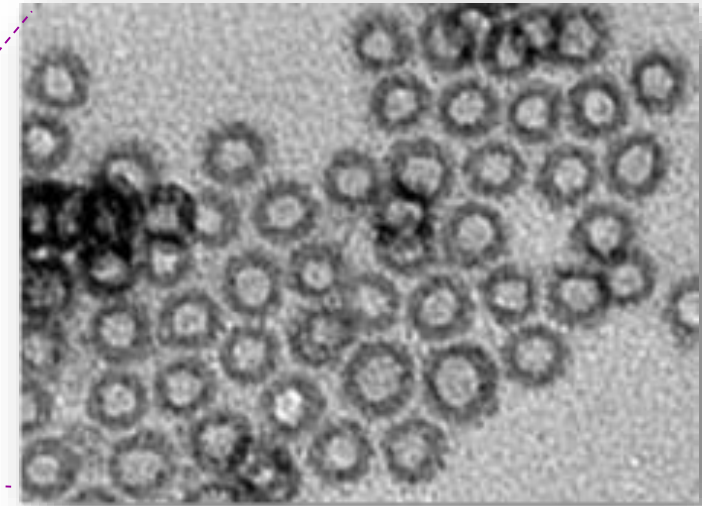
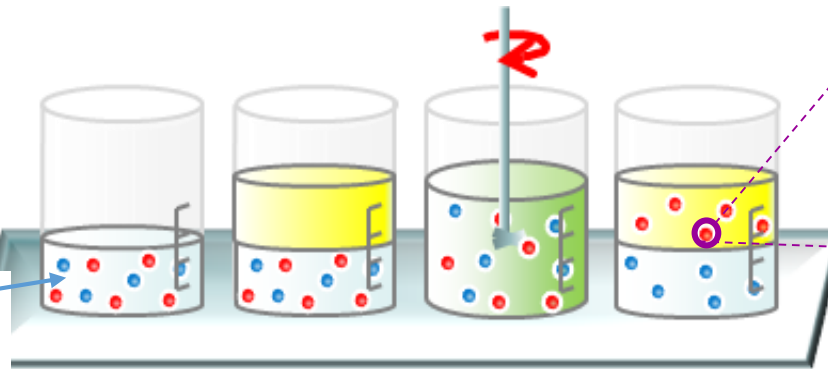


Sample	Form Factor « Core-Shell Sphere »								
	background	scale	radius	sld core	sld solvent	thickness ₁	sld shell ₁	thickness ₂	sld shell ₂
HnS	0,02	1	68	0	0	65	18	/	/
HnSgrafted	0,01	1	68	0	10	65	18	/	/
PL	0,08	0,001	67	0	9	60	18	10	10

Sample	Polydispersity			Structure Factor « Sticky Hard Sphere »		
	radius PD	PD E ₁	PD E ₂	Vol Fraction	Perturb	Stickiness
HnS	0,05	0,25	/	0,12	0,09	0,16
HnSgrafted	0,12	0,2	/	0,12	0,09	0,1
PL	0,12	0	0	0,07	0	0,092

Application to solvent extraction

Solvent extraction



➤ Replacing organic phase with a porous liquid

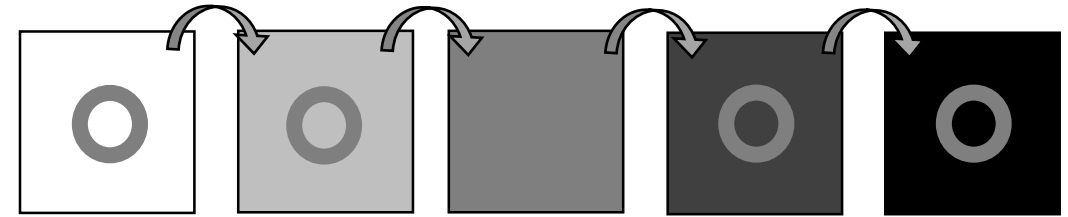
➤ Permeable to metals and liquids ?

- Ore mining,
- Nuclear waste treatment,
- Electronics waste recycling...

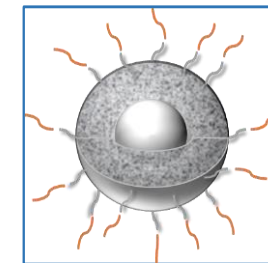


ILL, D11

Contrast matching

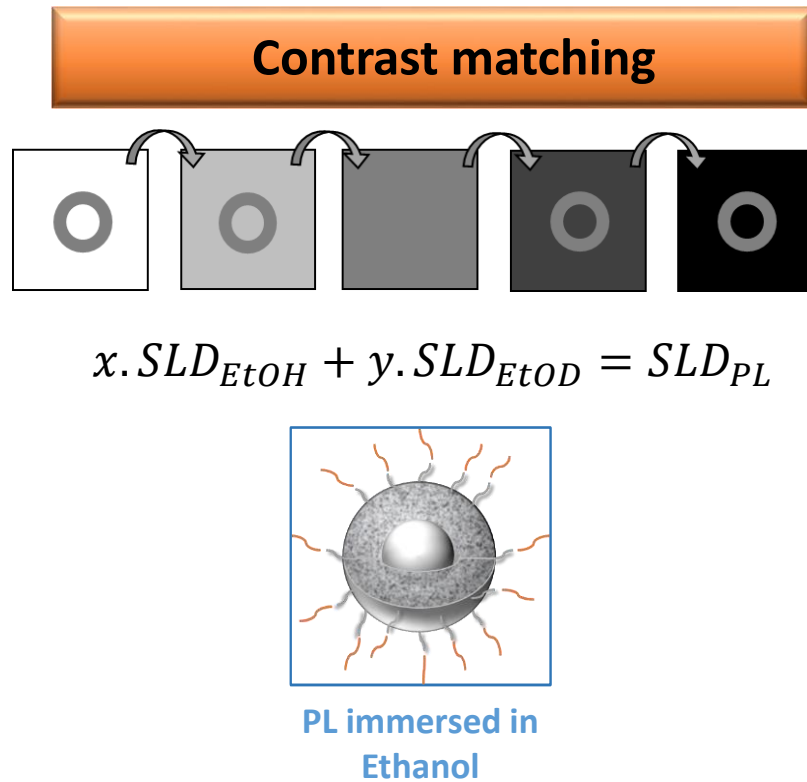


$$x.SLD_{H_2O} + y.SLD_{D_2O} = SLD_{PL}$$

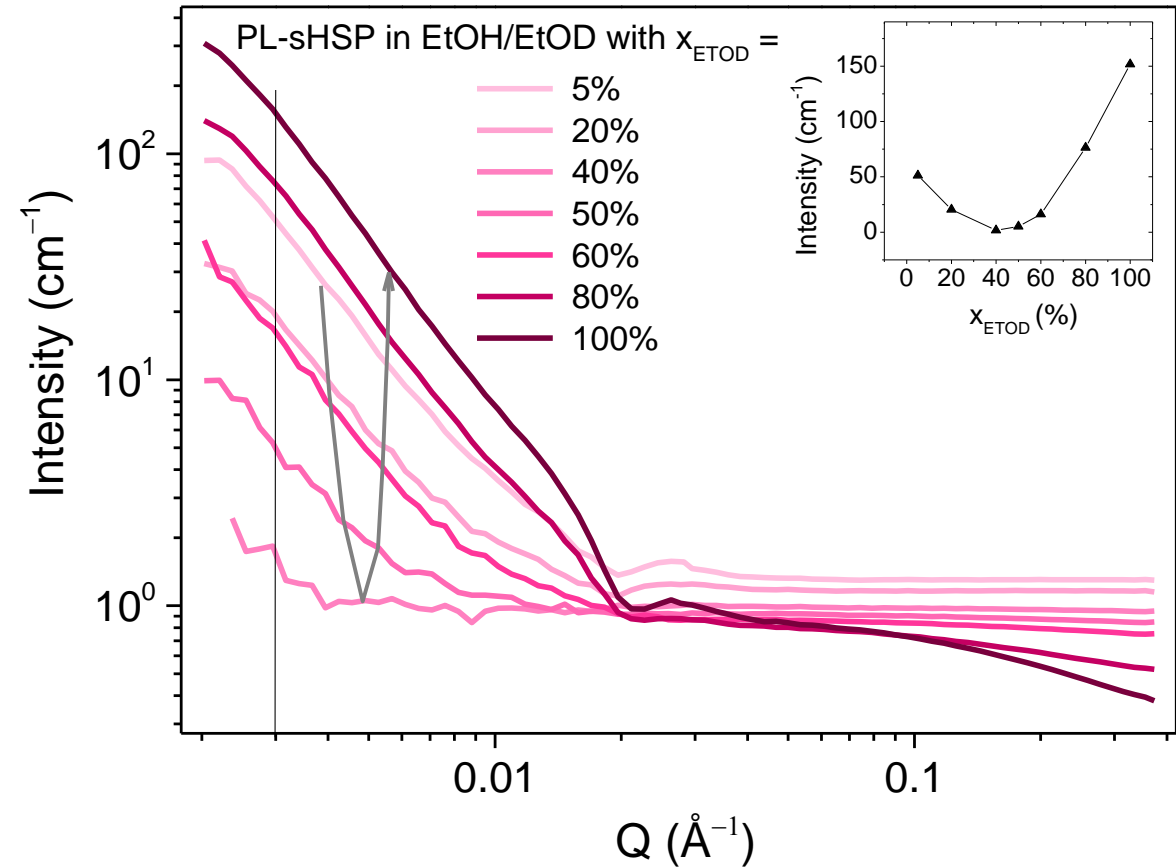


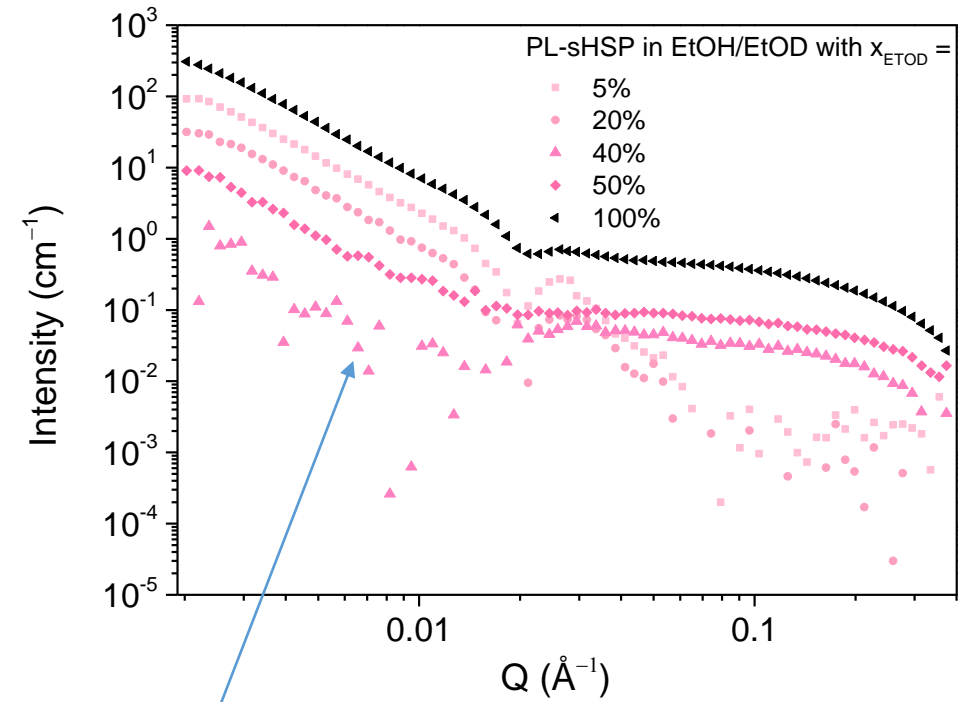
PL immersed in
a polar phase

Permeability study: Contrast matching experiment



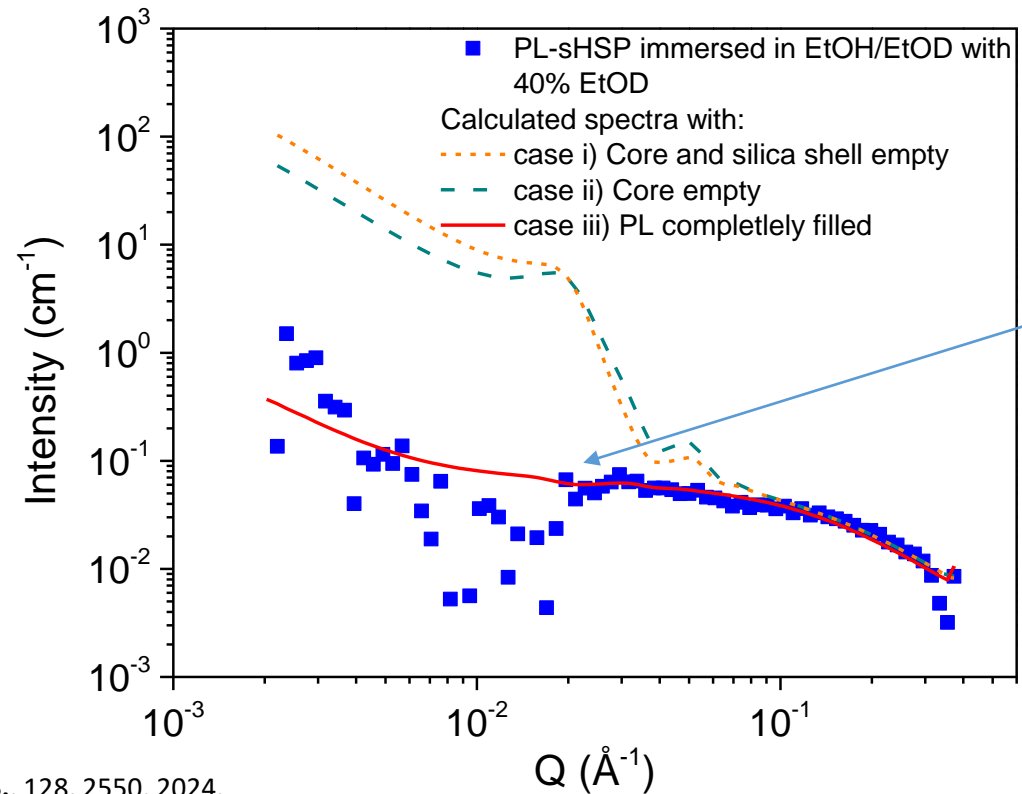
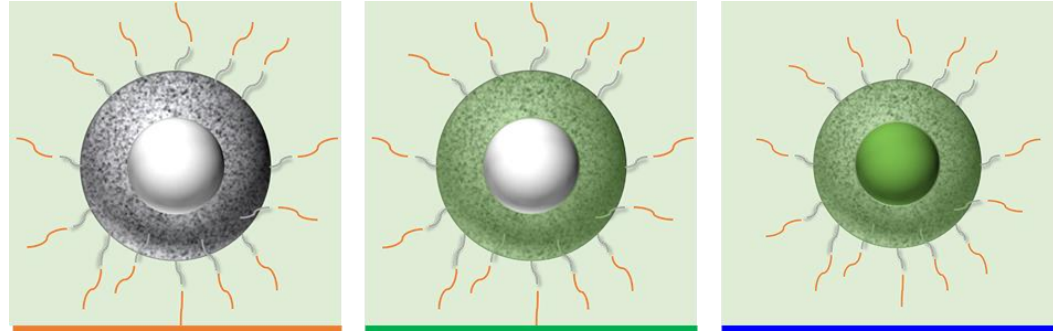
Small Angle Neutron Scattering





Contrast matching

Potential filling models



Closest model to data:
PL are permeable

Pu, Am ... → Grands Instruments



T. Dumas, M. Viro, D. Menut, C. Tamain, C. Micheau, S. Dourdain, O. Diat, **Size and structure of hexanuclear plutonium oxo-hydroxo clusters in aqueous solution from synchrotron analysis**, Journal of Synchrotron Radiation, 29 (2022) 30-36.

C. Micheau, M. Viro, S. Dourdain, T. Dumas, D. Menut, P.L. Solari, L. Venault, O. Diat, P. Moisy, S.I. Nikitenko, **Relevance of formation conditions to the size, morphology and local structure of intrinsic plutonium colloids**, Environmental Science-Nano, 7 (2020) 2252-2266

U –Th → ICSM et Grands Instruments



Z.J. Lu, J. Lautru, T. Zemb, D. Rebiscoul, **Colloidal sol of UO_2 nanoparticles supported by multi-lamellar vesicles of carboxylate based surfactant**, Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 603 (2020).

P. Estevenon, J. Causse, S. Szenknect, E. Welcomme, A. Mesbah, P. Moisy, C. Poinssot, N. Dacheux, **In situ study of the synthesis of thorite (ThSiO_4) under environmental representative conditions**, Dalton Transactions, 49 (2020) 11512-11521.

Diffusion des rayons X et des neutrons

- Technique d'étude de la matière statistiquement pertinente (réponse moyennée sur tout le volume)
Complémentarité avec les techniques d'imagerie (microscopies)
- Adaptée pour l'étude des liquides complexes, matériaux solides (cristaux, céramiques)
- Disponible en laboratoire ou en synchrotrons sur appels à projets.
- Possibilité d'utiliser des contrastes différents en diffusion/diffraction des *neutrons* (attention, nécessite l'acceptation d'une demande d'expérience)
- **Permet d'évaluer des surfaces, des porosités, des tailles et formes d'objets nanométriques, des densités, des interactions, des perméabilités ...**

- A. Guinier, *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, Dover (1994), New York.
- O. Spalla, *Caractérisation des nanoparticules par diffusion centrale des rayons X*, in *Rayons X et Matière RX2009*, Lavoisier (2011), Paris.
- *The SAXS Guide*, Anton Paar GMBH (2011), Austria
- J.J. Rousseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod (2000), Paris.
- P. Lindner and T. Zemb, *Neutrons, X-rays and Light : Scattering methods applied to soft condensed matter*, Elsevier (2002), Amsterdam.
- J.S. Pedersen, *Adv. Colloid Interface Sci.* **70**, 171 (1997)
- B. Huneau, *Rubber Chemistry & Technology*, **84** (3), 425 (2011)



Olivier Taché
Marianne Imperor
Niki Baccile
Thomas Gibaud
Sandy Auguste
Brice Kauffmann

Eric Grelet
Gregory Stoclet
Christian Philouze
A. van der Lee
Diane Rebiscoul
Sandrine Dourdain

	Horaires	Intitulé	Intervenants
Mercredi 27 novembre	9h- 12h	Cours : Principes de base de la diffusion aux petits angles- Théorèmes de base - Trucs et astuces Cas d'études en matière molle, biologie et matériaux	M. Imperor-Clerc, O. Taché, S. Dourdain, D. Rebiscoul, T. Gibaud
	12h – 13h15	Déjeuner (Cantine CEA Saclay)	
	13h15 - 13h30	Accueil et introduction	
	13h30 – 14h00	A few Aspects of BioSAXS	Javier Perez Soleil, France
	14h00 - 14h15	Présentation sur abstract	
	14h15 - 15h30	Présentation sur abstract	
	15h30 - 15h45	Présentation sur abstract	
	15h30 - 15h40	Présentation Xenocs	
	15h30 – 16h30	Pause	
	16h30 – 17h00	SAXS and pyFAI software	Jérôme Kieffer, ESRF, Grenoble
	17h00 – 17h15	Présentation sur abstract	
	17h15 - 17h30	Présentation sur abstract	
	17h30 – 17h45	Présentation sur abstract	
	17h45 - 18h00	Présentation Anton Paar	
		Apéritif dinatoire et Session posters (Salle à préciser)	

Jeudi 28 novembre	8h30 – 9h00	GISAXS : principe, intérêts, limitations, développement et exemples	David Babonneau, PPrime, Poitiers
	9h30- 9h45	Présentation sur abstract	
	9h45 – 10h00	Présentation sur abstract	
	10h00 – 10h15	Présentation sur abstract	
	10h15 – 10h30	Constructeur 3	
	10h30 – 11h00	Pause	
	11h00-11h15	Présentation sur abstract	
	11h15-11h30	Présentation sur abstract	
	11h30-11h45	Présentation sur abstract	
	11h45-12h30	Bilan des Journées - Table ronde	
	12h30 – 13h30	Pause Déjeuner (Buffet sur place)	
	13h30-15h30	"Speed Dating"	

<https://www.afc.asso.fr/agenda-afc/2235-saxs-et-sans-fondamentaux-et-nouveautes>

Ou faire de la réflectivité ?

– XRR : – laboratoire



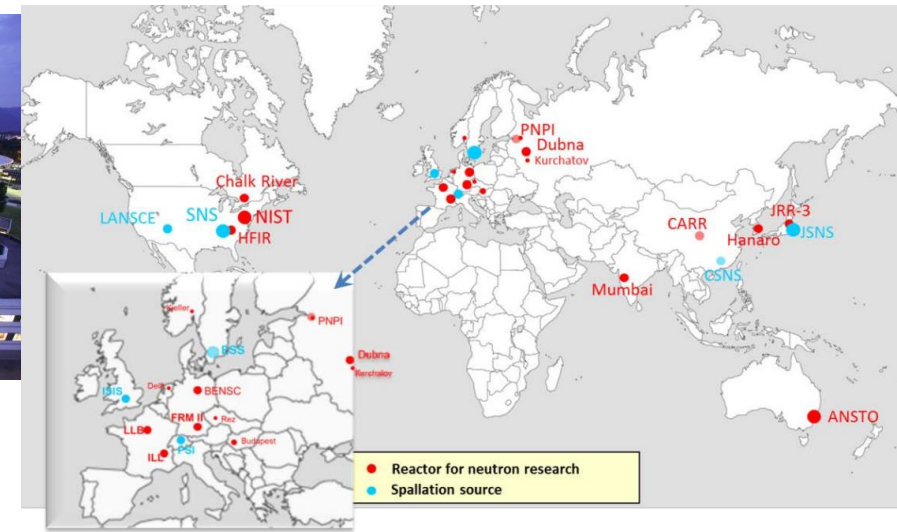
– synchrotron



– Neutron reflectometry :



Mais aussi sur de nombreuses installations internationales (PSI en Suisse, ANKA, BESSY, HASYLAB en Allemagne, ELETTRA en Italie, ALBA en Espagne, DIAMOND en Angleterre, SPRING8 au Japon, APS à Chicago, BNL à New York...)



- Diminuer le temps de comptage,
- Faire des mesures in situ
- Appliquer un faisceau plus petit
- Appliquer un faisceau plus énergétique
- Faire varier l'énergie (anomal)
-

<https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments.html#criteria>

<https://www.ill.eu/users>

- Choix d'une ligne
- Contacter les scientifiques de ligne pour parler du projet,
- Vérifier l'adéquation de la ligne
- Ecrire le proposal (concis, manip préliminaire montrant que c'est possible et que le grand instrument est nécessaire)
- Venir faire la manip : déclarer les échantillons, demander un labo, prévoir des shifts,...
- Après la manip : Experimental report, publier avant de redemander du temps.