Université Pierre et Marie Curie

Spécialité : Physique et chimie des matériaux

Présenté par :

Guennouni Assimi Zineb

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie curie

Sujet de la thèse :

Etude des films de Langmuir de copolymères diblocs et formation de nanostructures inorganiques par réduction des ions argent à leur voisinage

Soutenance prévue le 18 Juin 2014

Devant un jury composé de :

Brigitte Pansu	Rapporteur	Professeur, Université Paris Sud XI
Loïc Auvary	Rapporteur	Directeur de Recherche CNRS
Regine Von Klitzing	Examinateur	Professeur, Université Berlin
Patrick Perrin	Examinateur	Professeur, Université Pierre et Marie Curie
Pierre Muller	Examinateur	Chargé de Recherche CNRS
Michel Goldmann	Directeur de thèse	Professeur, Université Paris Descartes
Fabrice Cousin	Co-encadrant de thèse	Ingénieur CEA, LLB Saclay
Marie-Claude Fauré	Membre invité	Maitre de conférences, Université Paris Descartes

Remerciements

Table des matières

Introduction **1**

1 Thermodynamique des monocouches à l'interface air-eau **7**
1.1 Les amphiphiles 7
1.2 Les monocouches de tensioactifs 8
1.2.1 Tension de surface 8
1.2.2 Isothermes 9
1.2.3 Diagramme de phase 11
1.2.4 Le plateau de l'isotherme et l'influence de la température 12
1.3 Les monocouches de copolymères diblocs 13
1.3.1 Les polymères neutres 14
1.3.1.1 Les polymères en solution 14
1.3.1.2 Les polymères ancrés à une interface 15
1.3.2 Les polymères chargés : Les polyélectrolytes 16
1.3.2.1 Les polyélectrolytes en solution 17
1.3.2.2 Les polyélectrolytes ancrés à une interface 19

2 Les copolymères diblocs aux interfaces et l'effet du solvant de dépôt : Description du système utilisé **21**

3 Nanostructures métalliques par radiolyse de surface et / ou photo-réduction **33**
3.1 Principe de la radiolyse 36
3.2 Principe de la photochimie 39

4 Méthode de réalisation des monocouches de Langmuir **45**
4.1 Film de Langmuir 45
4.1.1 Cuve de Langmuir 45
4.1.2 Formation des monocouches de Langmuir 46
4.1.3 Mesure de la pression de surface 47
4.1.4 Le transfert des monocouches de Langmuir 48
4.2 Protocole de silanisation 50

5 Méthode de caractérisation des monocouches de Langmuir 53
5.1 La microscopie à force atomique (AFM) . . . 53
5.1.1 Présentation . . . 53
5.1.2 Description du microscope AFM . . . 53
5.1.2.1 Principaux composants . . . 53
5.1.2.2 Principe de fonctionnement . . . 54
5.1.2.3 Modes de fonctionnement . . . 54
5.1.2.4 Le microscope utilisé . . . 56
5.1.2.5 Exemples d'images obtenues à l'interface air-solide . . . 56
5.2 Les neutrons . . . 59
5.2.1 Introduction . . . 59
5.2.2 Interaction neutron-matière . . . 60
5.2.3 Variation du contraste . . . 62
5.2.4 Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) . . . 62
5.2.4.1 Mesures expérimentales . . . 62
5.2.4.2 Traitement des données . . . 63
5.2.4.3 Réglages expérimentaux . . . 64
5.2.5 Réflectivité de neutrons (SNR) . . . 65
5.2.5.1 Principe . . . 65
5.2.5.2 Notion d'indice de réfraction . . . 65
5.2.5.3 Réflectivité par une interface plane . . . 67
5.2.5.4 Réflectivité pour un système multicouches . . . 69
5.2.5.5 Etude de la rugosité . . . 70
5.2.5.6 Mesures expérimentales . . . 71
5.2.5.7 Traitement des données . . . 72
5.2.5.8 Réglages expérimentaux . . . 73
5.3 Les rayons x . . . 74
5.3.1 Introduction . . . 74
5.3.2 Interaction rayon x - matière . . . 75
5.3.2.1 Rayonnement diffusé par un atome . . . 75
5.3.2.2 Rayonnement diffusé par un cristal . . . 76
5.3.2.3 Diffraction et réseau réciproque . . . 78
5.3.2.4 Exploitation expérimentale pour une monocouche . . . 79
5.3.3 Production et détection des rayons x . . . 80
5.3.3.1 Production des rayons x . . . 80
5.3.3.2 Structure d'une ligne de lumière d'un synchrotron . . . 81
5.3.4 Diffraction des rayons x sous incidence rasante . . . 82
5.3.4.1 Introduction . . . 82
5.3.4.2 Angle d'incidence et profondeur de pénétration. . . . 82
5.3.4.3 Mesures expérimentales en configuration GISAXS et GIXD . . . 83

6 Monocouches de copolymères polystyèrene-b-poly(acide acrylique) à l'interface air-eau 89

6.1 A faible force ionique et à différents taux d'ionisation de la partie hydrophile (PAA) 90

6.1.1 Etude thermodynamique à différents pHs 90

6.1.1.1 Etude thermodynamique à faible pH : pH = 2 (PAA neutre) . . . 92

6.1.1.2 Etude thermodynamique à haut pH : pH = 9 (PAA chargé) . . . 94

6.1.1.3 Réversibilité du système en modifiant *in situ* le pH de la sous-phase 98

6.1.2 Etude structurale du système dans le cas neutre et dans le cas chargé . . . 104

6.1.2.1 à faible pH : pH = 2 104

6.1.2.2 à Haut pH : pH = 9 124

6.1.3 Effet de la température 151

6.1.4 A forte force ionique et à différents taux d'ionisation de la partie hydrophile (PAA) 154

6.1.4.1 L'effet de sel à faible pH (pH = 2) 154

6.1.4.2 L'effet de sel à haut pH (pH = 9) 155

7 Formation et caractérisation des nanostructures métalliques 161

7.1 Effet du sel métallique (sulfate d'argent Ag_2SO_4) sur les monocouches de copolymères à l'interface air-eau sans illumination 162

7.1.1 Etude thermodynamique 162

7.1.2 Etude structurale par réflectivité de neutrons 165

7.1.3 Discussion 173

7.2 Métallisation du moule organique à l'interface air-eau 175

7.2.1 Isothermes 175

7.2.2 Diffraction et réflectivité des rayons x et fluorescence 179

7.2.2.1 Mesures de GISAXS et suivi *in situ* de la croissance de l'argent par fluorescence 179

7.2.2.2 Mesures de GIXD 185

7.2.3 Réflectivité des rayons x 196

7.2.4 Réflectivité des neutrons après réduction d'ions argent par photochimie . . 198

7.2.5 Discussion 203

Introduction

Au cours de ces dernières décennies, les nanoparticules métalliques ont été largement étudiées en raison de leurs applications potentielles extrêmement variées dans des domaines allant du magnétisme[1] à l'optique[2] en passant par la chimie,[3] l'électronique.[4] En effet, ces nanoparticules métalliques possèdent des propriétés différentes des matériaux massifs correspondants, sont très fortement influencées par leur taille, leur morphologie et/ou leur composition. Cette possibilité de moduler les propriétés a motivé le développement de nombreuses méthodes de préparation dans le but d'obtenir une grande variété de nanoparticules de taille et de morphologie contrôlée lors de ces années. On distingue deux grandes approches : (i) les méthodes appelées «top-down», dans lesquelles on part de matériaux massifs que l'on cherche à réduire en composés de plus en plus fins jusqu'à des tailles nanométriques (par exemple par broyage ou via la sublimation d'un métal), et les méthodes appelées «bottom-up» dans lesquelles on part d'atomes ou de molécules, qui s'auto-assemblent pour former progressivement une nanoparticule dont on contrôle le mécanisme de croissance. Cette dernière approche est la plus commune, elle consiste en l'utilisation de précurseurs métalliques tels que des sels métalliques ou des complexes organométalliques en solution que l'on réduit par différentes techniques[5] : co-précipitation en solution,[6] technique sol-gel,[7] réduction de sel métallique par apport d'énergie thermique,[8] par rayonnement[9] et par ultrasons,[10] etc...

Une approche récente a permis de développer une grande variété de morphologies en utilisant le potentiel lié à l'auto-assemblage spontané de molécules amphiphiles[11,12] : ces phases organiques auto-assemblées peuvent être utilisées soit comme nanoréacteurs (microémulsions inverses, systèmes mésoporeux[13]), soit comme moules (micelles cylindriques[14] ou sphériques[15,16]).

C'est dans ce contexte que s'est déroulé ce travail de thèse. L'objectif initial concernait l'élaboration de structures métalliques de taille nanométrique et de morphologie contrôlée à l'interface air-eau, par radiolyse et/ou par photoréduction de sel d'argent (Ag_2SO_4) au voisinage de moules organiques. Ce travail s'inscrit dans la continuité de l'activité de l'équipe Langmuir à l'INSP (Institut des NanoScience de Paris). Cette équipe a réussi à obtenir des nano-objets hybrides de formes originales tels que des nanoplaques d'argent et de platine de taille micronique mais d'épaisseur nanométrique à l'interface air-eau[17,18] et des nanocoques d'argent en solution[15] en utilisant des acides gras comme moules. Si ces tensio-actifs usuels présentent un diagramme de phase avec une grande richesse morphologique, pré-requis indispensable à leur utilisation comme moules, il n'est par contre pas possible de moduler finement leur densité surfacique de charge. Cette variable est pourtant un paramètre clé pour la métallisation car il contrôle la concentration

d'ions métalliques au voisinage de l'interface.
Afin de pouvoir faire varier cette concentration d'ions métalliques, nous avons choisi pour ce travail d'utiliser comme moule organique le copolymère dibloc Poly(styrène)-b-Poly(acide acrylique), noté PS-b-PAA. Ce copolymère est constitué d'une partie hydrophobe neutre (PS) et d'une partie hydrophile chargée (PAA). La présence de ces deux blocs aux propriétés antagonistes confère à ces derniers la possibilité de s'auto-assembler en solution et/ou de s'auto-organiser à l'interface air-eau. De plus, le bloc hydrophile est un polyélectrolyte faible dont le taux de charge est modulable par le pH et la force ionique de la sous-phase car le pKa des chaînes PAA est de 4.7. Grâce à ce système, nous pouvons donc contrôler finement la densité de charges des ions métalliques et leur répartition au voisinage de l'interface organique. De nombreux travaux montrent que ces macromolécules forment des nanostructures (3D) en solution, reproductibles et de morphologies variables en fonction de paramètres physicochimiques d'intérêt tels que la longueur des blocs, la température et le taux de charges des chaînes PAA.[19,20] Ces copolymères sont déjà utilisés en solution par l'équipe Langmuir de l'INSP. Organisés en micelles sphériques, ils servent de moules organiques pour produire des colloïdes d'argent de taille contrôlée.

Nous nous proposons d'utiliser ces copolymères à l'interface air-eau. Or, bien que leur organisation en volume soit parfaitement maitrisée, leur comportement au sein des monocouches de Langmuir suscite encore de nombreuses discussions. En effet, dans la littérature, il existe des controverses sur l'interprétation des isothermes de compression des films de PS-b-PAA et sur leur comportement à l'interface air-eau, qui seront évoquées plus en détail dans le manuscrit. Ces controverses proviennent en partie du fait qu'il n'existe pas à notre connaissance de caractérisation structurale exhaustive du système car les seules mesures expérimentales réalisées *in situ* à l'interface air-eau l'ont été à pH très élevé (GISAXS[21] à pH = 11). Les structures proposées pour d'autres conditions physicochimiques proviennent d'analogies avec des mesures faites sur un système proche (PS-b-PEO[22]) ou d'images d'AFM obtenues après transfert des couches sur substrat solide, transfert susceptible de modifier l'organisation des molécules. Il nous est donc apparu indispensable de caractériser précisément la structure des couches de PS-b-PAA afin d'obtenir une description claire des morphologies adoptées par les copolymères avant l'étape de métallisation.
Ce faisant, nous avons été amenés à revisiter le comportement des copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau.

Ce manuscrit s'articule donc autour de deux parties distinctes, une première partie dédiée à l'étude et la caractérisation fine de la structure des films de copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau (chapitre 6), et une seconde partie où nous abordons l'étude et la formation de nanostructures métalliques (chapitre 7). Les chapitres 1 à 3 sont dédiés à une introduction bibliographique sur le sujet et les chapitres 4 et 5 à une présentation des principales techniques expérimentales utilisées dans ce travail de thèse.

Description du système

Cette partie se divise en trois chapitres. Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons tout d'abord les propriétés thermodynamiques de tensioactifs usuels (acides gras) à l'interface air-eau et nous décrirons ensuite les particularités des copolymères diblocs utilisés (neutre-chargé). Nous rappellerons de manière générale les différents modèles théoriques décrivant le comportement des polymères dans le cas neutre-chargé, en solution ou ancrés à une interface. Le second chapitre sera consacré à la description du copolymère dibloc étudié et à l'importance du solvant de dépôt utilisé pour former les monocouches. Nous discuterons également les principaux résultats expérimentaux présents dans la littérature.

Le troisième chapitre sera consacré à la métallisation du moule organique. Nous commencerons par la description du principe de la radiolyse et expliquerons comment les ions métalliques sont réduits, en particulier les ions d'argent, en présence d'une phase organique.

Chapitre 1

Thermodynamique des monocouches à l'interface air-eau

1.1 Les amphiphiles

Les amphiphiles sont des molécules d'origine naturelle ou synthétique, dont la structure chimique est constituée de deux parties de polarités différentes : une partie polaire à caractère hydrophile et une partie hydrophobe. Afin de satisfaire au mieux leurs affinités antagonistes, ces molécules ont des propriétés remarquables, en particulier celle de s'adsorber spontanément aux interfaces (interface entre deux liquides, interface air-eau, interface solide-liquide....). Par exemple à l'interface air-eau, la partie hydrophile de la molécule a tendance à se solubiliser dans l'eau alors que la partie hydrophobe préfère minimiser son contact avec l'eau, formant ainsi un film d'épaisseur monomoléculaire. La présence de telles molécules à l'interface induit un abaissement de la tension superficielle, d'où leur nom de "tensioactifs" ou de "surfactants".

Les molécules tensioactives sont généralement composées d'un groupement hydrophile polaire ou chargé appelé tête, et d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques hydrophobes appelées queue (voir figure 1.1). Parmi les groupes hydrophiles les plus utilisés, on peut citer les acides carboxyliques, les alcools, les esters, les amines ainsi que les phospholipides.

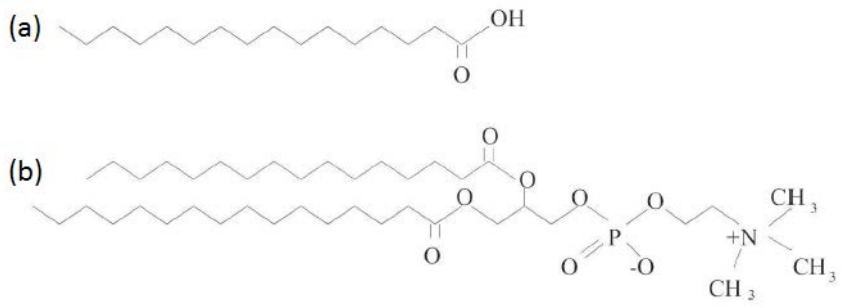


Figure 1.1: Deux molécules amphiphiles : (a) un acide gras usuel, l'acide palmitique et (b) un phospholipide constituant de certaines membranes cellulaires, le dipalmitoylphosphatidylcholine (ou DPPC).

Il existe également une autre classe de molécules amphiphiles : les copolymères diblocs. Ces derniers seront décrits plus en détail à la fin de ce chapitre.

1.2 Les monocouches de tensioactifs

Lorsque des molécules tensioactives se trouvent à l'interface air-eau, elles sont confinées dans une géométrie bidimensionnelle de manière à minimiser les contacts entre leurs parties hydrophobes et l'eau. Elles forment ainsi des structures diverses et variées dépendant d'une part de la nature de la molécule utilisée et d'autre part de certains paramètres physicochimiques tels que leur concentration à l'interface, la température, le pH de la sous-phase, la salinité, etc.

Lorsque ces molécules forment un film d'épaisseur monomoléculaire à la surface de l'eau, on parle de film de Langmuir. Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les propriétés des monocouches de tensioactifs usuels. En particulier, l'exploration du diagramme de phase, par la réalisation d'isothermes de compression qui est un moyen simple d'étude à l'échelle macroscopique des couches de tensioactifs.

1.2.1 Tension de surface

Les molécules d'un liquide à une interface donnée n'ont pas le même environnement physico-chimique que celles se trouvant en volume. Leur énergie libre est plus élevée et il en résulte un coût énergétique associé à la création d'une unité d'aire d'interface supplémentaire. Cette énergie surfacique est la tension de surface γ que l'on exprime généralement en mN/m. Elle représente également le coefficient de proportionnalité entre le travail δW nécessaire pour augmenter l'aire de la surface de δS :

$$\delta W = \gamma.\delta S \tag{1.1}$$

La tension superficielle γ peut aussi être définie comme la force de traction F par unité de longueur l agissant sur un élément de surface, situé dans un plan tangent à la surface et qui s'oppose à la dilatation de dx de celle-ci (figure 1.2). Elle est due à l'attraction entre les molécules et elle mesure la résistance à l'augmentation de surface. $\delta W = F.\delta x = \gamma.l.dx$.

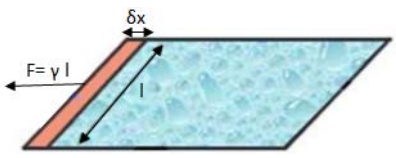


Figure 1.2: Illustration de la tension de surface

Pour les molécules tensioactives adsorbées à la surface de l'eau et formant une monocouche, on parle de la pression surfacique $\prod$. Cette dernière est définie comme l'abaissement de la tension

superficielle de l'eau en présence de molécules amphiphiles, elle s'exprime :

$$\prod = \gamma_0 - \gamma \tag{1.2}$$

où γ_0 est la tension superficielle de l'interface sans tensioactifs, alors que γ est celle de l'interface recouverte de la couche de tensioactifs. Les tensioactifs permettent ainsi d'abaisser le coût énergétique associé à la création d'interface.
On notera que la tension superficielle γ dépend de la température, elle diminue lorsque la température augmente car les forces de cohésion intermoléculaires sont réduites par l'agitation thermique. Le tableau 1.1 représente la variation de tension superficielle de l'eau en fonction de sa température.[23]

Température (°C)	Tension superficielle (mN/m)
0	75.64 ± 0.2
10	74.22 ± 0.05
20	72.75 ± 0.05
30	71.18 ± 0.05
40	69.56 ± 0.05
50	67.91 ± 0.05
60	66.18 ± 0.05
70	64.42 ± 0.1
80	62.61 ± 0.1
90	60.75 ± 0.2

Table 1.1: Tension superficielle de l'eau en contact avec l'air en fonction de la température.

1.2.2 Isothermes

De la même manière qu'à trois dimensions, les molécules amphiphiles à une interface présentent plusieurs phases bidimensionnelles correspondant à différentes équations d'état, c'est à dire à différentes relations entre l'aire moléculaire A, la pression de surface $\prod$ et la température T (l'équivalent en volume à l'équation d'état entre V, P et T caractérisant l'état thermodynamique d'un gaz). La technique la plus classique pour déterminer le diagramme de phase à la surface d'un liquide est la réalisation d'isothermes : on mesure $\prod$ en fonction de A à T fixée.

Sur la figure 1.3, nous présentons une isotherme générique qui montre les différentes types de phases observées lors de la compression des films de Langmuir constitués de molécules à courtes chaînes. En fonction des molécules étudiées et de la température de mesure, certaines phases ne sont pas toujours observées.

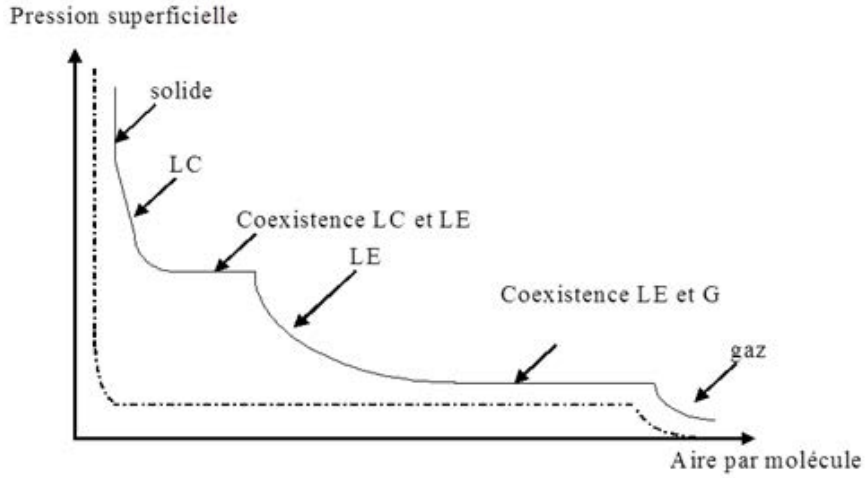


Figure 1.3: Isotherme « générique » de molécules amphiphiles à l'interface eau-air, la courbe en trait plein correspond à une température supérieure à la température du point triple T_0. La courbe en pointillés correspond à une température inférieure à T_0.

Sur cette isotherme, on peut distinguer quatre phases différentes : phase gazeuse (G), liquide expansé (LE), liquide condensé (LC), puis solide avant d'atteindre le «collapse».[24] Les deux plateaux, régions de l'isotherme où la pression de surface reste constante, sont la signature d'une transition de phase du premier ordre correspondant à la présence de domaines de coexistence entre phases respectivement ($LE - G$) et ($LE - LC$).
Pour les transitions du second ordre, le passage d'une phase à l'autre ne se présente pas sous la forme d'un plateau à pression de surface constante. En effet, la variation de cette dernière est continue, liée à la différence de compressibilité entre les deux phases.

La phase gazeuse : A très grande aire moléculaire (plus de 100 fois la section transverse de la molécule), le film est dans un état gazeux bidimensionnel où les molécules n'interagissent pas entre elles. L'énergie libre du film est alors presque purement entropique. La compressibilité de cette phase est très grande. Nous notons que cette phase n'est quasiment jamais détectable expérimentalement du fait que les aires moléculaires sont très grandes et les pressions superficielles très faibles (~ 0.1 mN/m).

La phase liquide expansé : L'aire par molécule a diminué et les molécules commencent à interagir entre elles. Cette phase se caractérise par des chaînes désorganisées. Les molécules du film se comportent comme un liquide bidimensionnel.

La phase liquide condensé : Dans cette phase le film est très peu compressible car l'aire par molécule est proche de la section transverse des chaînes. C'est une phase intermédiaire entre la phase liquide expansé et la phase solide. Selon l'organisation relative des chaînes, celles-ci peuvent être partiellement ordonnées, parallèles entre elles, normales ou inclinées par rapport à l'interface. A une température inférieure à celle du point triple T_0, la phase (LE) disparaît et il existe une transition directe de la phase (G) à la phase (LC) comme le montre la courbe en pointillés sur la figure 1.3.

La phase solide : A hautes pressions de surface, il apparaît une rupture de pente de l'isotherme

caractéristique du passage à la phase solide. Cette rupture est communément appelée "coude". Le film devient rigide et les molécules forment un réseau compact bidimensionnel.

Le collapse : La zone de collapse correspond à une zone où la pression imposée dépasse une pression critique dite de collapse.[25] L'aire par molécule étant trop faible par rapport à la section transverse de la molécule, des molécules quittent l'interface eau-air et le film bidimensionnel est "détruit". Le film est passé dans un état tridimensionnel.

Compressibilité

Afin de déterminer la nature de la phase étudiée, nous utilisons la compressibilité comme paramètre. La compressibilité rend compte de la capacité d'un milieu à être comprimé, elle s'exprime en m/N. La relation donnant la valeur de la compressibilité est la suivante :

$$C = -\frac{1}{A}.\left(\frac{\delta A}{\delta \Pi}\right)_T \tag{1.3}$$

Les différentes valeurs de compressibilité vont nous permettre de déterminer l'état physique de la monocouche dans un intervalle de densité surfacique (ou de pression de surface) donné. Les valeurs sont calculées à partir des relevés d'isothermes et après une régression linéaire permettant de connaître la valeur de la pente de l'isotherme sur un intervalle de pression donné.

1.2.3 Diagramme de phase

Pour explorer le diagramme de phase d'une monocouche d'amphiphiles, le moyen le plus simple et le plus utilisé depuis longtemps est l'étude des isothermes.[26] Comme décrit précédemment, elles permettent de différencier les nombreuses phases en fonction de différents paramètres physico-chimiques.[27] Néanmoins, la physique des films de Langmuir ne connaît une véritable évolution que depuis les vingt dernières années grâce au développement de nouvelles techniques telles que la diffraction des rayons x sous incidence rasante[28–30] ou la microscopie à l'angle de Brewster[31,32] qui ont permis la découverte de nouvelles phases. En effet, ces expériences ont montré que, bien que les plateaux caractéristiques de certaines isothermes ne soient pas parfaitement horizontaux, ils correspondent bien à des transitions de phases du premier ordre et certaines ruptures de pentes presque imperceptibles, sont dues à des changements de phases.
Ainsi, le diagramme de phase des acides gras met en évidence six différentes mésophases et devient un diagramme générique pour tous les acides gras et les alcools à un décalage en température près en fonction de la longueur de l'acide étudié[33] (voir figure 1.4).

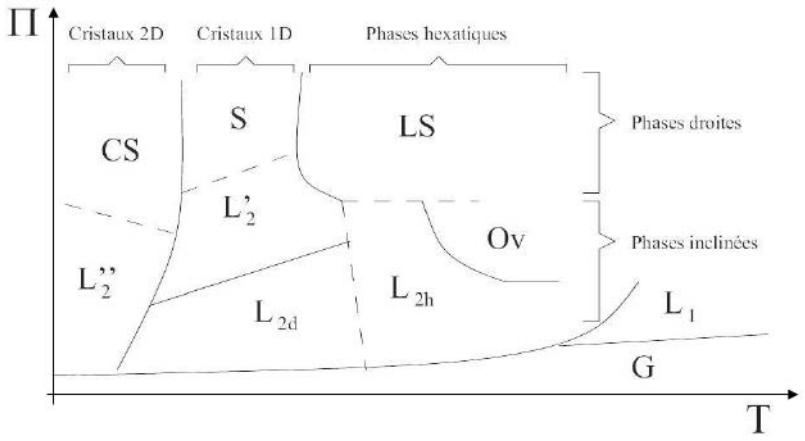


Figure 1.4: (a) Diagramme de phase générique des acides gras.[34] Les lignes pointillées représentent les transitions de phase du second ordre et les traits pleins, les transitions de phase du premier ordre.

Outre les phases analogues aux phases tridimensionnelles (gaz G, liquide, solide), sur ce diagramme on peut distinguer plusieurs régions correspondant chacune à une mésophase. Une mésophase est caractérisée par un ordre positionnel à courte portée des molécules et un ordre orientationnel à quasi longue portée des directions entre molécules. Les molécules composées de deux parties, chaînes hydrocarbonées et tête polaire, sont susceptibles d'avoir un grand nombre de degrés de liberté et par conséquent de présenter un grand nombre de phases.
Ces mésophases peuvent se classifier suivant leurs caractéristiques : la symétrie du réseau selon lequel s'ordonnent les molécules, l'angle d'inclinaison des molécules, l'orientation de cette inclinaison ainsi que l'existence d'un ordre positionnel à quasi longue portée.

En étudiant le diagramme de phase en fonction de la pression de surface, les phases non inclinées se trouvent à haute pression (CS, S et LS), les phases inclinées vers leur second plus proche voisin ($L_2^{'}$, Ov) aux moyennes pressions et les phases inclinées vers leur plus proche voisin (L, L_{2h} et L_{2d}) aux basses pressions.
Suivant l'axe des températures, on retrouve à basse température les phases cristallisées selon deux directions (CS et $L_2^{''}$), à moyenne température les phases (S, $L_2^{'}$ et L_{2h}), cristallisées selon une seule direction et à haute température les phases (LS, Ov et L_{2d}) sont hexatiques possèdant un ordre positionnel à courte portée selon un arrangement compact hexagonal.
Grâce aux expériences de diffraction des rayons x, de nouvelles phases ont pu être découvertes au sein même de ce diagramme comme par exemple, l'existence d'une phase intermédiaire entre les phases L_{2d} et $L_2^{'}$[35] et deux types de phases différentes dans les phases condensées[36] : une phase rotateur où les molécules sont libres de rotation autour de leur axe et une phase non rotateur. L'aspect définitif de ce diagramme reste donc encore sujet à de nombreuses discussions.

1.2.4 Le plateau de l'isotherme et l'influence de la température

En fonction de la température de mesure, certaines phases caractéristiques de l'isotherme représentée sur la figure 1.3 ne sont plus observées. En effet, la température bidimensionnelle est

la même qu'à trois dimensions, elle est caractérisée par une température critique T_c analogue à la température du point critique en volume. Pour certains acides gras comme l'acide myristique[37] ou des molécules comme $C_{10}F_{21}CH_2COOH$ étudiées par Goldmann *et al*,[38] le plateau caractéristique de leur isotherme connait une élévation de sa pression lorsque la température augmente. Cette élévation est accompagnée par une diminution de la largeur du plateau jusqu'à sa disparition totale lorsque la température de mesure devient supérieure à celle du point critique (figure 1.5a). Par ailleurs, ces auteurs ont montré par des mesures de diffraction de rayons x que bien que ce plateau ne soit pas parfaitement plat, il est la signature d'une transition du 1er ordre représentant la coexistence de deux phases «fluide» et «Liquide Condensé». En effet, ils ont observé la présence d'un pic de corrélation dont la position ne varie pas alors que l'amplitude diminue lorsque le film est comprimé sur le plateau caractéristique de l'isotherme (figure 1.5b). Nous verrons plus tard que ces observations ne sont pas obtenues dans le cas des monocouches de PS-b-PAA neutres.

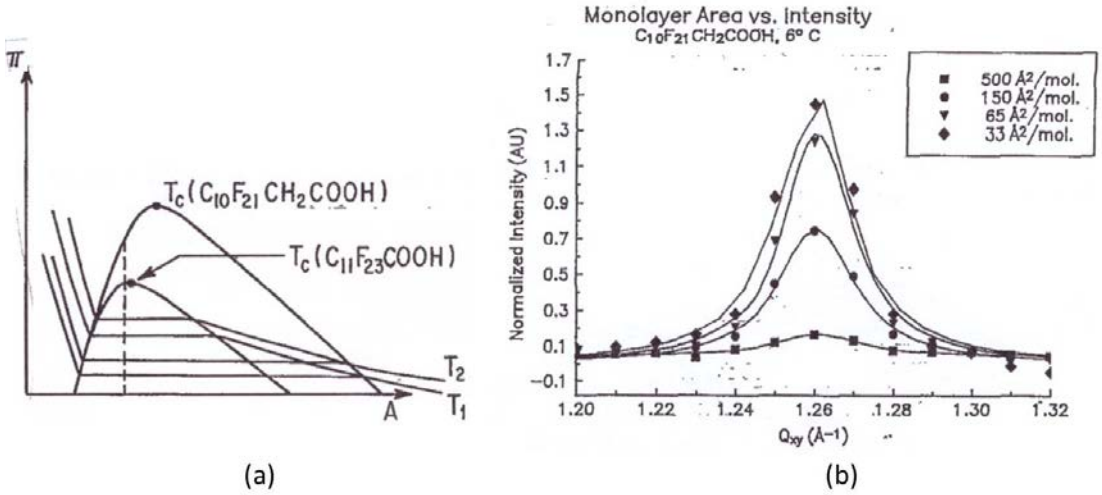


Figure 1.5: L'étude à l'interface air-eau de la monocouche $C_{10}F_{21}CH_2COOH$.[38] (a) Son diagramme de phase générique en fonction de la température. (b) Mesure structurales (en géométrie GIXD) montrant l'évolution de l'intensité du pic de corrélation dans le plan en fonction de l'aire moléculaire. Ces deux figures sont issues de la référence.[38]

1.3 Les monocouches de copolymères diblocs

L'étude développée dans ce manuscrit porte sur des amphiphiles particuliers : les copolymères diblocs (neutre-chargé). Ces macromolécules sont une classe particulière de polymère, elles forment des structures auto-assemblées largement explorées dans différents domaines : le domaine biomédical et biologique dans la vectorisation des médicaments et des molécules biologiques (enzymes, acides nucléiques, etc.), en génie des biomatériaux dans les biocapteurs et dans l'industrie alimentaire et l'agrochimie en tant qu'émulsifiants[39,40] ou dispersants,[41] etc.

Ces molécules se composent de deux fragments de polymères de natures chimiques différentes reliés entre eux par un point de jonction de type liaison covalente : un bloc hydrophobe neutre

qui joue le rôle d'ancre à l'interface air-eau et empêche la solubilisation de la molécule et un bloc hydrophile ionisable (polyélectrolyte) soluble dans l'eau.

Ces molécules ont des propriétés physicochimiques très intéressantes, elles jouent le rôle de macrotensioactifs "à géométrie variable". En effet, pour un même type de copolymère, nous pouvons non seulement ajuster le rapport des longueurs de chacune des parties neutre et chargée mais aussi le taux de charges de la partie polyéléctrolyte en variant certains paramètres tel que le pH ou la force ionique du milieu. De plus, leur caractère amphiphile leur confère la possibilité de former des monocouches de copolymères à l'interface air-eau et d'étudier leurs isothermes. Nous pouvons ainsi moduler leur densité à l'interface, chose difficile à une interface solide-liquide.

Dans cette partie, nous allons décrire de manière générale les différents modèles théoriques décrivant le comportement des polymères dans les cas neutre et chargé, en solution ou ancrés à une interface. On se limitera à la description des brosses planes.

1.3.1 Les polymères neutres

Les chaînes de polymères sont des macromolécules formées d'un nombre fini N d'unités chimiques semblables appelées les monomères, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Le nombre de monomères peut varier de quelques unités à plus d'un million et chaque monomère possède de nombreux degrés de liberté qui permettent aux chaînes de polymères, sous l'effet de l'agitation thermique, d'adopter un grand nombre de conformations complexes, évoluant constamment au cours du temps. Nous présentons ici quelques résultats marquants concernant la description des polymères neutres et leur comportement dans différents environnements.

1.3.1.1 Les polymères en solution

Pour décrire une chaîne de polymères neutre, nous nous basons sur le modèle le plus simple qui est celui d'une chaîne idéale (ou gaussienne) (figure 1.6). Ce modèle considère une chaîne composée de N +1 monomères, et a la taille d'un monomère. Chaque liaison est caractérisée par un vecteur r_j ($j = 1, ..., N$) avec la norme $|r_j| = l_K$, où l_K est la longueur de Kuhn.
En fonction de la nature chimique du polymère, cette longueur l_K est considérée comme une taille effective du monomère qui prend en compte les corrélations des liaisons chimiques. Plus la chaîne est rigide, plus l_K est grande, alors que pour une une chaîne flexible $l_K = a$. Nous supposons par la suite le cas de chaînes flexibles en remplaçant l_K par a. Chaque liaison peut tourner librement et indépendamment de ses voisines.
Ce modèle simpliste permet cependant une description relativement réaliste d'une chaîne de polymères, et permet de calculer assez facilement certaines propriétés dont la distance R entre ses deux extrémités (dite "distance bout-à-bout") :

$$R = a.N^{\nu} \tag{1.4}$$

où ν, est l'exposant de Flory,[42] qui tient compte des conditions thermodynamiques de la solvatation de la chaîne en fonction de la qualité du solvant. Il est à noter que la qualité du solvant dépend assez fortement de la température. Dans le cas d'une chaîne idéale, $\nu = \frac{1}{2}$ et donc $R = a.N^{\frac{1}{2}}$. Ce résultat est similaire lorsque les interactions attractives entre monomères compensent les répulsions stériques, on parle alors de conditions de **solvant** Θ. En **bon solvant,** $\nu = \frac{3}{5}$, les interactions solvant-monomère sont plus favorables que les interactions entre monomères et les répulsions stériques sont donc dominantes, $R = a.N^{\frac{3}{5}}$. Dans le cas d'un **mauvais solvan**t, $\nu = \frac{1}{3}$, les interaction entre monomères deviennent prédominantes et entraînent un effondrement de la chaîne de polymère, $R = a.N^{\frac{1}{3}}$.

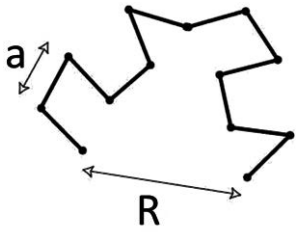


Figure 1.6: Modèle de chaîne idéale où N+1 monomères sont reliées librement par N liaisons de longueur a avec une distance R entre les deux extrémités de la chaîne

1.3.1.2 Les polymères ancrés à une interface

Les brosses de polymères neutres sont des assemblages de chaînes comportant chacune N monomères de longueur a, greffées à une surface par une de leur extrémité. Le greffage peut être réversible ou permanent (adsorption/greffage chimique).
Pour décrire le comportement des brosses neutres, De Gennes et Alexander[43,44] introduisent un modèle qui suggère que chaque chaîne est composée de blobs de taille D contenant chacun g_D monomères, avec $g_D = (\frac{D}{a})^{\frac{5}{3}}$. Les blobs sont assimilés à des sphères empilées de manière compacte qui remplissent le volume occupé par la brosse (figure 1.7). La conformation de la chaîne au sein du blob est semblable à celle d'une chaîne isolée.
Par ailleurs, le paramètre caractéristique d'une brosse de polymères est le taux de greffage de la brosse ou la densité des chaînes à la surface $\sigma = \frac{a^2}{D^2}$, qui est l'inverse de la surface moyenne disponible pour chaque chaîne, avec D représentant aussi la distance entre deux points d'ancrage des polymères. On estime alors l'épaisseur de la brosse par :

$$L = a.N.\sigma^{\frac{1}{3}} \tag{1.5}$$

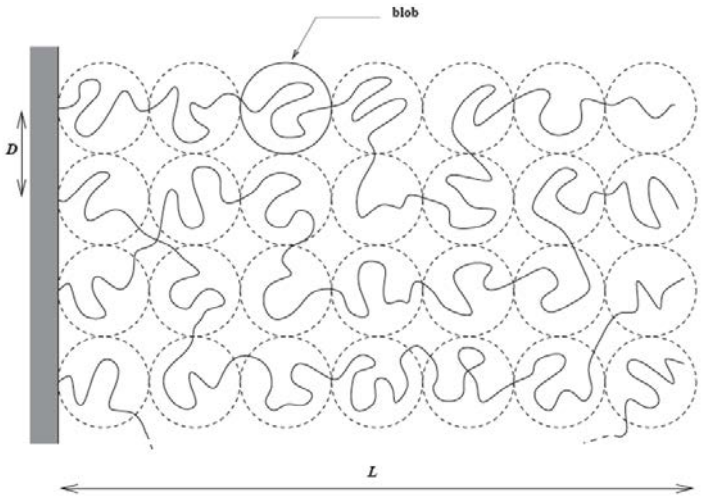


Figure 1.7: Représentation schématique d'une brosse de polymères neutres greffés sur une interface plane : Description d'Alexander et de De Gennes.

Lorsque σ est faible, les chaînes sont assez éloignées les unes des autres pour qu'elles n'interagissent pas entre elles. Les chaînes sont alors dans un régime dit champignon (figure 1.8a). Lorsque σ devient supérieure à une densité limite σ^*, les chaînes commencent à interagir entre elles et s'organisent en brosses en raison des forces de répulsion entre les monomères (figure 1.8b). La densité limite σ^* est égale à R^{-2}, avec R la distance bout-à-bout de la chaîne de polymère qui dépend de la qualité du solvant où elle se trouve.

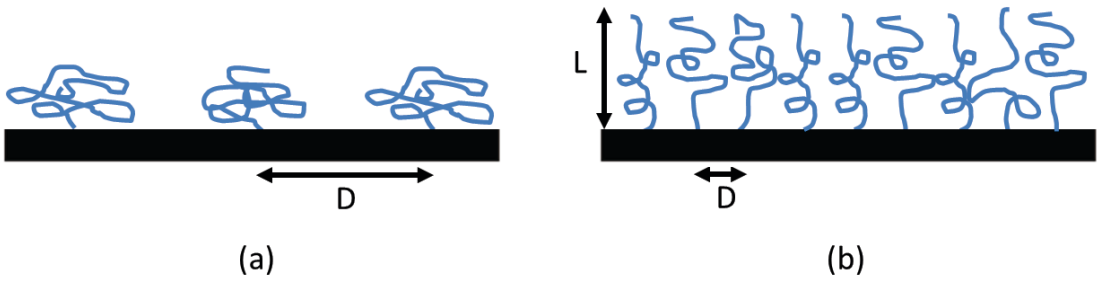


Figure 1.8: Représentation schématique de polymères neutres greffés sur une interface plane : (a) régime champignon et (b) régime brosse.

1.3.2 Les polymères chargés : Les polyélectrolytes

Les polyélectrolytes sont des macromolécules contenant une fraction non nulle de monomères chargés. Ces derniers portent des groupements ionisables qui se dissocient dans des solvants polaires et donnent lieu à des charges. Lorsque les charges sont négatives, on parle d'un polyanion, lorsqu'elles sont positives, on parle d'un polycation.

Les chaînes ionisées sont accompagnées d'un nombre de contre-ions au moins équivalent au nombre de charges qui sont présentes dans la solution et qui assurent la neutralité globale du système. La concentration aqueuse en ions peut être supérieure si du sel a été ajouté. Pour décrire

le comportement d'un polyélectrolyte, il faudrait tenir compte des interactions électrostatiques entre les charges portées par le polymère et les charges libres en solution, des interactions à courte portée entre monomères et également du solvant dans lequel ils se trouvent (caractère hydrophile ou hydrophobe). Ces interactions sont fortes (10 fois supérieures aux interactions de Van der Waals) et à longue portée ce qui confère à ce polymère des propriétés très spécifiques.

On distingue deux types de polyélectrolyte :

- Les polyélectrolytes forts ou "gelés" : Ils sont composés de monomères portant un groupe acide fort ou base forte dont le taux de charges est fixe, indépendant de la composition du milieu.
- Les polyélectrolytes faibles ou "recuits" : Ils sont composés de groupements ionisables du type acide faible ou base faible dont le taux de charges est dépendant des paramètres physico-chimiques du milieu environnant tel que le pH et la force ionique.

1.3.2.1 Les polyélectrolytes en solution

Dans le cadre de ce travail nous allons décrire uniquement le comportement des polyélectrolytes hydrophiles. Pour cela nous allons commencer par rappeller la définition de quelques grandeurs physiques importantes :

– a : la taille d'un monomère (2.5 Å pour un enchaînement carboné)
– N : le nombre de monomères dans une chaîne
– b : la distance entre deux charges successives le long de la chaîne
– f : le taux de charge chimique ($0 < f \leq 1$)
– f_{eff} : le taux de charge effectif
– l_b : la longueur de Bjerrum
– λ_D : la longueur de Debye

On introduit **la longueur de Bjerrum** l_B qui correspond à la distance à laquelle l'énergie d'interaction éléctrostatique entre deux charges non écrantées est égale à l'énergie thermique (équation 1.6) :

$$l_b = \frac{e^2}{4\prod\varepsilon_r\varepsilon_0 k_B T} \tag{1.6}$$

Avec e la charge élémentaire, ε_r et ε_0 sont respectivement la constante diélectrique du milieu et du vide, k_B est la constante de Boltzmann et T est la température absolue. Pour l'eau à température ambiante (20 °C), la longueur de Bjerrum est $l_b = 7.12$ Å.

Pour des distances plus faibles que l_b, les interactions électrostatiques deviennent plus importantes que l'énergie thermique induisant une répulsion forte entre les charges adjacentes. Une partie des contre-ions se condense alors de sorte à abaisser la densité linéique de charge. La chaîne de polymère est considérée comme un bâton infiniment long[45] autour duquel il existe une surface équipotentielle où le potentiel électrostatique s'annule. Cette surface peut être approximée par un cylindre parallèle au bâton.

Ainsi **la théorie de Manning et Oosawa**[46,47] s'appuie sur un modèle à deux états : les contre-ions proches de la chaîne ont une énergie plus importante que leur entropie de mélange et ils sont donc condensés, tandis que les autres sont libres. Les ions condensés neutralisent partiellement les sites chargés et conduisent à une renormalisation de la charge du polyélectrolyte, de sorte que la distance entre deux charges élémentaires voisines de la chaînes soit au moins égale à l_b (voir figure **1.9**).

Le taux de charge effectif f_{eff} de la chaîne prend en compte le phénomène de condensation des charges, il vaut $f_{eff} = (\frac{b}{l_b})f$ pour un ion monovalent et il est au plus égal à $f_{Manning} = \frac{a}{l_b}$. Si $f < f_{Manning}$, la condensation des contre-ions n'intervient pas et donc $f_{eff} = f$, alors que si $f > f_{Manning}$, la condensation donne $f_{eff} = f_{Manning} = 0.35$ pour $a = 2.5$ Å dans le cas du poly(acide-acrylique) (PAA).

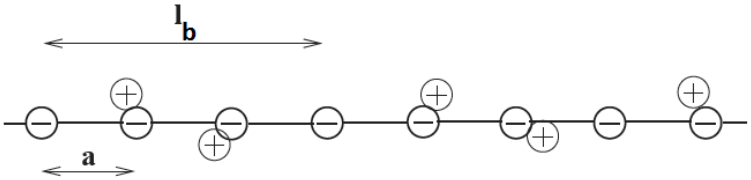


Figure 1.9: Distribution des contre-ions le long d'un polyanion totalement ionisé. La longueur de Bjerrum vaut ici trois fois la taille d'un maillon dans le cas du polyacide-acrylique (PAA)

Pour des distances supérieures à l_b les interactions électrostatiques sont plus faibles mais les contre-ions sont présents malgré tout sous l'effet de l'agitation thermique. Néanmoins, au-delà d'une certaine distance, ces interactions électrostatiques sont quasi-totalement écrantées et les contre-ions ont un mouvement brownien. Cette distance correspond à **la longueur de Debye et Hückel**[48–50] **:**

$$\lambda_D = (8\Pi.l_b.I)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.7}$$

où I (mol/L) est la force ionique du milieu qui tient compte des ions libres en solution et s'écrit :

$$I = \frac{1}{2}\sum_i C_i.z_i^2 \tag{1.8}$$

Avec C_i la concentration de l'ion i et z_i est sa valence.

- Conformation de la chaîne dans le régime dilué[51] :

Dans le régime dilué, la concentration C_p en polymères dans la solution est très faible, les chaînes ne se recouvrent pas et adoptent une conformation de chaîne isolée. Lorsqu'on ajoute à la chaîne neutre $N\,.\,f_{eff}$ charges élémentaires réparties uniformément le long de la chaîne, l'interaction entre charges est fortement répulsive. Le polyélectrolyte serait donc un bâtonnet moléculaire. Or, une telle conformation n'est pas envisageable car son coût entropique est considérable et des

fluctuations locales sont permises. Si le taux de charge n'est pas trop élevé, on peut définir une distance ξ_e au-dessous de laquelle la chaîne n'est pas perturbée par la présence des charges et adopte la conformation qu'elle aurait si elle était neutre. C'est la notion de « blobs électrostatiques », introduite par De Gennes *et al*.[52]
Un blob électrostatique correspond à une petite chaîne constituée de monomères N_e de taille a, de charge globale $q_e = N_e.f_{eff}$ pour laquelle l'énergie de répulsion électrostatique est compensée par l'énergie d'agitation thermique k_BT . Par définition, la taille du blob électrostatique ξ_e s'écrit :

$$\xi_e \approx (N_e.f)^2.l_b \tag{1.9}$$

Au-delà de ξ_e, les blobs chargés se repoussent deux à deux et la chaîne est étirée sous l'effet des répulsions électrostatiques. Sa longueur L est donc l'enchaînement de N/Ne blobs (figure 1.9). On trouve ainsi la longueur totale de la chaîne L :

$$L = \frac{N}{N_e}.\xi_e = a.N.(\frac{l_b}{a})^{\frac{\nu\text{-}1}{\nu-2}}.f^{\frac{2\nu\text{-}2}{\nu-2}} \tag{1.10}$$

où ν est l'exposant de Flory,[42] qui tient compte des conditions thermodynamiques de la solvatation de la chaîne en fonction de la qualité du solvant. $\nu = \frac{1}{2}$ en solvant Θ, et $\nu = \frac{3}{5}$ en bon solvant. Pour ces deux types de solvant, on pourra retenir le résultat général suivant : $L \approx aN$.

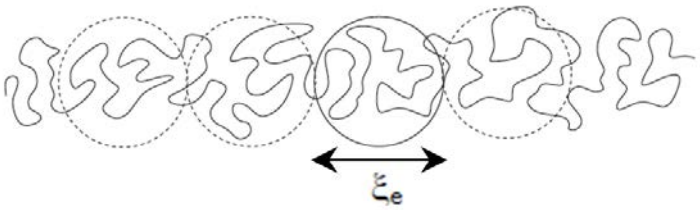


Figure 1.10: Conformation d'une chaîne de polyélectrolyte faiblement chargée en régime dilué. La chaîne est divisée en sous-unités qu'on appelle « blobs éléctrostatiques ». A une échelle inférieure à ξ_e, la chaîne se comporte comme si elle était neutre. A grande échelle, les répulsions électrostatiques dominent et les blobs s'alignent. Un polyélectrolyte en régime dilué a donc une conformation étirée avec une longueur totale : $L \approx aN$.

1.3.2.2 Les polyélectrolytes ancrés à une interface

- Brosses de polyélectrolytes en absence de sel :

Par analogie au modèle de De Gennes-Alexander[43] pour les brosses neutres, Pincus *et al*[53] sont parmi les premiers à proposer un modèle pour décrire le comportement des brosses de polyélectrolytes complétement chargées. Nous nous limitons à la description de brosses suffisamment denses et de grandes masses molaires (régime osmotique).
Ce régime se caractérise par une compétition entre l'élasticité de la chaîne qui tend à diminuer la taille de cette dernière et la pression osmotique des contres-ions qui tend à l'allonger. Ainsi les contre-ions sont confinés dans la brosse pour neutraliser les charges de la chaîne aux dépens

de leur pression osmotique. Les chaînes sont alors dans une conformation étirée (figure 1.11b).

L'étirement des chaînes est calculé en assimilant le nuage des contre-ions à un gaz parfait. L'épaisseur de la brosse L est décrite par l'équation suivante :

$$L = a.N.f_{eff}^{\frac{1}{2}} \tag{1.11}$$

Nous rappelons qu'il existe un autre régime dit de "Pincus" ou de "faible charge" qui concerne les chaînes de faible masse molaire (courtes) ou de faible densité de greffage, où l'épaisseur de la chaîne L est inférieure à la longueur de Debye λ_D. Le nuage des contre-ions n'est plus confiné au sein de la brosse, celle-ci n'est donc plus localement neutre. La brosse est vue par les contre-ions présents dans la solution comme une surface chargée (figure 1.11a).

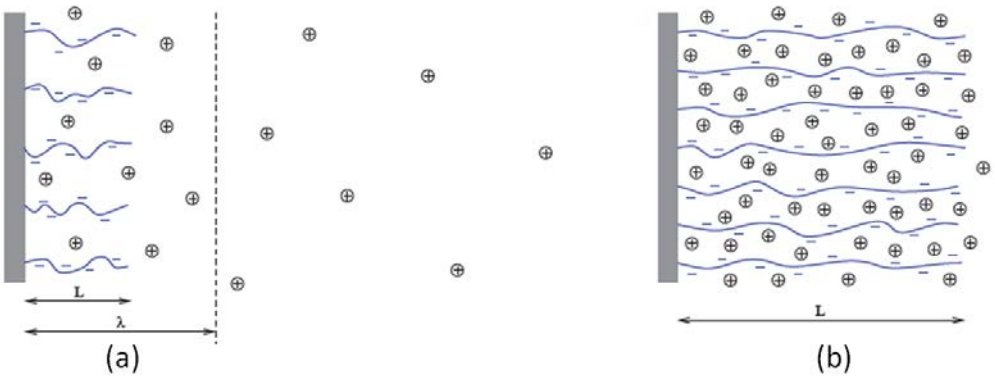


Figure 1.11: Représentation schématique des deux régimes pour une brosse plane de polyélectrolytes : (a) Régime de Pincus où la plupart des contre-ions sont en dehors de la brosse. (b) Régime osmotique où les contre-ions sont confinés dans la brosse.

- Brosses de polyélectrolytes en présence de sel :

Considérons une brosse osmotique dense et fortement chargée à laquelle nous avons ajouté des ions en salant la solution aqueuse. On note C_s la concentration en sel, que l'on supposera monovalent. On peut distinguer deux régimes en fonction de la valeur de C_s.[53]

Lorsque les ions ajoutés ne parviennent pas à franchir la barrière osmotique des contre-ions de la brosse, on parle de régime de faible concentration en sel. L'expression de la hauteur de la brosse reste donc identique à celle déterminée en l'absence de sel (voir équation 1.11).
En revanche, lorsque la concentration en sel est au moins de l'ordre de celle des contre-ions présents dans la brosse, la pression osmotique est réduite et les ions pénètrent dans la brosse. La hauteur de la brosse est donc diminuée, elle varie en fonction de la concentration en sel C_s :

$$L = N.C_s^{-\frac{1}{3}} \tag{1.12}$$

Chapitre 2

Les copolymères diblocs aux interfaces et l'effet du solvant de dépôt : Description du système utilisé

Le copolymère dibloc que nous avons étudié est composé de deux parties aux propriétés très différentes : une partie neutre poly(styrène) (PS) et une partie polyélectrolyte poly(acide-acrylique). La formule chimique des copolymères PS-b-PAA est donnée sur la figure 2.1. Ce copolymère n'a pas été synthétisé au laboratoire, il nous a été fourni par Polymer Source Inc, Canada. Les propriétés de ce type de copolymère vont dépendre de la taille respective de ses deux parties et du taux de charge de la partie polyélectrolyte.

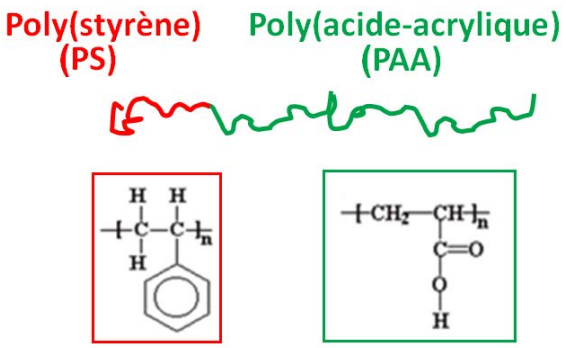


Figure 2.1: Copolymère dibloc poly(styrène)-b-poly(acide-acrylique).

Le copolymère utilisé comporte 33 unités de styrène deutéré dont la masse molaire est égale à 104 g/mol et 145 unités d'acide acrylique hydrogénée dont la masse molaire est égale à 72 g/mol, son indice de polydispersité Pi est égal à 1.12. La partie polyélectrolyte est donc trois fois plus grande que la partie neutre. Le bloc PS a été choisi deutéré pour permettre de réaliser des expériences de variation de contraste en réflectivité de neutrons.

Ce copolymère dibloc est amphiphile et peut former une monocouche de Langmuir à l'interface air-eau de la même manière que les tensioactifs classiques. En effet, le bloc PS jouera le rôle

d'ancre à l'interface et le bloc PAA sera plus au moins soluble dans l'eau. Ce dernier est un polyacide faible composé de plusieurs groupements carboxyliques (COOH) qui ont un pKa voisin de 4.7. A pH neutre ou basique, ces groupements COOH sont totalement dissociés et forment un polyanion. En milieu suffisamment acide (pH < pKa), ils captent les protons de la solution et se neutralisent.
Grâce à ce système nous pouvons contrôler et moduler finement le taux de charge des chaînes hydrophiles ainsi que les interactions électrostatiques entre elles en faisant varier le pH de la sous-phase (voir figure 2.2). Néanmoins, ces interactions électrostatiques entre chaînes de polyéléctrolytes ajoutent un degré de complexité supplémentaire à la compréhension de leur comportement au sein des monocouche à l'interface air-liquide par rapport aux copolymères diblocs neutres tel que le PS-b-POE, un copolymère proche pour lequel il existe une vaste littérature.

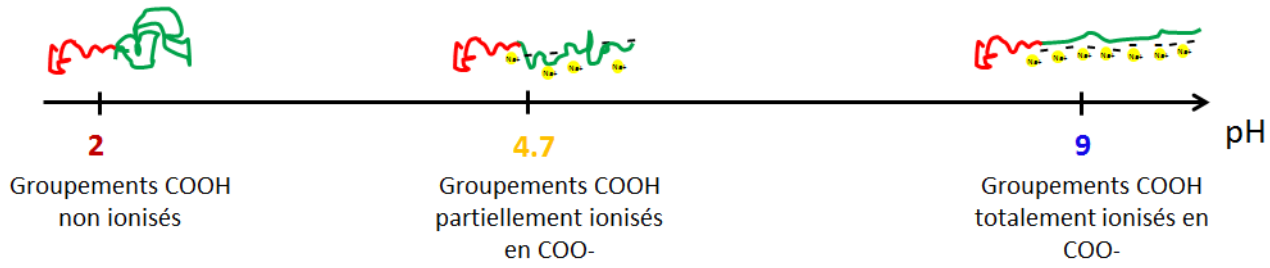


Figure 2.2: Représentation schématique de la conformation de la chaîne de PAA en fonction de son taux d'ionisation dépendant du pH.

Au cours des dernières décennies, la littérature traitant des copolymères amphiphiles diblocs neutre-b-polyélectrolyte en volume est très large. Dans cette partie, nous avons choisi de citer quelques travaux réalisés sur les copolymères PS-b-PAA en solution, que nous considérons nécessaires à la compréhension de notre système.

Propriétés des copolymères PS-b-PAA

Les copolymères PS-b-PAA ont fait l'objet de nombreuses études, ces derniers s'auto-assemblent en solution dans l'eau et forment différentes structures.[54] Nous pouvons citer le travail de Zhang et Eisenberg[19,55] qui ont mené une étude complète sur les différents auto-assemblages que forment les PS-b-PAA dans l'eau, en utilisant différentes longueurs de blocs de PS et de PAA. Ils ont montré par des mesures microscopiques que plus la proportion du bloc PAA diminue, plus la morphologie des agrégats évolue de sphères à cylindres, puis à vésicules. Les clichés de microscopie électronique à transmission (MET) correspondants sont présentés sur la figure 2.3.
Sur le même système, d'autres études ont démontré que lorsque la partie polyélectrolyte est fortement chargée et que la partie neutre est suffisamment courte, les polymères s'auto-assemblent préférentiellement en géométrie sphérique. Cette structure en micelles sphériques peut également

être contrôlée par l'ajout de sel. A forte teneur en sel, la structure en micelles sphériques évolue vers une structure en forme de tige.

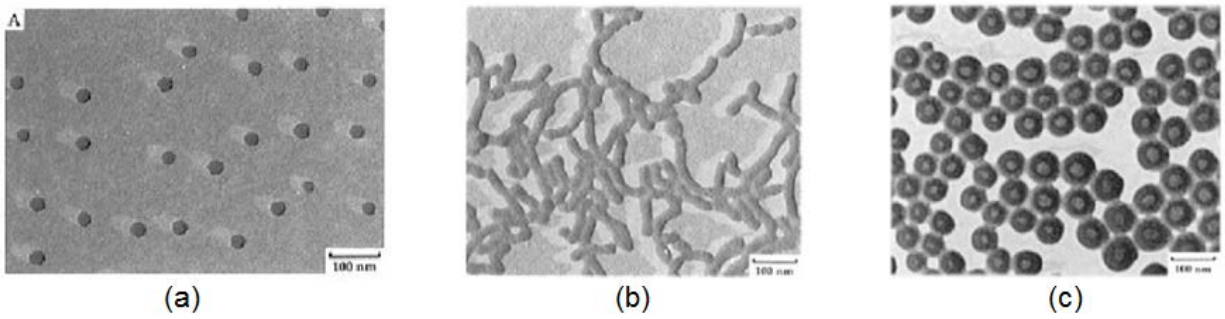


Figure 2.3: Auto-assemblage en volume des copolymères PS-b-PAA dans l'eau. Différentes morphologies sont observées par TEM en fonction du nombre d'unités de chaque bloc. (a) PS(500)-b-PAA(50), (b) PS(180)-b-PAA(15), (c) PS(410)-b-PAA(20). Ces images sont issues de la référence.[19]

Par ailleurs, il a été montré dans une étude récente[20] que la morphologie des copolymères diblocs PS-b-PAA dépend non seulement de la taille et des interactions entre les différents blocs mais également de la nature du solvant dans lequel les agrégats sont préparés.
En effet, il a été observé que les interactions du bloc PS avec le solvant influent sur sa teneur en solvant tandis que les interactions du bloc PAA avec le solvant influent sur la force de répulsion entre les chaînes PAA ainsi que sur le nombre d'agrégation. Les morphologies finales des agrégats formés reflètent l'équilibre entre ces différents interactions. Dans ces travaux,[20] pour estimer les forces d'interaction de chacun des blocs PS et PAA avec les différents solvants utilisés (DMF, THF, Dioxane, eau), les auteurs se sont basés sur les paramètres physicochimiques suivants : le paramètre de solubilité des chaînes de polymères, celui des différents solvants et la constante diélectrique de ces derniers. Lorsque la constante diélectrique du solvant est faible (par exemple pour le Dioxane), les interactions répulsives entre les chaînes PAA sont faibles et le nombre d'agrégation est donc plus grand. Lorsque la différence de paramètre de solubilité entre celui des chaînes de PS et celui du solvant est petite, la teneur en solvant du bloc PS est plus grande. Cette étude met également en évidence une propriété très importante du solvant dans lequel les copolymères sont préparés. Bien que les solvants organiques utilisés (DMF, Dioxane et THF) soient polaires et miscibles à l'eau, une partie importante de ces derniers reste piégée dans le cœur du PS des micelles. Cet effet est induit par la force d'interaction des molécules du solvant avec les chaînes de polystyrène. La figure 2.4 représente la teneur en solvants (DMF, THF, Dioxane) dans le bloc PS en fonction de la teneur en eau dans la solution.

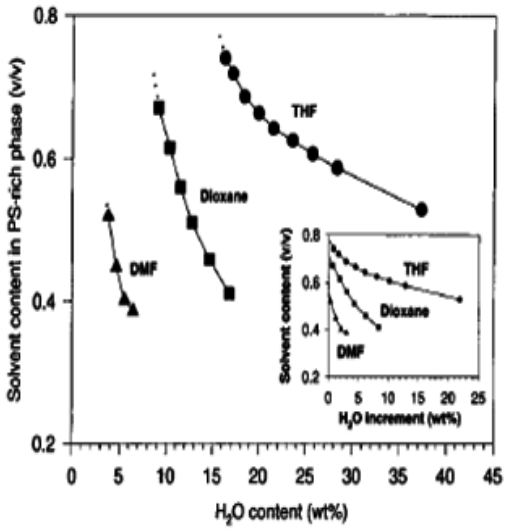


Figure 2.4: La teneur en solvant dans la phase riche en PS dans des auto-assemblages de PS-b-PAA en fonction de la teneur en eau dans la solution. Cette figure est issue de la référence.[20]

Des progrès significatifs ont été accomplis en termes de compréhension de l'auto-assemblage des copolymères diblocs amphiphiles (PS-b-PAA) en volume, en revanche l'auto-organisation de ces derniers à l'interface air-liquide et/ou air-solide suscite encore de nombreuses discussions.
Plusieurs équipes se sont intéressées à l'étude et la caractérisation de ces copolymères diblocs. Elles ont utilisé différentes techniques de mesures et fait varier différents paramètres physicochimiques. Ces paramètres peuvent être soit intrinsèques aux chaînes de copolymères (comme la taille des blocs PS et PAA), soit liés à la composition de la sous-phase (comme le pH ou la force ionique), ou soit en rapport avec la nature du solvant de dépôt utilisé pour fabriquer les monocouches à l'interface. Pour caractériser ce type de monocouches, les techniques utilisées à notre connaissance sont les isothermes de compression et la microscopie à angle de Brewster (BAM) pour l'interface air-liquide, la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique à transmission (STM) pour l'interface air-solide.

Currie *et al*[56] ont réalisé une étude thermodynamique sur les monocouches de PS-b-PAA en effectuant des mesures d'isothermes de pression en fonction du pH et de la force ionique de la sous-phase. Les tailles des blocs étudiées sont pratiquement similaires à celles que nous avons utilisées dans cette thèse PS(3600 g/mol)-b-PAA(12200 g/mol). Le dépôt à la surface est effectué à partir d'un mélange de deux solvants « 60% de Dioxane/ 40% Toluène ». Ces deux derniers sont tous les deux de bons solvants du bloc PS[20] tandis que seul le dioxane est un solvant polaire miscible à l'eau permettant de solubiliser le bloc PAA.
Dans cette étude, les monocouches de copolymères formées à l'interface air-liquide sont considérées comme homogènes et composées de chaînes de copolymères individuelles dont la conformation dépend uniquement de la taille du bloc PAA, de son taux d'ionisation et de la force ionique de la sous-phase.

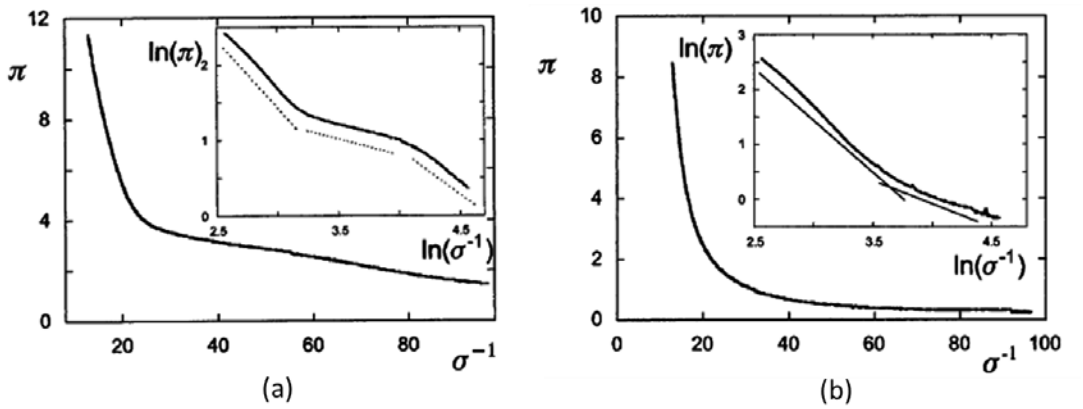


Figure 2.5: Isothermes de compression, issues de la référence,[56] d'une monocouche de copolymères de PS-b-PAA à l'interface air-eau : (a) chaînes PAA neutres (pH < pKa). (b) chaînes PAA chargées (pH > pKa).

A faible pH (pH < pKa), lorsque les chaînes PAA sont neutres, l'isotherme montre la présence d'un plateau à pression de surface constante interprété comme une transition du premier ordre, correspondant au passage d'un régime champignon où les chaînes de PAA sont collapsées à faible densité de surface vers un régime brosse où elles sont étirées à forte densité de surface (figure 2.5a).

Cette interprétation repose sur la similitude de l'isotherme des copolymères de PS-b-PAA dans le cas neutre avec celle des copolymères diblocs poly(styrène)-bloc-poly(oxyde-d'éthylène) (PS-b-POE). Bijsterbosch *et al*[57,58] ont en effet étudié ces derniers par des mesures structurales de réflectivité de neutrons (SNR) et des mesures thermodynamiques d'isothermes de compression effectuées sur une large gamme de longueurs de chaînes de PS-b-POE. Ils ont établi un modèle en identifiant trois régions différentes sur l'isotherme de compression de ces monocouches : (i) une première région à faible densité de surface où les chaînes de POE sont adsorbées près de l'interface sous la conformation de "champignons", (ii) un plateau à pression quasi-constante, assimilé à une transition du premier ordre durant laquelle la conformation des chaînes de POE évolue de la conformation "champignons" à celle de "brosses" étirées, (iii) une troisième région, à forte densité de surface, où toutes les chaînes de POE plongent complètement dans la sous-phase sous la conformation de brosses étirées. Soulignons que ce modèle repose sur l'hypothèse que les chaînes de copolymère sont individuelles et qu'elles forment des monocouches homogènes et stables à l'interface air-eau. Or, à notre connaissance, aucune preuve expérimentale de cette homogénéité des monocouches de PS-b-POE dans le plan n'a été jusqu'à présent établie.

A pH élevé (pH > pKa), lorsque les chaînes hydrophiles sont chargées, l'absence du plateau dans l'isotherme est considérée par Currie *et al*[56] comme liée à la présence d'une seule configuration "brosse" quelle que soit la pression de surface. Cette configuration "brosse" est induite par les fortes interactions électrostatiques entre les chaînes PAA adjacentes et par leur solvatation dans la sous-phase (figure 2.5b).

Cette interprétation est contestée par les travaux de Theodoly *et al*[21] qui ont réalisé sur des films de PS-b-PAA à pH = 11 et à l'interface air-eau des mesures structurales de diffusion de rayons

x en incidence rasante (GISAXS). Ces mesures, les premières de ce type à notre connaissance, ont révélé la présence d'un pic de corrélation qui se déplace vers les petits vecteurs de diffusion (Q_{xy}) lorsque la monocouche est comprimée, mettant en évidence une organisation spécifique du système à la surface de l'eau. Cette organisation est représentée par des hémi-micelles de copolymères de surface qui interagissent entre elles et qui sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface se dissocient pour former une couche homogène composée de brosses individuelles (figure 2.6). Néanmoins, cette étude n'est pas totalement représentative de l'organisation des copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau dans le cas général car les monocouches étudiées ont été formées à partir d'une solution de dépôt contenant déjà des micelles.

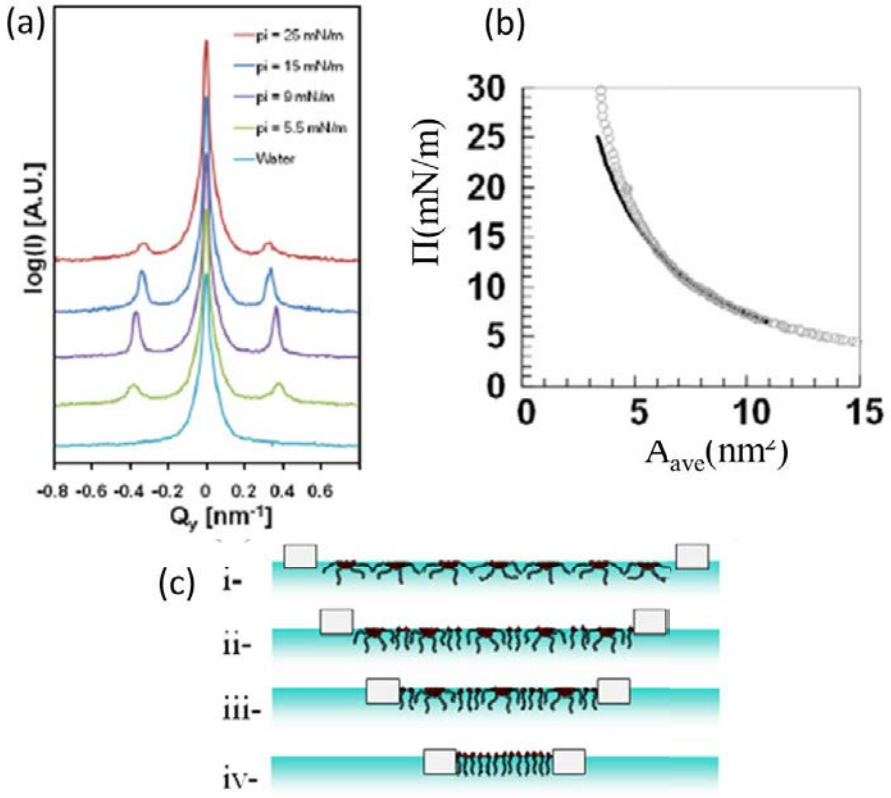


Figure 2.6: Etude réalisée par Theodoly *et al* sur une monocouche de copolymères PS-b-PAA en fonction de la pression de surface à l'interface air-eau et à pH = 11. (a) Spectres de GISAXS, (b) isotherme de compression (pression de surface en fonction de l'aire moléculaire) et (c) représentation schématique de l'auto-organisation des copolymères PS-b-PAA en fonction de la pression de surface à l'interface air-eau , établie par Theodoly *et al*. Les figures sont issues de la référence.[21]

En revanche, Wang *et al*[59] ont travaillé avec un solvant permettant de solubiliser parfaitement les deux blocs et d'avoir une solution de dépôt contenant uniquement des chaînes libres de PS-b-PAA. Ce solvant, le DMF (C_3H_7NO), est miscible à l'eau et peu volatil. Nous verrons plus tard que parallèlement à leurs travaux et pour les mêmes raisons nous avons abouti au même choix de solvant.

Ils ont étudié par des mesures d'isothermes et de microscopie à l'angle de Brewster à l'interface

air-eau le comportement des monocouches de PS-b-PAA à pH = 7 (cas chargé). Leurs images de microscopie, après l'étape du dépôt des copolymères à la surface de l'eau et avant la compression du film, montrent la formation de fortes inhomogénités indiquant la présence de grands domaines. Ils considèrent que ces derniers sont dû à un phénomène d'agrégation des chaînes de copolymères à la surface de l'eau, lié à la diffusion initiale du solvant de dépôt de l'interface vers le volume (sous-phase). Au final, le solvant est supposé être complètement dissout dans la sous-phase. Par ailleurs, ils observent que la morphologie finale de l'auto-assemblage des copolymères avant la compression du film dépend de la concentration en solvant de la solution de dépôt.
Lors de la compression du film, les isothermes obtenues sont caractérisées par un pseudo-plateau dont la largeur varie en fonction de la concentration en solvant. Ils interprétent également ce pseudo-plateau comme une transition de phase de premier ordre entre un régime "crêpes" (où les chaînes PAA sont collapsées) vers un régime "brosses" (où les chaînes PAA sont étirées).

Toutefois, ces observations sont surprenantes car si on considère que le solvant de dépôt est complètement dissout dans la sous-phase, la concentration de ce dernier ne peut donc pas avoir une influence sur la morphologie de l'auto-assemblage des chaînes de copolymères avant la compression du film. Afin d'expliquer cela, Wang *et al*[59] proposent alors un mécanisme (voir figure 2.7) basé sur la dynamique des chaînes des copolymères en présence du solvant au moment du dépôt et avant la solubilisation définitive de ce dernier dans la sous-phase. Par ailleurs, à pH = 7 les chaînes de PAA sont chargées, et en raison des répulsions électrostatiques entre les chaînes de PAA adjacentes, celles-ci ne peuvent pas être à faibles densité surfacique, collapsées à l'interface. Le pseudo-plateau observé sur l'isotherme ne peut donc pas être la signature d'une transition du premier ordre entre un régime "crêpe" et un régime "brosse".

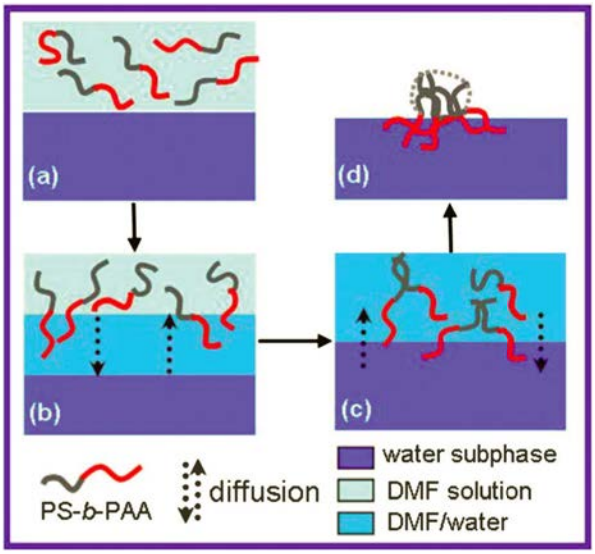


Figure 2.7: Mécanisme proposé par Wang *et al*[59] décrivant l'auto-assemblage des copolymères PS-b-PAA à la surface de l'eau en fonction de la diffusion du solvant du dépôt vers la sous-phase.

Par ailleurs, d'autres équipes ont tenté de déterminer l'organisation et la morphologie dans le plan des copolymères diblocs sur substrat solide.

Dans le cas des copolymères neutres, des mesures structurales par microscopie à force atomique (AFM) et par microscopie électronique à transmission (TEM) ont été éffectuées sur des monocouches de copolymères PS-b-POE et PS-b-PAA. Ces dernières ont été formées à l'interface air-liquide puis transférées sur substrat solide (pastilles de silicium) par la technique de Langmuir-Blodgett ou Langmuir- Schaefer. Ces films sont ensuite imagés à l'air libre. Les images de microscopie ainsi obtenues montrent la formation de structures de copolymères pouvant avoir des morphologies variées : micelles sphériques, bâtonnets, lamelles....etc.
Pour expliquer l'origine de la formation de tels agrégats de surface, Cox *et al*[60] évoquent la présence de phénomènes simultanés qui se produisent à l'interface air-liquide après l'étape de dépôt des copolymères : l'évaporation du solvant de dépôt et les différentes interactions qui peuvent avoir lieu entre les deux blocs hydrophobe et hydrophile, ou entre chacun de ces derniers avec l'eau et avec l'air.
Cheyne et Moffitt *et al*[61–63] décrivent quand à eux un autre mécanisme plus complexe basé sur un processus d'agrégation également lié à l'évaporation du solvant de dépôt. Le processus proposé se déroule en effet en deux étapes : (i) lors de l'évaporation du solvant de dépôt, les chaînes hydrophobes démouillent à la surface de l'eau, (ii) la morphologie des agrégats évolue ensuite avec l'adsorption des chaînes hydrophiles neutres à l'interface.

Dans le cas chargé à (pH = 7), Wang *et al*[59] ont également observé par microscopie AFM à l'air libre la formation de différentes formes d'auto-assemblages de chaînes de PS-b-PAA sur substrat solide. Ils expliquent ce résultat par le même mécanisme décrit précédement sur la figure 2.7.

Toutefois, ces observations, effectuées à l'air, ne nous donnent aucune certitude sur l'organisation réelle des chaînes de copolymères à l'interface air-liquide. En effet, ces auto-assemblages peuvent être préalablement formés dans la solution de dépôt ou résultants d'un effet de démouillage de la monocouche ayant lieu soit lors du transfert du film sur substrat solide soit lors du contact du film avec l'air.

Choix du solvant de dépôt

A l'issue de cette étude bibliographique nous remarquons que l'auto-organisation des copolymères diblocs au sein des monocouches à l'interface air-liquide et sur substrat solide suscite de nombreux désaccords. Il en est de même de l'interprétation des isothermes de compression, en particulier de celle de l'origine du plateau observé à faible pH. Par ailleurs, cette étude introduit le rôle du solvant de dépôt dans l'auto-assemblage initial des copolymères avant la compression du film à l'interface air-liquide. Ces débats nous ont conduit à essayer de déterminer précisément la structure de ces systèmes dans le cas chargé et non chargé. Cela sera l'objet du 6ième chapitre.

Avant l'étape de formation de nos monocouches de copolymères à l'interface air-liquide, nous avons tenté pendant plusieurs mois de trouver un solvant permettant de solubiliser les chaînes de PS-b-PAA et d'obtenir nos solutions de dépôt. En effet, la solubilisation de ce copolymère est une étape délicate, car il est constitué de deux blocs aux propriétés chimiques très différents.

La forte polarité des chaînes hydrophiles de PAA ne permet pas à ces dernières d'être solubles dans des solvants organiques tels que le chloroforme ou le toluène qui sont habituellement utilisés pour solubiliser le bloc hydrophobe de (PS). Dans la littérature, plusieurs équipes utilisent comme solvant de dépôt des mélanges de deux solvants (Dioxane+Toluène,[56] Dioxane+HCl,[64] THF+Toluène,[65] etc..). Cette solution n'est cependant pas optimale car il faut adapter le rapport de fraction des solvants dans le mélange en fonction des masses respectives des blocs. Après plusieurs essais de solvants uniques, nous avons observé que le Diméthylformamide (C_3H_7NO) est à la fois un bon solvant du PS et du PAA. Cependant il est miscible à l'eau et peu volatil. Notons que Wang *et al*[59] ont, parallèlement à notre démarche, opté pour le même choix de solvant.
Le solvant DMF que nous avons utilisé durant cette thèse est acheté chez Sigma Aldrich avec une pureté 99.9 % et utilisé tel quel sans distillation préalable.

Caractérisation des copolymères dans le DMF par DNPA

Afin de vérifier que les chaînes de copolymères PS-b-PAA sont parfaitement dissoutes dans ce solvant, nous avons réalisé une caractérisation structurale de la conformation des chaînes du copolymère par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA). La technique, les différents réglages et les traitements de données concernant cette expérience sont détaillés dans la partie expérimentale 5.2.4.

Étant donné que nous utilisons un copolymère dibloc dont la partie PS est deutérée ($\rho = 6.5\ 10^{-6}$ Å^{-2}) et dont la partie PAA est hydrogénée ($\rho = 1.7\ 10^{-6}$ Å^{-2}), nous avons pu mesurer la conformation de chacune des parties PS_D et PAA_H séparément, en solubilisant le copolymère une première fois dans le Diméthylformamide hydrogéné DMF_H ($\rho = 0.69\ 10^{-6}$ Å^{-2}) pour mesurer uniquement la partie PS et une deuxième fois dans le DMF_D ($\rho = 6.34\ 10^{-6}$ Å^{-2}) deutéré pour ne caractériser que la partie PAA. Les solutions mesurées ont une concentration en copolymères de $7.2\ 10^{-4}$ mol/L dans le DMF_H et de $6.6\ 10^{-4}$ mol/L dans le DMF_D. On notera que ces concentrations sont 10 fois plus élevées que celles des solutions de dépôt habituellement utilisées pour réaliser les monocouches de copolymères à l'interface air-liquide (10^{-4} mol/L). En effet, une très faible concentration en copolymères ne nous permet pas d'avoir, par des mesures de DNPA, des résultats significatifs.

Bien que le signal de la partie PAA ne soit pas parfaitement éteint dans le DMF_H car leur contraste neutronique respectif est différent, la mesure dans le DMF_H nous donnera tout de même un aperçu sur la conformation des chaînes de PS_D car $(\varrho_{PS_D} - \varrho_{DMF_H})^2/(\varrho_{PAA_H} - \varrho_{DMF_H})^2 \sim 40$. De la même manière, nous avons pu déterminer la conformation des chaînes de PAA_H dans le DMF_D car $(\varrho_{PS_D} - \varrho_{DMF_D})^2/(\varrho_{PAA_H} - \varrho_{DMF_D})^2 \sim 250$.

La figure 2.8 représente les spectres obtenus dans les deux contrastes (DMF_D et DMF_H).

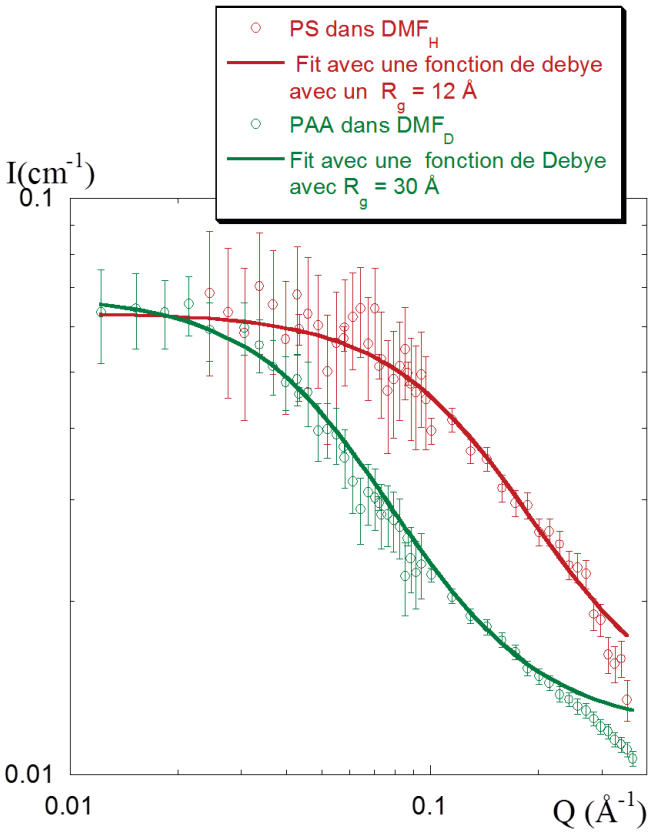


Figure 2.8: Spectres de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) des chaînes de copolymère PS-b-PAA mesurés respectivement dans le DMF$_D$ (courbe de cercles verts) et dans le DMF$_H$ (courbe de cercles rouge). Les lignes continues correspondent au modèle de facteur de forme de chaînes gaussiennes (voir détails dans le texte).

Pour les deux courbes on remarque la présence d'un plateau de Guinier à assez grands vecteurs de diffusion Q, à $Q \approx 0.03$ Å^{-1} pour la courbe correspondant à la mesure de la partie PAA$_H$ et à $Q \sim 0.09$ Å^{-1} pour la courbe correspondant à la mesure de la partie PS$_D$. Ce résultat montre que les objets en solution ont une taille limitée, cela nous permet donc de rejetter la formation d'agrégats de micelles de copolymères dans les solutions de dépôt en utilisant le DMF comme solvant. Ces courbes ont été ajustées par une fonction de de Debye qui correspond au facteur de forme d'une chaîne gaussienne, dont l'expression est la suivante :

$$I(Q)(cm^{-1}) = I_0.(\frac{2}{X^2}.(\exp(-X) + 1 - X)) \tag{2.1}$$

avec $X = (QR_G)^2$ où R_G est le rayon de giration de la chaîne gaussienne.

Le résulat de ces ajustements nous donne un rayon de giration $R_G = 12$ Å pour les chaînes de PS$_D$ et un $R_G = 30$ Å pour les chaînes de PAA$_H$. Ces valeurs sont très satisfaisantes car elles sont en parfait accord avec la masse des chaînes PS et PAA du copolymère dibloc utilisé (3500 g/mol pour la partie PS$_D$, soit 33 unités de répétition, et 10800 g/mol pour la partie PAA$_H$, soit 145 unités de répétition), d'après le fabricant (Polymer Source).
En effet, lorsqu'on calcule le R_G théorique de chacun des blocs PS et PAA, en considérant le DMF comme un solvant proche d'un "solvant Θ" pour les chaînes PAA et comme un "bon solvant"

pour les chaînes PS,[66,67] on obtient un $R_G(\text{PAA}) = a.N^{\frac{1}{2}} \sim 30$ Å et un $R_G(\text{PS}) = a.N^{\frac{3}{5}} \sim 11$ Å, avec N le nombre d'unités de répétition et a sa longueur ($a_{PAA} = 2.5$ Å et $a_{PS} = 1.43$ Å).

L'utilisation de la fonction de Debye n'est a priori pas correcte pour la modélisation de chaînes en bon solvant, néanmoins elle reste une très bonne approximation pour estimer le rayon de giration de chaînes de très petite masse comme c'est le cas pour le bloc PS.

Chapitre 3

Nanostructures métalliques par radiolyse de surface et / ou photo-réduction

Après avoir présenté les caractéristiques et les propriétés d'auto-assemblage des copolymères diblocs au sein des films de Langmuir à l'interface air-eau, j'exposerai dans cette partie les techniques que nous avons utilisées pour former les nanostructures organométalliques de taille et de morphologie contrôlées. Je citerai également quelques travaux réalisés dans cette thématique.

Pour former ces nanomatériaux, il existe différentes voies de synthèse :

- La réduction chimique par l'addition d'un agent réducteur dans le milieu tel que le borohydrate de sodium $NaBH_4$[68] ou par l'utilisation de gaz à caractère réducteur tels que le dihydrogène H_2[69,70] ou le monoxyde de carbone CO.[13] Cette méthode est la technique la plus utilisée jusqu'à présent.

- La méthode électrochimique dans laquelle on impose un potentiel réducteur[71] permettant la réduction du sel métallique.

- La méthode sonochimique dans laquelle la réduction est réalisée par l'application d'ultrasons.[72]

- La photochimie, dans laquelle l'exposition à des photons UV-visibles permet la création de radicaux réducteurs.[73]

- La réduction de sels métalliques par apport d'énergie soit sous forme thermique,[8] soit par rayonnement (radiolyse)...[9]

Parmi toutes les méthodes de synthèse de nanoparticules citées précédemment, nous avons choisi d'utiliser la synthèse radiolytique et la photochimie.

La radiolyse est une technique qui permet, à température ambiante et à pression atmosphérique, de réduire les ions métalliques dans une solution aqueuse en atomes métalliques. Ces derniers coalescent entre eux pour donner naissance à des agrégats métalliques stables dont la taille est bien déterminée et dont les propriétés sont intermédiaires entre celles de l'atome et celles du métal massif. Cette technique peut être appliquée à tout type de nanoparticules métalliques : nobles, non nobles et alliages.[74] De plus, elle possède de nombreux avantages qui seront discutés

par la suite.
Nous avons également eu recours à la photochimie comme mode alternatif à la radiolyse. La photochimie correspond à la réduction des ions métalliques suite à un éclairement de la solution dans le domaine du visible ou des UV.[73]

L'utilisation de phases organiques auto-assemblées comme "moule" a permis la formation de nano-objets métalliques de morphologies variées : nano-bâtonnets, nanofils, sphères, nanoplaques, etc. Ces moules peuvent être formés par différents types de molécules : surfactants, polymères, membranes, etc. Nous présenterons dans cette partie les moules organiques à base de tensioactifs classiques et à base de polymères.

Tensioactifs classiques (savons) :

La radiolyse des ions argent présents dans une solution aqueuse contenant des micelles sphériques d'acides gras a permis à Rémita,[16] puis à Attia *et al*[15] de former des colloïdes métalliques creux avec une structure cœur/coquille appellée nanocoque (voir figure 3.1b). Ces nanocoques métalliques résultent de la réduction des ions argent absorbés sur les têtes polaires des micelles en atomes métalliques et de leur agrégation. Néanmoins, il a été montré que la morphologie de ces nanocoques est instable. En effet, la structure micellaire, jouant le rôle du moule organique, est très sensible aux différents paramètres physicochimiques tels que le pH de la solution ou le rapport des concentrations surfactants/contre-ions et peut évoluer pendant l'étape d'irradiation.

Pour obtenir des nanoplaques métalliques, notre équipe à l'INSP a développé la technique de la radiolyse de surface en incidence rasante (voir figure 3.1a). Nous irradions par des rayons x une monocouche de Langmuir de surfactants d'acide béhénique déposée sur une solution aqueuse contenant du sel d'argent.[17,75] Cela a permis de former avec succès une interface organo-métallique composée d'une couche métallique homogène d'argent ancrée sous un moule organique. L'épaisseur de la couche métallique est déterminée par la profondeur de pénétration des rayons x contrôlée *via* l'angle d'incidence du faisceau. Le résultat remarquable de cette étude est la formation de plaques métalliques de dimensions micrométriques et d'épaisseur nanométrique.
La technique de la photochimie a été également utilisée par notre équipe, durant les travaux de thèse de R.Farha,[18] pour former des couches de platine ancrées sous des monocouches organiques de DODA (dimethyldioctadecylammonium bromide).

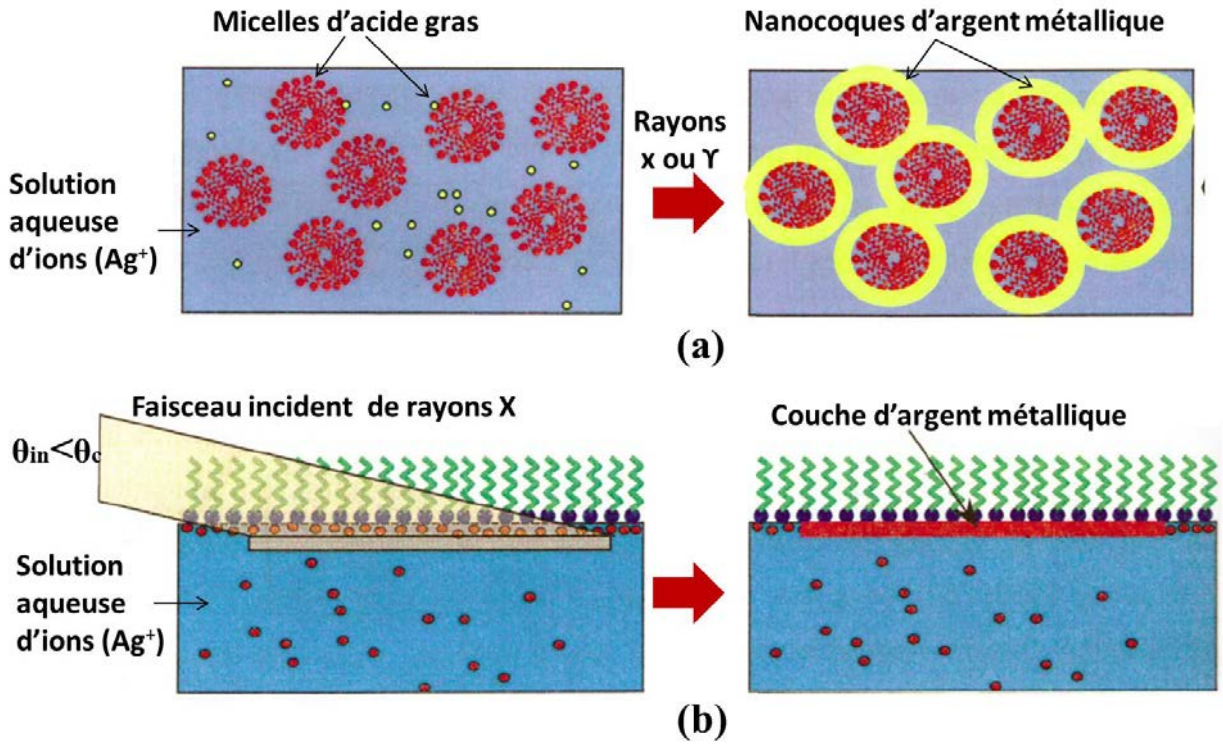


Figure 3.1: Principe de la synthèse radiolytique : (a) Des nanocoques d'argent à la surface de micelles présents en solution.[15] (b) Des nanoplaques d'argent ancrées sous un film de Langmuir.[17,18]

Contrairement à la synthèse par radiolyse, la littérature traitant de l'obtention de nanostructures métalliques par voie chimique est très large. Nous citons quelques exemples de travaux portant sur des nano-objets de forme originale.

Liesieck *et al*[76] ont obtenu des nano-bâtonnets métalliques en utilisant comme moule organique des micelles allongées dites "rod-like". Ces nano-bâtonnets ont été synthétisés par voie chimique en utilisant des ions métalliques en présence de l'Hydrazine comme agent réducteur.
Par électrochimie, des solides mésoporeux ont été employés par Molares *et al*[77] comme matrices dures pour la synthèse de nanofils métalliques. Cependant, il s'est avéré que l'extraction de ces derniers des matrices est quasi-impossible car cela nécessite l'utilisation de méthodes très corrosives entraînant l'altération des nanofils formés.

Les polymères :

Récemment les polymères ont fait leur apparition comme moule organique pour former des nano-objets de forme plus élaborée. Ces macromolécules ont plusieurs avantages par rapport aux tensioactifs classiques (acide gras). Leur structure dépend de divers paramètres physico-chimiques, tels que la longueur des blocs du copolymère, le pH ou la force ionique de la sous-phase. Grâce à ces systèmes, nous pouvons faire varier la densité de charge des ions métalliques et leur répartition au voisinage de l'interface organique. Ainsi on peut former des auto-assemblages robustes, reproductibles et de morphologies très variées.

En solution aqueuse, il a été montré que les copolymères peuvent s'auto-assembler sous forme de micelles sphériques gelées ("oursins") de rayon ajustable par la taille des blocs du copolymère.[19,55] Ces systèmes sont actuellement utilisés, par l'équipe Langmuir à l'INSP et par l'équipe PPMD à l'ESPCI, comme moule organique. Ainsi, ils ont formé des structures en étoiles décorées de colloïdes d'argent (voir figure 3.2). A l'inverse des micelles de surfactants utilisées par Attia *et al*,[15] ils ont montré que la structure de ces systèmes reste stable, n'évoluant pas avant et pendant l'étape de métallisation.
Les travaux de Gröhn *et al*[78] illustrent aussi le potentiel des polymères dans la formation de nano-objets métalliques de formes originales. L'utilisation des dendrimères a conduit à la création de structures colloïdales hybrides originales (dentrites métalliques).

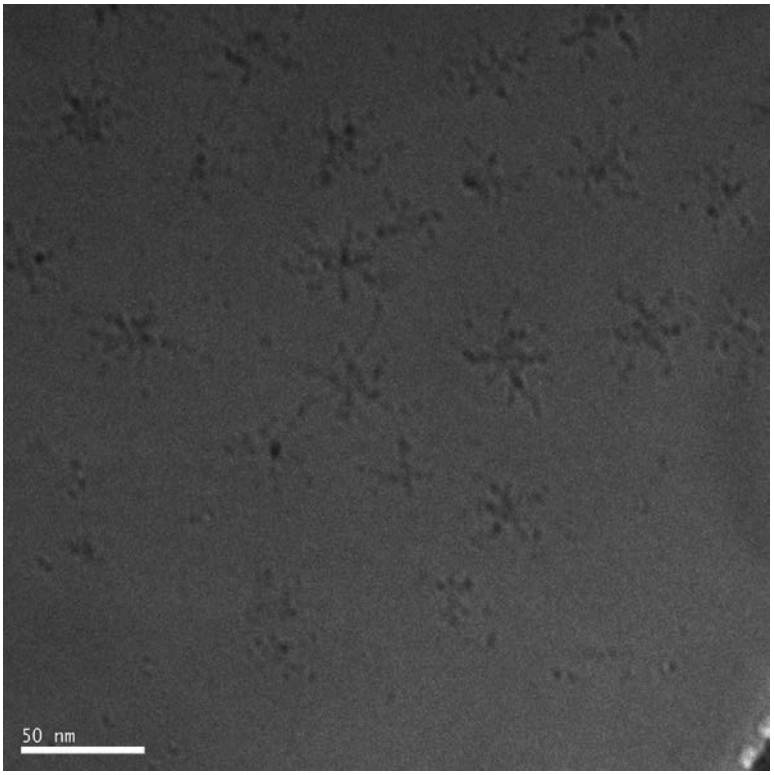


Figure 3.2: Cliché de cryo-microscopie électronique (Cryo-TEM) de micelles de copolymères di-blocs PS-b-PAA décorées par des colloïdes d'argent formés en volume.

Pour obtenir des nanostructures de forme encore plus originale, nous avons utilisé dans ces travaux de thèse des moules organiques de PS-b-PAA. Ces copolymères sont déposés à l'interface air-eau sur une solution aqueuse contenant des ions métalliques qui seront réduits au voisinage des chaînes hydrophiles chargées par radiolyse ou par photochimie.

3.1 Principe de la radiolyse

La radiolyse correspond à une transformation chimique induite par un rayonnement ionisant tel que les rayons γ ou les rayons x . Ce rayonnement ionisant de forte énergie va induire l'excitation

et l'ionisation des molécules les plus abondantes du milieu pénétré, c'est à dire le plus souvent celles du solvant. Les électrons arrachés à ces molécules vont ensuite perdre leur énergie cinétique en excitant et en ionisant d'autres molécules du solvant. Ainsi ils se thermalisent puis se solvatent (e^-_{aq}).
Les cations primaires formés par l'ionisation subissent des réactions ion-molécule et donnent naissance à des radicaux R°. Ces radicaux vont ensuite diffuser dans le milieu réactionnel et réagir, selon les lois de la cinétique homogène, avec les solutés présents dans le solvant.
Plus la concentration en solutés est importante, plus les radicaux formés par la radiolyse sont captés rapidement pour former des produits. La formation de ces derniers se fait au détriment de la recombinaison des radicaux entre eux.[79]

L'utilisation de cette voie radiolytique présente des avantages majeurs par rapport aux autres procédés chimiques ou électrochimiques traditionnellement utilisées :
- En faisant varier le débit de dose d'irradiation du milieu, cette technique permet de contrôler la vitesse de réduction et ainsi la taille et la composition finale des agrégats obtenus.
- Ce procédé ne nécessite pas l'addition d'un réducteur chimique dans le solvant car les espèces réductrices sont issus de la radiolyse du solvant.
- Le rayonnement ionisant exerce des effets identiques en tout point du milieu pénétré, cela induit une distribution homogène des agents réducteurs dans le milieu et engendre donc la formation de nanostructures métalliques monodisperses de morphologies bien définies.

Lorsque le solvant est l'eau, la radiolyse permet de former de façon homogène des espèces radicalaires et moléculaires que nous résumons dans l'équation suivante :

$$H_2O \rightsquigarrow e^-_{aq},\ HO^\circ,\ H^\circ,\ H_2O^\circ,\ H_2O_2,\ H_2,\ H_3O^+,\ OH^- \tag{3.1}$$

Il est important de rappeller que quels que soient le régime et la source du rayonnement (continu ou impulsionnel), l'irradiation est caractérisée par plusieurs grandeurs :
- La dose : elle représente la quantité d'énergie totale absorbée par l'échantillon. Elle s'exprime en gray (Gy) ou en joules par kilogramme ($J.kg^{-1}$), avec 1 Gy = 1 $J.kg^{-1}$.
- Le débit de dose : il s'agit de l'intensité avec laquelle l'échantillon est irradié, il est donné en gray par unité de temps en ($Gy.s^{-1}$) .
- Le transfert d'énergie linéique (TEL) : il est défini comme la perte d'énergie que subit la particule par unité de longueur. Cette perte d'énergie n'est pas uniforme, elle augmente proportionnellement au ralentissement de la particule. Le TEL dépend de la densité du milieu, du type de rayonnement (rayons x ou γ) ainsi que de l'énergie cinétique initiale de la particule. Il s'exprime en $keV.\mu m^{-1}$. Dans cette thèse, nous avons utilisé uniquement des rayons x dont l'énergie est comprise entre 8 et 10 keV. Le Tel est de l'ordre de 4 $keV.\mu m^{-1}$.
- Le rendement radiolytique G(X) : Il est défini comme le nombre de molécules formées ou disparues pour une dose d'énergie absorbée dans le milieu étudié. Il s'exprime en $mol.J^{-1}$. Ce paramètre dépend du TEL, du pH, de la température et de la concentration en solutés du milieu étudié. Plus le TEL augmente, plus le rendement des espèces radicalaires e^-_{aq}, HO°, H° diminue

au détriment de la formation des produits moléculaires H_2O_2, H_2... Pour un pH compris entre 3 et 11, le rendement radiolytique des différentes espèces formées est quasi-constant.[80]

Lorsque le soluté est un sel métallique dissout dans le solvant à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-3} mol.L^{-1}, les molécules du solvant sont largement majoritaires par rapport aux molécules du soluté. Les effets de la radiolyse s'exerceront donc principalement sur les molécules du solvant.

Les cations métalliques M^{x+} vont être réduits jusqu'à la valence zéro par effet indirect grâce aux espèces réductrices issues de la radiolyse de l'eau et produites de manière homogène dans le milieu irradié. L'effet indirect regroupe une succession de réactions incluant la dismutation de valences intermédiaires. Le mécanisme de ces réactions a été particulièrement étudié en radiolyse pulsée, dans le cas de nombreux ions métalliques, libres ou complexés.[9,15,74]

Les espèces réductrices principales issues de la radiolyse de l'eau sont l'électron solvaté (e^-_{aq}) et le radical H° . Elles ont un potentiel d'oxydo-réduction (rédox) très négatif, respectivement $E^\circ(H_2O/e^-_{aq}) = -2.87$ V/ENH et $E^\circ(H^+/H^\circ) = -2.3$ V/ENH . Ces dernières réagissent avec les cations métalliques M^{x+} selon ces deux équations :

$$M^{(x)+} + H^\circ \longrightarrow M^{(\text{x-1})+} + H^+ \tag{3.2}$$

$$M^{(x)+} + e^-_{aq} \longrightarrow M^{(\text{x-1})+} \tag{3.3}$$

Des travaux montrent que l'ajout d'un alcool $RHOH$, comme de l'isopropanol par exemple, dans la solution irradiée peut augmenter le rendement radiolytique des ions métalliques G(M^{x+}). En effet, les molécules d'alcool vont transformer les radicaux oxydants HO°en radicaux réducteurs $R^\circ HO$ qui vont réagir quantitativement avec les ions métalliques. Dans cette thèse, nous avons fait le choix de ne pas ajouter d'alcool dans la sous-phase. En effet, des mesures de microscopie BAM réalisées sur une monocouche de tensioactifs déposée sur une sous-phase aqueuse ionique contenant de l'isopropanol ont montré qu'une partie de ce dernier s'adsorbe à la surface de l'eau provoquant ainsi une modification de la structure du moule organique.

Les atomes réduits M° sont thermodynamiquement instables, ils peuvent soit dimériser pour former un cluster soit s'associer avec d'autres ions métalliques présents en excès et subir plus tard une réduction. Ce phénomène est appelé coalescence. La structure et la taille finale d'agrégats résultent de la compétition entre le processus d'agrégation et la réaction de réoxydation par le solvant.

Pour former des nanoparticules métalliques, nous avons utilisé comme soluté le sel de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) dissout à des concentrations de l'ordre de 10^{-4} mol.L^{-1} dans l'eau à différents pHs. L'ion argent est un ion monovalent, son potentiel rédox est de $E^\circ(Ag^+/Ag^\circ) = -1.8$ V/ENH. On notera que la réduction des ions argent a été étudiée intensivement par radiolyse continue ou pulsée à partir de différentes sources de rayonnement ionisant[15].[9]

Le choix de travailler avec un métal noble tel que l'argent est motivé par le fait que l'ion argent, comme précurseur métallique, possède un seul degré d'oxydation +1. Cela va permet de restreindre la réduction à une seule étape et donc de mieux contrôler le mécanisme de réduction radiolytique. Ceci est aussi vrai dans la synthèse par la photochimie.

3.2 Principe de la photochimie

La photochimie est l'étude des modifications chimiques ayant lieu dans la matière suite à l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'onde appartiennent aux domaines visible et UV. L'absorption par une molécule d'une telle radiation électromagnétique (dont la longueur d'onde correspond à une transition électronique) engendre la création d'un état électroniquement excité M^*.[73]

$$M + h\nu \longrightarrow M^* \tag{3.4}$$

- M : molécule dans l'état fondamental

- M^* : molécule dans un état électroniquement excité

- $h\nu$: photon d'énergie E absorbé par la molécule M

- ν : fréquence de la radiation (s^{-1})

Un tel état excité M^* peut conduire, *via* différentes réactions photochimiques, à des produits réactionnels similaires à ceux obtenus par la radiolyse, permettant la réduction des ions métalliques présents dans une solution aqueuse et la formation des agrégats métalliques.

Cette méthode est relativement simple d'utilisation, mais présente deux inconvénients majeurs dans la formation de nanostructures métalliques. En effet, la réduction des sels métalliques ne s'effectue pas uniformément dans l'ensemble du milieu illuminé. Le front de progression des espèces réductrices se déplace progressivement, entraînant parfois une polydispersité des nanoparticules métalliques formées. Par ailleurs, à cause du phénomène de recombinaison rapide des paires électron-trou créées par l'adsorption des photons, 80 % de la lumière qui arrive sur l'échantillon ne conduit pas à la formation d'atomes métalliques.

Les techniques expérimentales

Dans cette partie nous présentons les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude. Dans un premier temps, nous décrivons le protocole expérimental et le matériel utilisé pour former les monocouches à l'interface air-eau et à l'interface liquide-solide. Nous détaillons également le mode opératoire pour la silanisation des substrats de silicium qui vont servir comme supports solides pour nos monocouches de copolymères. Nous évoquons ensuite la technique et le principe de fonctionnement de la microscopie à force atomique (AFM) qui nous a été utile pour caractériser la topographie des monocouches de copolymères à l'interface solide-liquide. Nous profitons de cette occasion pour présenter quelques images d'AFM typiques obtenues à l'interface air-solide.

La fin de cette partie sera consacrée à la description des techniques expérimentales qui nous ont permis d'effectuer une caractérisation microstructurale de notre système : La diffusion des neutrons pour la caractérisation des solutions de dépôt, la réflectivité de neutrons avec variation de contraste pour sonder la structure perpendiculaire au plan de l'interface de chacun des blocs de copolymère constituant la monocouche, et les mesures de diffraction de surface des rayons x en incidence rasante (GIXD) et de diffusion aux petits angles des rayons x en incidence rasante (GISAXS) pour étudier l'organisation du système dans le plan de l'interface.

Chapitre 4

Méthode de réalisation des monocouches de Langmuir

4.1 Film de Langmuir

4.1.1 Cuve de Langmuir

Pour former des monocouches de copolymères à l'interface air-eau, pour enregistrer leurs isothermes (la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire) et pour réaliser les différentes expériences présentées dans ce manuscrit, nous avons utilisé trois cuves de Langmuir spécifiques à chaque type d'expérience. Deux d'entre elles sont des cuves commerciales de marque Riegler&Kirstein, l'une est utilisée au Laboratoire pour la réalisation des isothermes et l'autre est dédiée aux mesures de réflectivité de neutrons effectuées sur le spectromètre EROS (réacteur Orphée, LLB). La troisième est une cuve conçue et réalisée par notre équipe qui permet de tenir compte des contraintes particulières liées aux expériences de diffusion de rayons x.

Toutes ces cuves de Langmuir disposent d'un système à une ou deux barrières mobiles situées à la surface du liquide contenu dans la cuve (appelé sous-phase) permettant de délimiter une partie variable de cette surface sans déplacer le liquide en volume. Ainsi nous pouvons moduler la densité surfacique des molécules présentes entre ces barrières en variant l'aire qui leur est disponible par la compression ou l'expansion de la couche à l'interface. La position et la vitesse de déplacement des barrières sont contrôlées électroniquement (Riegler&Kirstein).
La température de la cuve, et par conséquent celle de la sous-phase, est régulée grâce à une circulation d'eau thermalisée à l'aide d'un bain thermostaté. La pression superficielle est mesurée par la méthode de Wilhelmy qui sera décrite dans le paragraphe suivant (4.1.3). Durant l'expérience, la cuve est couverte d'un capot non représenté sur la figure 4.1 nécessaire pour éviter tout dépôt de poussière ou d'impuretés à la surface du film.

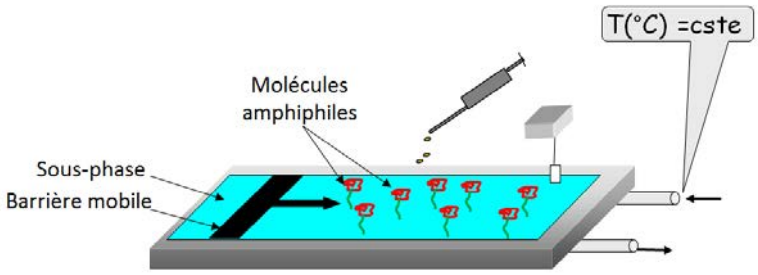


Figure 4.1: Représentation schématique d'une cuve de Langmuir. A l'aide d'une microseringue, les molécules amphiphiles sont déposées goutte à goutte à la surface de la sous-phase par le biais d'un solvant d'étalement.

La cuve et les barrières sont en Téflon (ou recouvertes d'une feuille de Téflon) qui est un revêtement hydrophobe inerte et facile à nettoyer. Avant chaque utilisation, la cuve est rincée plusieurs fois avec de l'eau ultra-pure (Millipore, de résistivité supérieure à 18 MΩ) ainsi que la verrerie utilisée. Ceci est nécessaire pour éviter la présence d'impuretés à l'interface et assurer une interprétation correcte des résultats car les molécules formant la monocouche étant peu nombreuses, une faible quantité d'impuretés dans la sous-phase peut modifier de façon significative le comportement du film et sa tension de surface. Pour les mêmes raisons, les solutions aqueuses sont réalisées avec de l'eau ultra-pure. Pour contrôler l'absence d'impuretés à l'interface, on réalise systématiquement un cycle de compression-expansion sur la sous-phase avant le dépôt des molécules à l'interface afin de vérifier que la pression de surface ne varie pas et reste bien nulle.

Selon le type d'expériences réalisées lors de cette thèse, certaines des caractéristiques de la cuve de Langmuir utilisée (sa dimension, le nombre de barrières mobiles) peuvent différer. En effet, les mesures de diffusion ou de réflectivité de rayons x ou de neutrons réalisées *in situ* à l'interface air-eau son extrêmement sensibles au moindre écart de planéité. Le contrôle de la géométrie de l'interface doit être très précis et pour cela nous utilisons des cuves de Langmuir assez larges afin que la surface éclairée par le faisceau incident se trouve assez loin des ménisques sur les bords de la cuve.

4.1.2 Formation des monocouches de Langmuir

Pour former une monocouche à l'interface air-eau, les molécules de copolymères diblocs sont d'abord dissoutes dans un solvant que l'on appelle "solvant d'étalement", puis une certaine quantité de la solution ainsi obtenue est déposée délicatement à la surface de la sous-phase à l'aide d'une microseringue.
Le solvant d'étalement doit présenter les qualités suivantes : il doit parfaitement solubiliser les molécules utilisées, il est ensuite souhaitable que la solution de dépôt s'étale bien à la surface de l'eau et qu'elle ne soit pas miscible dans la sous-phase afin d'éviter la perte de matière en volume. Enfin, le solvant doit s'évaporer rapidement à la température de l'expérience, pour cela il doit

être très volatil comme le chloroforme par exemple qui est couramment utilisé pour former des monocouches de tensio-actifs courts comme les acides gras, les amines, etc.
Dans le chapitre précédent (chapitre 2), nous avons montré que pour former des monocouches de copolymères diblocs (PS-b-PAA), ces critères pour le solvant de dépôt ne peuvent pas être tous réunis. La concentration en copolymères des solutions de dépôt utilisées est de l'ordre de 10^{-4} mol/L.

4.1.3 Mesure de la pression de surface

La pression de surface est mesurée par la méthode de Wilhelmy (figure 4.2). Il s'agit d'une lame rectangulaire verticale dont l'une des extrémités est partiellement immergée dans le liquide et l'autre est reliée à un capteur de force qui mesure la force tirant la lame vers le bas. En effet, en plus de son poids et de la poussée d'Archimède, la lame est soumise à une force relative à la tension superficielle exercée par l'interface. La composante verticale de la force résultante s'exprime de la façon suivante :

$$F = mg - (\rho.e.h.l).g + 2(e+l).\gamma.\cos(\theta) \tag{4.1}$$

Où m, e et l sont respectivement la masse, l'épaisseur et la largeur de la lame, h est la hauteur de la partie immergée de la lame, ρ est la densité du liquide et θ est l'angle de contact que fait le ménisque du liquide avec la verticale de la lame.

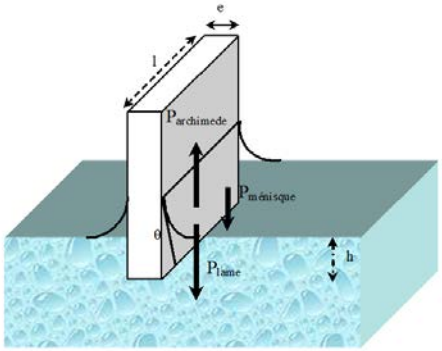


Figure 4.2: Principe de mesure de la pression superficielle avec une lame de Wilhelmy.

La pression de surface est définie comme étant l'abaissement de la tension superficielle de l'eau due à la présence du film moléculaire, et s'exprime donc :

$$\prod = \gamma_0 - \gamma \tag{4.2}$$

La tension superficielle de l'eau pure γ_0 étant connue (72.8 mN/m à 18 °C), pour obtenir la valeur absolue de γ, on mesure d'abord F à l'affleurement (h $\approx$ 0) afin d'annuler le terme lié à

la poussée d'Archimède $(\rho.e.h.l).g$, puis on mesure F hors du liquide pour accéder au poids de la lame. En utilisant pour la lame un matériau très hydrophile comme du papier filtre on annule l'angle de contact θ et on obtient ainsi la valeur de γ.

4.1.4 Le transfert des monocouches de Langmuir

Afin de caractériser un film de Langmuir par microscopie AFM, celui-ci doit être transféré de l'interface air-eau à la surface d'un substrat solide comme une plaquette de silicium par exemple. Il existe trois techniques de transfert dépendantes de la nature du substrat utilisé : Le transfert Langmuir-Blodgett (LB), le transfert Schaefer et le transfert Schaefer inversé.
Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé des substrats de silicium rendus hydrophobes par un protocole de greffage physico-chimique de molécules de silane que nous détaillerons dans la partie (4.2). Seules les deux premières techniques de transfert énoncées ci-dessus ont donc été utilisées dans ce travail. Néanmoins nous avons dû adapter ces techniques classiques de transfert afin que les films de copolymères transférés sur les plaquettes de silicium restent toujours immergés dans la sous-phase car un phénomène de démouillage des monocouches transférées de PS-b-PAA se produit instantanément au contact de l'air.

Transfert Langmuir-Blodgett :

Le principe du transfert de Langmuir-Blodgett (LB) consiste à déplacer perpendiculairement à la monocouche un substrat solide préalablement traité. Ce déplacement est réalisé délicatement à vitesse constante par un mécanisme qui ne produit pas de vibrations latérales. Durant toute la durée du transfert, la pression superficielle est maintenue constante grâce à l'asservissement des barrières de la cuve. Le substrat étant hydrophobe, il est progressivement immergé dans la solution aqueuse lors du transfert. La partie hydrophobe des molécules amphiphiles s'adsorbe alors sur le substrat.

Afin de maintenir l'échantillon dans un milieu liquide, nous avons élaboré le protocole représenté sur la figure (4.3). Une fois la monocouche transférée, l'échantillon est déposé délicatement dans un cristallisoir préalablement disposé au fond de la cuve. Ce dernier a été fabriqué en téflon spécialement pour ce type de transfert. Afin d'éviter de redéposer une seconde couche sur le substrat, le film de copolymères restant à l'interface est ensuite recomprimé puis aspiré. On peut alors vider la cuve et récupérer le cristallisoir rempli d'eau avec l'échantillon. Pour être imagé en milieu liquide, l'échantillon doit être fixé au fond d'une boîte de Petri remplie de la sous-phase. Pour effectuer cette opération délicate sans que l'échantillon soit en contact avec l'air, le cristallisoir avec l'échantillon et la boîte de Petri sont immergés dans un grand récipient rempli de la même solution que la sous-phase.

Notons qu'en mesurant l'aire balayée par la barrière mobile de la cuve durant le transfert, on peut accéder à un taux de transfert global qui rend compte de la qualité de la monocouche transférée :

$$Taux\,de\,transfert\ =\ \frac{aire\,balayée\,par\,la\,barrière\,pendant\,le\,transfert}{aire\,totale\,du\,substrat} \tag{4.3}$$

Un taux de transfert égal à 1 correspond à un transfert idéal. Si ce taux est inférieur à 1, la surface du substrat n'est pas totalement recouverte d'une monocouche, tandis que si ce taux est supérieur à 1, la monocouche est plus dense sur le substrat que sur l'interface de la solution aqueuse et on considère alors qu'il y a eu perte de molécules à l'interface.

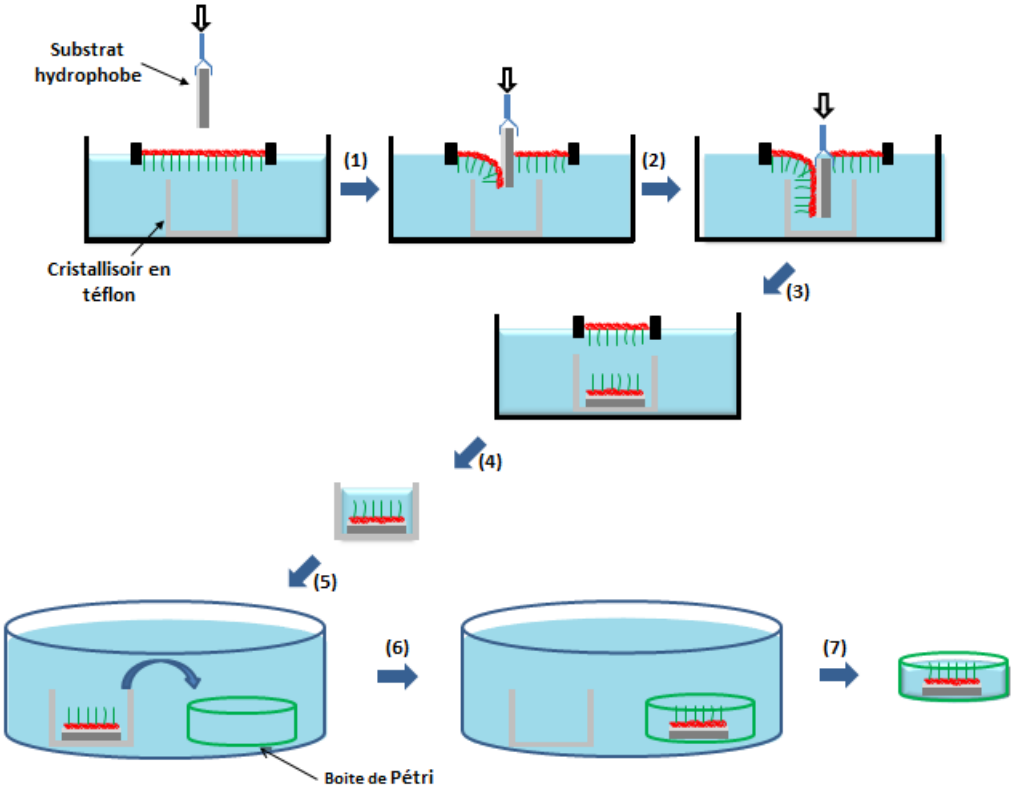


Figure 4.3: Protocole du transfert de Langmuir-Blodgett sans que la monocouche transférée ne rentre en contact avec l'air. A la fin, l'échantillon est fixé au fond d'une boîte de Pétri et est prêt à être caractérisé par microscopie AFM en milieu liquide.

Transfert Langmuir-Schaefer :

Lors d'un transfert Schaefer (LS), le substrat est amené par le haut parallèlement à la surface au contact de la monocouche. La surface de la pastille de silicium ayant été rendue hydrophobe, les chaînes hydrophobes des molécules amphiphiles vont s'y adsorber par simple contact.

Nous avons suivi un protocole très proche de celui utilisé pour le transfert Langmuir-Blodgett décrit dans le paragraphe précédent afin d'éviter le contact entre l'air et la monocouche déposée. La différence entre les protocoles réside dans l'utilisation non pas d'un cristallisoir mais d'une pièce plus complexe. Ce support fabriqué lui aussi en téflon, est représenté sur le figure (4.4).

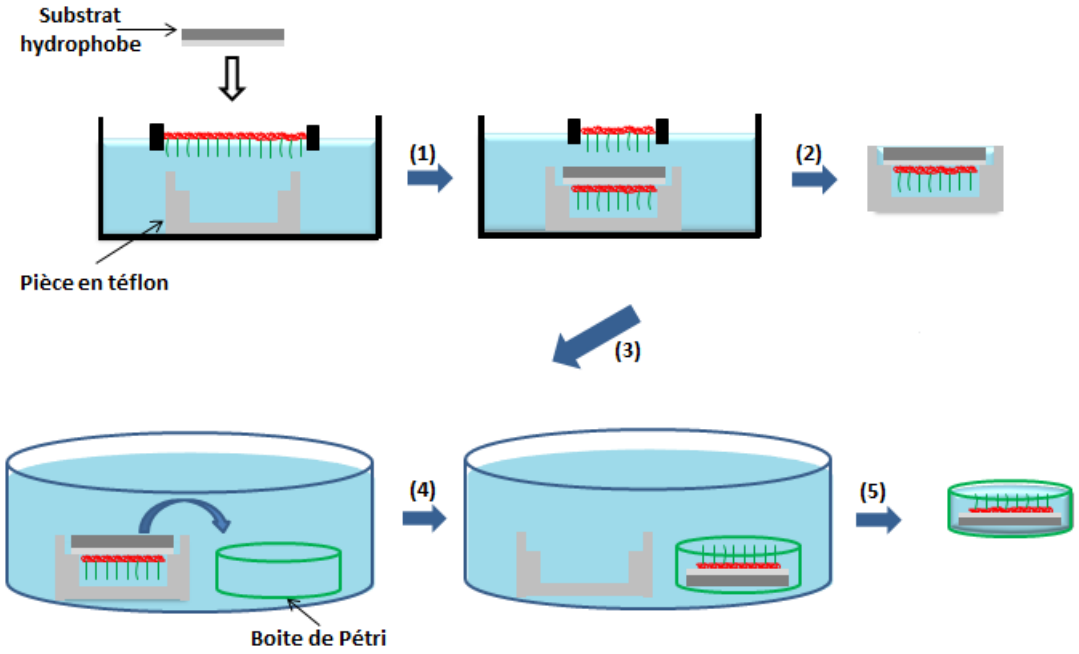


Figure 4.4: Protocole du transfert de Langmuir-Schaefer sans que la monocouche transférée ne rentre en contact avec l'air. A la fin, l'échantillon est fixé au fond d'une boîte de Pétri prêt à être caractérisé par microscopie AFM en milieu liquide.

4.2 Protocole de silanisation

Pour obtenir les substrats hydrophobes nécessaires au transfert sur substrats solides des monocouches de copolymères formées à l'interface air-eau, nous utilisons des pastilles de silicium. Or le silicium étant de nature hydrophile, un traitement physico-chimique des surfaces est donc nécessaire. Pour ce faire nous avons réalisé un greffage de molécules de silane.

Dans cette étude, le silane utilisé est l'octadécyltrichlorosilane (OTS) de formule chimique $CH_3(CH_2)_{17}$ Si Cl_3 (voir figure 4.5). Cette molécule est l'un des silanes les plus utilisés et les plus étudiés car il forme des couches auto-assemblées homogènes et compactes, d'épaisseur uniforme de ~ 25 Å.[81,82] L'utilisation d'un tel silane "trifonctionnel" permet non seulement un greffage des molécules en surface mais également une polymérisation transverse par substitution d'un chlore, ce qui a pour effet d'augmenter la densité du greffage et donc le caractère hydrophobe de la surface.

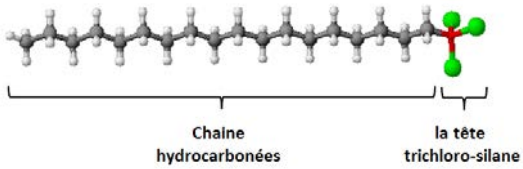


Figure 4.5: Molécule d'octadécyltrichlorosilane (OTS).

La surface du silicium est recouverte d'une couche native de silice, qui se forme par oxydation naturelle, et dont l'épaisseur varie entre 15 et 20 Å. La silice étant hydrophile, elle est très

rapidement polluée par des contaminants organiques. Un nettoyage minutieux de la surface est donc nécessaire avant de procéder à la réaction de silanisation. Outre l'élimination des polluants, le procédé de nettoyage permet une optimisation du taux de sites de greffage (Si-OH) sur la surface par l'activation des groupements silanol libres et donc de faciliter le greffage des molécules de silanes trifonctionnels.

Le protocole de nettoyage utilisé dans notre étude est représenté sur la figure 4.6 :

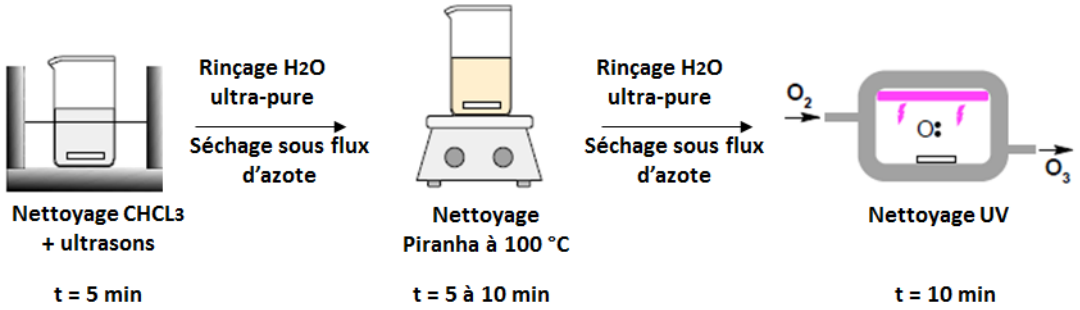


Figure 4.6: Principe du nettoyage des surfaces de silicum utilisées dans cette étude.

Les substrats de silicium sont d'abord rincés au chloroforme ($CHCl_3$) dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes puis à l'eau ultra-pure, et enfin séchés sous un flux d'azote pur. Cette première étape permet d'éliminer les poussières et les sels minéraux déposés à la surface. Les échantillons sont ensuite placés dans un bécher contenant une solution à 100°C fortement oxydante qui permet de dégrader les impuretés organiques et inorganiques. Cette solution appelée "Piranha" est un mélange composé de 70 % d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) et de 30 % d'eau oxygénée (H_2O_2).
Les échantillons sont ensuite rincés abondamment avec de l'eau ultra-pure puis séchés sous un flux d'azote avant d'être placés dans un four UV-ozone pendant 5 à 10 min. Cette dernière étape avant la silanisation est un traitement photochimique qui permet à nouveau d'activer les groupements silanols pour le greffage et d'oxyder les impuretés organiques qui ont pu être déposées à la surface lors de l'étape du séchage. Cette oxydation se fait grâce aux espèces O et O^{2-} créées par photodissociation de l'oxygène sous UV.[83,84]

Lorsque toutes ces étapes de nettoyage sont terminées, les substrats de silicium, rendus très hydrophiles, sont immédiatement immergés dans un mélange composé d'octadecytrichlorosilane (OTS) de concentration égale à 0.15 % en volume et de toluène anhydre. Ce mélange est préparé sous atmosphère d'azote.
La forte hydrophilie du silicium conduit à la formation d'un film d'eau d'épaisseur nanométrique sur la surface du substrat, nécessaire à la formation d'une monocouche d'OTS compacte.[85,86]
En effet, lors de l'introduction de l'échantillon de silicium dans la solution, la tête trichlorosilane hydrophile va pouvoir se placer spontanément dans la couche d'eau alors que la partie hydrophobe de la molécule va rester dans le milieu organique : c'est l'étape dite de physisorption. Le groupement trichlorosilane va ensuite s'hydrolyser en groupement trihydrosilane : c'est l'étape

d'hydrolyse. Ces deux réactions peuvent alors avoir lieu : la réticulation (ou polymérisation) et le greffage covalent. C'est deux réactions, couplées aux interactions de Van der Waals entre les chaînes carbonées voisines, vont permettre l'obtention d'une monocouche compacte[85,87,88] (voir figure 4.7).

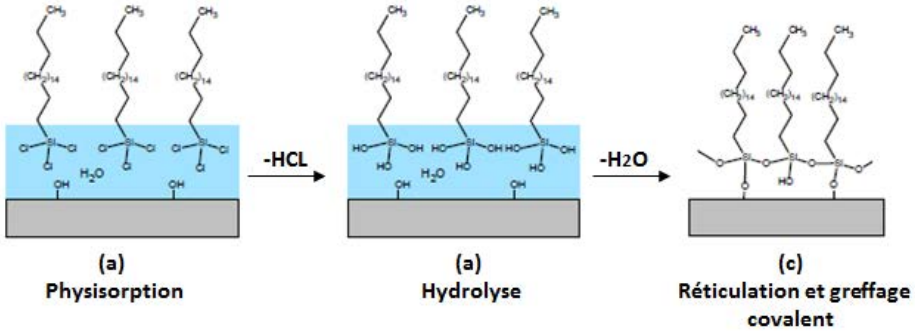


Figure 4.7: Mécanisme simplifié de la formation d'une couche auto-assemblée d'OTS sur du silicium.

Cette étape de greffage des molécules de silane sur le silicium dure deux heures de temps, elle se déroule dans un dessiccateur sous atmosphère d'azote, à pression et température ambiantes[89] afin d'éviter la réticulation des molécules de silane en volume.
A l'issue de cette étape, le substrat est rincé au toluène dans un bain à ultrasons afin de stopper le procédé de greffage. L'épaisseur de la couche de silane (OTS) greffée, de l'ordre de 20 Å, est déterminée par ellipsométrie.

Chapitre 5

Méthode de caractérisation des monocouches de Langmuir

5.1 La microscopie à force atomique (AFM)

5.1.1 Présentation

Le microscope à force atomique (ou AFM pour atomic force microscope) est de la famille des microscopes à champ proche utilisant une sonde locale. Ce microscope permet d'imager la surface de différents types d'échantillons dans l'air, en milieu liquide ou sous atmosphère contrôlée. En exploitant l'interaction entre les atomes d'une pointe fixée sur un micro-levier et les atomes de l'échantillon, nous pouvons accéder à la topographie et à certaines propriétés d'un échantillon[90] (biologique, organique,...).

5.1.2 Description du microscope AFM

5.1.2.1 Principaux composants

Le microscope est composé de différents éléments :

- Une pointe très fine (rayon de courbure de l'ordre de la dizaine de nm).

- Un micro-levier (cantilever) d'une centaine de micromètres est le capteur de force sur lequel est fixée la pointe. En connaissant sa raideur, on accède à la force d'interaction par la mesure de la déflexion de l'ensemble levier-pointe. Cet ensemble doit avoir les propriétés suivantes :
(i) Constante de rigidité faible (de l'ordre de 10^{-2} à quelques N/m).
(ii) Une fréquence de résonance élevée.
(iii) Un grand facteur de qualité (pour les modes "non contact" et "contact intermittent").

- Un système de mesure de la déflexion du cantilever utilisant un laser, un miroir positionné sur le micro-levier et des photodiodes.

- Un système asservi composé de céramiques piézoélectriques permettant un déplacement précis dans les trois dimensions (x, y et z) de l'échantillon par rapport à la pointe. Selon les appareils, soit c'est l'échantillon qui est déplacé, soit c'est la pointe et le système de mesure.

- Un système d'isolation des vibrations extérieures.

5.1.2.2 Principe de fonctionnement

Les forces qui agissent sur la pointe vont déformer le cantilever au fur et à mesure que la pointe se déplace à la surface de l'échantillon. Cette déformation est enregistrée et exploitée de la façon suivante : Le miroir placé sur le micro-levier renvoie un faisceau émis par le laser jusqu'à un ensemble de photodiodes. Grâce au phénomène de «bras de levier» créé par le système optique, de très faibles variations de hauteur et/ou de torsion de la pointe engendrant de très petites déformations du cantilever vont dévier significativement le faisceau et éclairer plus ou moins certaines photodiodes. L'intensité reçue par chaque diode sera une fonction de la hauteur et/ou de la torsion de la pointe. Le système mécanique asservi permet de déplacer l'échantillon et de connaître sa position à quelques nanomètres près. On obtient donc une image en trois dimensions de l'échantillon en balayant sa surface et en enregistrant la déflexion du « cantilever ».

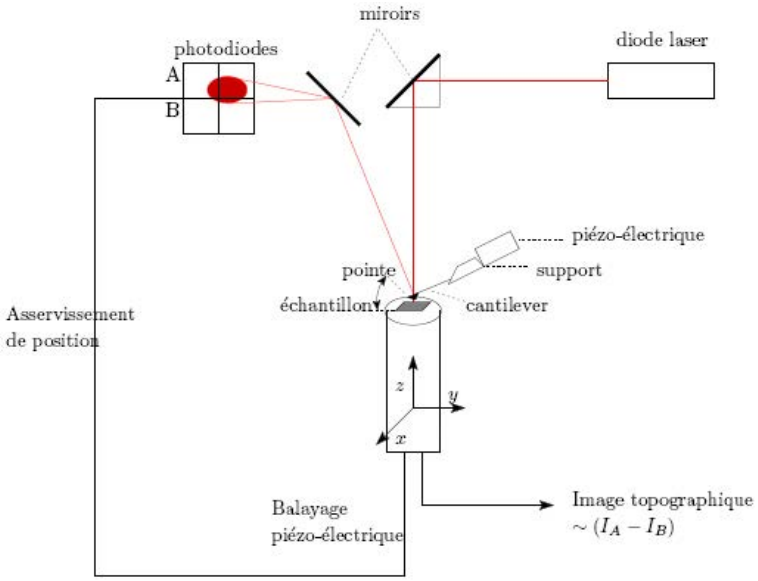


Figure 5.1: Représentation schématique du système de détection optique, du déplacement du cantilever et de l'asservissement dans un AFM.

5.1.2.3 Modes de fonctionnement

Les forces d'interaction mises en jeu entre la pointe et la surface de l'échantillon sont nombreuses : forces attractives de Van der Waals, forces répulsives coulombiennes, forces de capillarité et d'adhésion, forces liées à la tension de surface.

Selon la nature des forces mises en jeu, la microscopie à force atomique peut se réaliser suivant trois modes différents.[91] Pour présenter ces différents modes, on fera l'hypothèse que les inter-

actions pointe-échantillon se limitent aux forces de répulsion atomique à courte portée et aux forces attractives de Van der Waals à longue portée :

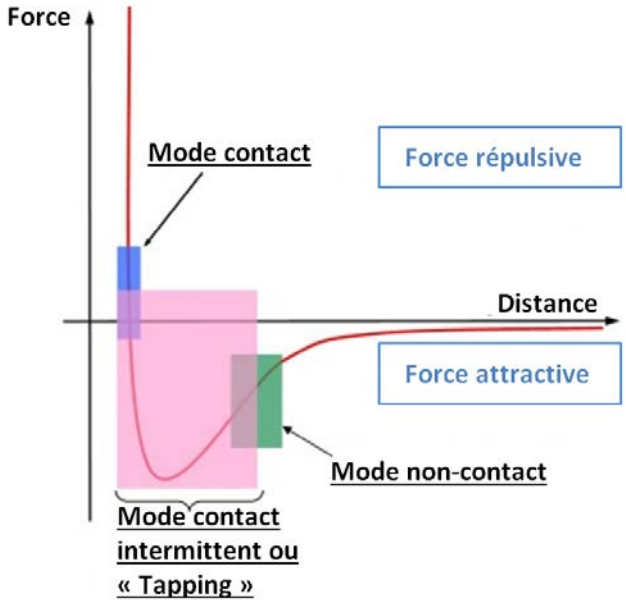


Figure 5.2: Différents modes de fonctionnement d'un microscope AFM.

Pour le mode dit **contact**, les principales forces d'interaction entre la pointe et la surface sont des forces répulsives de très courte portée (quelques nm au maximum). L'intensité de ces forces dépend de la distance de la pointe à la surface. Dans ce mode, on travaille à force constante, pour cela on asservit la déflexion du cantilever en déplaçant verticalement l'échantillon par rapport à la pointe. Grâce à cet asservissement, la pointe balaie la surface à une distance que l'on maintient constante. On obtient ainsi une image de la topographie de la surface. Ce mode d'utilisation est le mode donnant la meilleure résolution, cependant le déplacement de la pointe sur la surface induit des forces de compression et de cisaillement qui peuvent provoquer une érosion à la fois de la pointe et de l'échantillon. Ce mode est donc mal adapté pour les échantillons fragiles.

Pour le mode dit **non contact**, le cantilever est excité mécaniquement par une céramique piézo-électrique à haute fréquence (de l'ordre de 300 kHz). Les vibrations se font à une fréquence proche de la fréquence de résonance et avec une amplitude faible (de 10 à 40 nm). Le micro-levier vibre sinusoïdalement au-dessus de la surface avec une amplitude et une phase qui dépendent des forces d'interaction de Van der Waals entre la pointe et la surface.[92,93] Durant ces oscillations, l'amplitude et la phase dépendent donc de la distance de l'extrémité fixe du cantilever à la surface. Afin de maintenir l'amplitude des oscillations constante, on asservit cette distance. Ainsi ce mode permet d'obtenir une image de la topographie de la surface. L'utilisation du microscope dans ces conditions est difficile car les forces mises en jeu sont faibles (de l'ordre de 10 nN), cependant elle permet d'étudier des échantillons fragiles.

Pour le mode dit **tapping** ou **contact intermittent**, la pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance avec une grande amplitude (jusqu'à 100 nm) et "touche" par intermittence la surface de l'échantillon. Grâce à ce contact intermittent, ce mode permet de travailler

avec des échantillons relativement fragiles comme les monocouches organiques.[94] De la même façon que pour le mode "non contact", un asservissement maintient l'amplitude des oscillations constante et permet d'obtenir une topographie de la surface.

Bien que les monocouches de copolymères sur substrat solide soient considérées comme des échantillons délicats à imager, nous avons principalement utilisé le mode contact dans ce travail. En effet, ce dernier permet d'avoir des images de meilleure résolution lorsque nous travaillons en milieu liquide.

5.1.2.4 Le microscope utilisé

Le microscope à force atomique utilisé dans ce travail de thèse pour imager nos échantillons en milieu liquide est un BioScope AFM Dimension 3100 de Bruker représenté sur la figure 5.3. Les pointes utilisées sont des MLCT fabriquées en nitrure de silicium (Si_3N_4). Leur constante de raideur varie de 0.01 à 0.05 N/m. Pour travailler en milieu liquide nous avons utilisé une cellule de protection que nous fixons sur le piézoélectrique afin de protéger la partie électronique, du liquide.

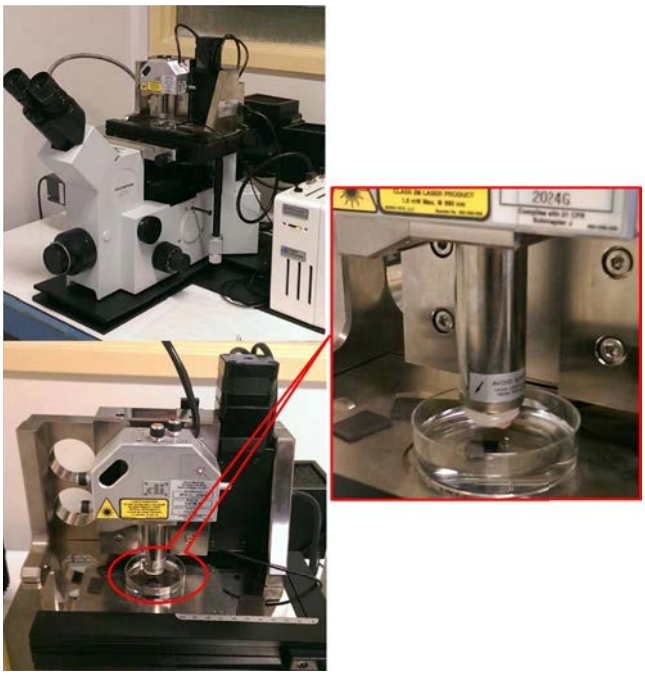


Figure 5.3: Photo du microscope à force atomique Dimension 3100 que nous avons utilisé dans cette thèse avec un de nos échantillons imagé en milieu liquide.

5.1.2.5 Exemples d'images obtenues à l'interface air-solide

Nous avons commencé par tenter de caractériser la structure des monocouches de PS-b-PAA par microscopie AFM. Nous avons pour cela suivi la démarche habituellement utilisée pour ce type de copolymères[59,60,63] qui, après le dépôt de la monocouche sur un substrat solide hydrophobe par transfert Langmuir-Schaefer classique, consiste à laisser sécher l'échantillon puis sonder la surface

à l'air libre. Les images que nous avons obtenues ainsi montrent que les monocouches étudiées présentent des inhomogénéités macroscopiques pouvant être expliquées par un phénomène de démouillage qui a lieu lors du contact de l'échantillon avec l'air.

Pour illustrer cela, nous allons dans cette partie présenter des images d'AFM que nous avons obtenues.
Les images présentées correspondent toutes à une même monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 puis transférée à la pression de surface de $\Pi = 3.8$ mN/m.

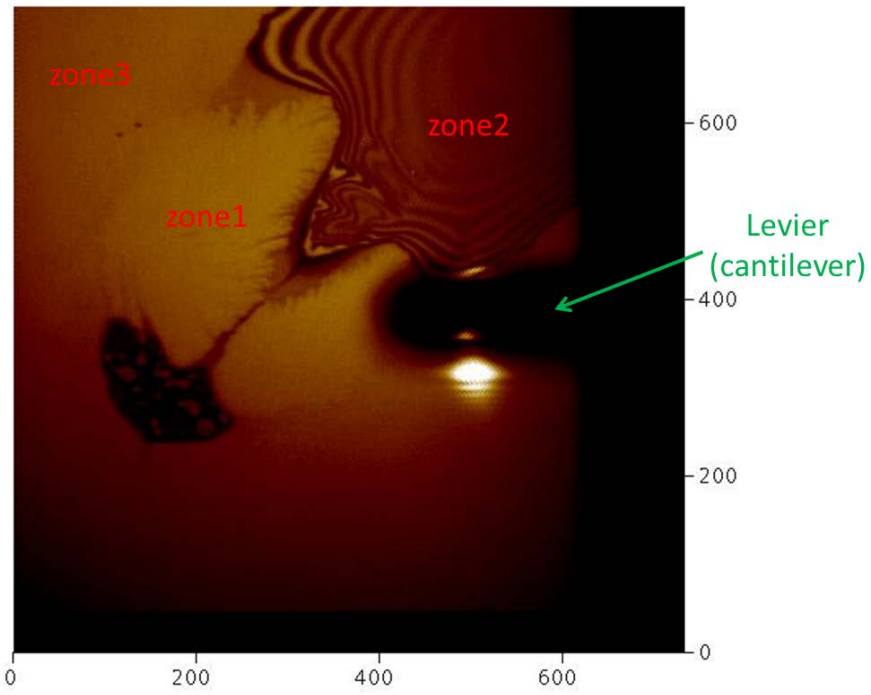


Figure 5.4: Photo de l'échantillon (monocouche + substrat) et de l'ensemble levier-pointe pointe de l'AFM obtenue à l'aide d'un microscope optique. La monocouche de PS-b-PAA est formée à l'interface air-eau à pH = 9 puis transférée à la pression de surface de $\Pi = 3.8$ mN/m par Langmuir-Schaefer classique.

La figure 5.4 est une photo de l'échantillon (monocouche + substrat) et de l'ensemble levier-pointe de l'AFM obtenue à l'aide d'un microscope optique présent sur le microscope AFM. Nous observons sur la surface de cet échantillon des inhomogénéités notées zones 1, 2 et 3 correspondant respectivement aux images d'AFM des figures a, b et c que nous présentons ci-après.

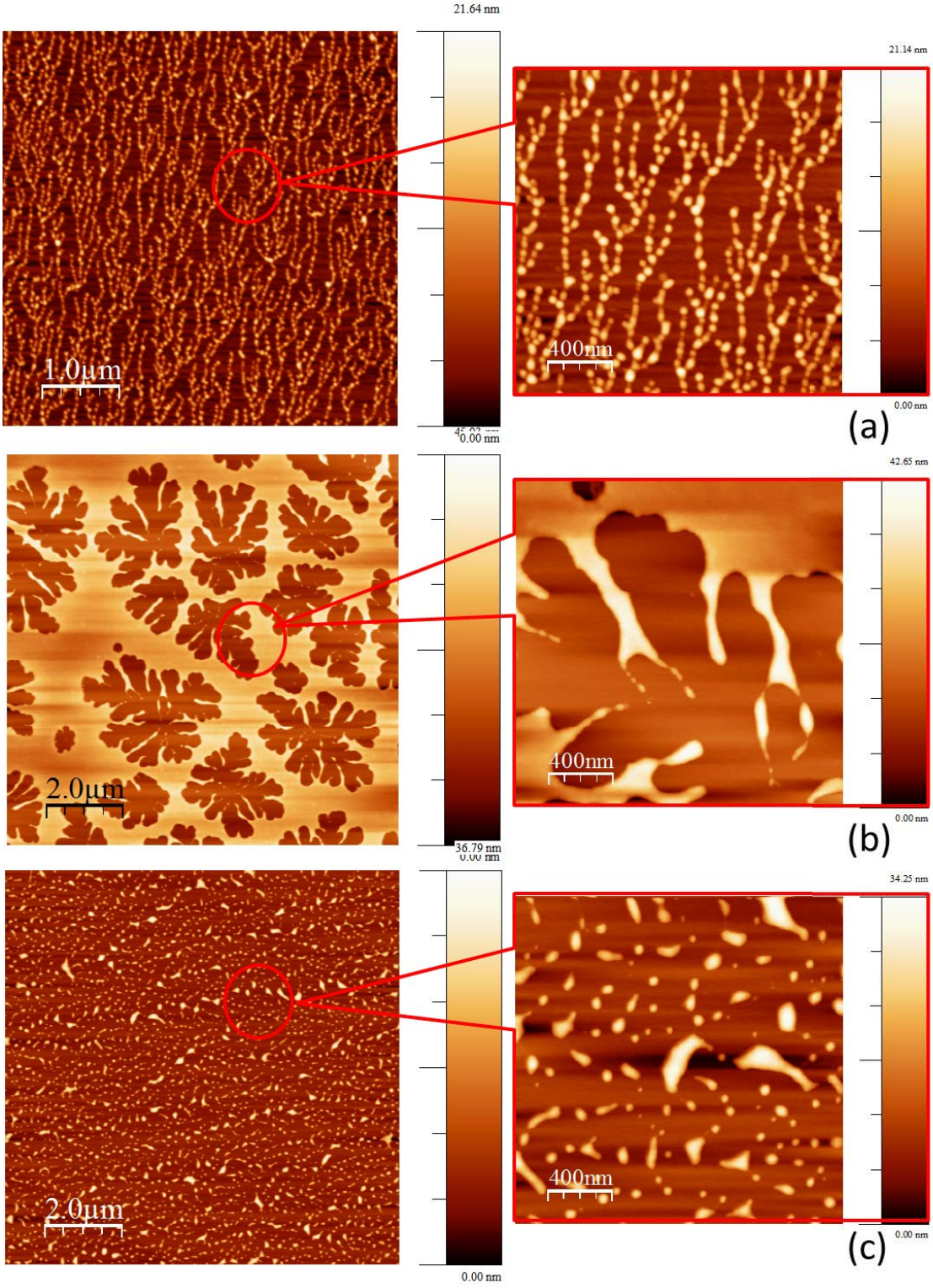


Figure 5.5: Images AFM de topographie à l'air libre de l'échantillon montré sur la figure 5.4. Les images a (5 µm*5 µm), b et c (10 µm*10 µm) caractérisent respectivement les zones 1, 2 et 3 de la figure 5.4.

Sur la figure 5.5a, nous observons des agrégats de copolymères organisés en colliers, sur la figure 5.5b nous imageons une couche de copolymères caractérisée par la présence de trous de formes dentritiques,[95] enfin sur la figure 5.5c, nous constatons la présence d'amas de copolymères désorganisés. Ces trois images montrent ainsi des structures de copolymères totalement différentes sur

un même échantillon. Par ailleurs les épaisseurs mesurées sur ces différentes zones (40 nm) ne correspondent pas à l'épaisseur attendue pour une monocouche de copolymères dibloc (5 nm).

Cette diversité de structures du copolymère ne peut pas être représentative de son état à l'interface air-eau, elle est attribuée à un phénomène de démouillage qui se produit lors du contact du film avec l'air. Afin d'éviter ce phénomène, nous avons décidé d'utiliser le protocole expérimental de transfert décrit précédemment dans la partie 4.1.4 et de caractériser nos échantillons par AFM en milieu liquide.
La figure 5.6, montre l'image AFM d'une monocouche de PS-b-PAA formée à pH = 9 et déposée à la pression de transfert $\Pi = 3.8$ mN/m par transfert Schaefer sans jamais être en contact avec l'air. Nous y observons la disparition du phénomène de démouillage présent auparavant.

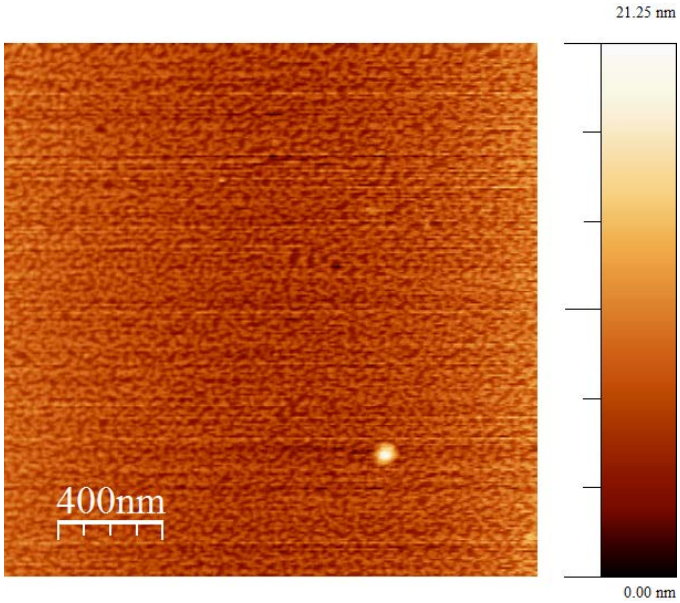


Figure 5.6: Image d'AFM (2 µm*2 µm) de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 et transférée sur substrat solide à $\prod$ = 3.8 mN/m.

5.2 Les neutrons

5.2.1 Introduction

Les neutrons utilisés lors des expériences de diffusion sont des particules élémentaires non chargées, découvertes en 1932[96] dont l'énergie est comprise entre le meV et la centaine de meV.
Compte-tenu de la nullité de leur charge, ils n'interagissent qu'avec les noyaux des atomes. Ils sont produits dans un réacteur nucléaire lors de la fission de l'uranium 235. On distingue les neutrons "froids", "thermiques" et "chauds" ayant respectivement des énergies (E de l'ordre de k_BT) associées aux températures suivantes 20 K, 300 K et 1200 K. Les expériences menées utilisent uniquement des neutrons froids, il a donc fallu modérer leur vitesse par interaction inélastique avec différents milieux. Les neutrons ont une masse $m_n = 1.6275\ 10^{-27}$ Kg, une charge nulle et

un spin égal à $\frac{1}{2}$. Leur longueur d'onde, de quelques Angströms, s'exprime :

$$\lambda = \frac{h}{m_n v} \tag{5.1}$$

Pour chaque neutron, de vitesse v, on associe une onde de longueur d'onde λ, de vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ et d'énergie E. Les relations entre le neutron et son onde associée sont les suivantes :

$$|\overrightarrow{k}| = \frac{2\Pi}{\lambda} \tag{5.2}$$

$$E = \frac{1}{2} m_n v^2 = \frac{h}{2 m_n \lambda^2} \tag{5.3}$$

5.2.2 Interaction neutron-matière

Nous allons maintenant étudier les interactions entre les neutrons et la matière. On pourra trouver dans la littérature[97,98] de plus amples détails concernant cette partie. Considérons un faisceau monochromatique de neutrons, de longueur d'onde λ_i et de vecteur d'onde $\overrightarrow{k_i}$, arrivant sur un échantillon. On étudie le rayonnement émis dans la direction du vecteur d'onde $\overrightarrow{k_d}$:

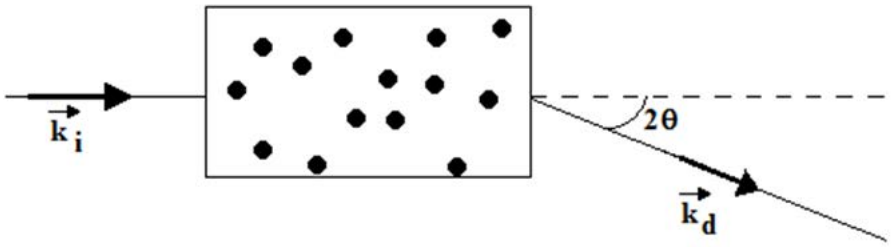


Figure 5.7: Représentation schématique des faisceaux de neutrons incidents et diffusés.

En supposant la diffusion sans échange d'énergie, on a $|\overrightarrow{k_i}| = |\overrightarrow{k_d}| = \frac{2\Pi}{\lambda}$.
On définit le vecteur de diffusion $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i}$ et on a donc : $|\overrightarrow{q}| = \frac{4\Pi}{\lambda}\sin(\theta)$

Pour les longueurs d'onde étudiées, les noyaux sont des centres diffuseurs ponctuels. Soit un noyau placé en O, l'onde incidente peut être considérée comme plane, on lui associe donc une fonction de propagation de la forme suivante :

$$\Psi_i(\vec{r}, t) = A_0 . \exp\left[i(\vec{k_i}\vec{r} - \frac{2\Pi}{\lambda} v t)\right] \tag{5.4}$$

L'atome diffuse dans toutes les directions une onde sphérique de même longueur d'onde, dont la fonction de propagation est :

$$\Psi_d(\vec{r}, t) = -\frac{b(\vec{q})}{r} . A_0 . \exp\left[i(\vec{k_{id}}\vec{r} - \frac{2\Pi}{\lambda} v t)\right] \tag{5.5}$$

Où A_0 est l'amplitude de l'onde diffusée. Le terme $b(\overrightarrow{q})$ est la longueur de diffusion du noyau. Cette grandeur dépend *a priori* de la direction de diffusion et caractérise le pouvoir de diffusion du noyau. Elle s'exprime en *cm* et dépend de l'atome mais aussi de son isotope. On peut alors définir la section efficace de diffusion différentielle, qui caractérise l'intensité diffusée par le centre diffuseur pour un angle solide donné associé au vecteur de diffusion $\overrightarrow{q}$:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\vec{q}) = |b(\vec{q})|^2 \tag{5.6}$$

Pour décrire le pouvoir diffusant d'un échantillon, on définit la notion de densité de longueur de diffusion :

$$\rho(\vec{r},\vec{q}) = \sum_i n_i(\vec{r}).b_i(\vec{q}) \tag{5.7}$$

Où b_i est la longueur de diffusion du diffuseur i et n_i est sa densité. Dans le cas de particules en solution, l'intensité diffusée sera liée au contraste définie de la façon suivante : $\triangle\rho = \rho_{particule} - \rho_{solvant}$. En effet les particules et le solvant diffusent le rayonnement incident.

Pour une particule unique de l'échantillon, l'amplitude de l'onde diffusée a pour expression[99] :

$$A_d(\vec{q}) = A_0. \iiint_{particule} \rho(\vec{r},\vec{q}).\exp\left[-i\vec{r}\vec{q}\right] \tag{5.8}$$

On obtient alors l'intensité diffusée, par unité de volume pour cette unique particule de contraste $\triangle\rho$ avec le solvant :

$$I_{particule}(\vec{q}) = (\triangle\rho)^2.V_{particule}.P(\vec{q}) \tag{5.9}$$

Où $P(\overrightarrow{q})$ est le facteur de forme de la particule qui contient l'essentiel des informations sur la géométrie des particules diffusantes et $V_{particule}$ est le volume d'une particule.

Pour un grand nombre de particules, il faut prendre en compte les interférences entre les différents rayonnements émis par tous les éléments diffusants. On obtient alors l'intensité[100–102] par unité d'angle solide et par unité de volume reçue par le détecteur :

$$I_{échantillon}(\vec{q}) = (\triangle\rho)^2.V_{particule}.\Phi.P(\vec{q}).S(\vec{q}) \tag{5.10}$$

Avec $S(\overrightarrow{q})$ le facteur de structure qui représente les corrélations spatiales entre les particules. Pour des systèmes suffisamment dilués ce terme peut être considéré égal à 1. Le terme Φ est le nombre de particules diffusantes par unité de volume.

La diffusion de neutrons admet aussi une composante incohérente, mais celle-ci est isotrope et peut donc être considérée comme un bruit de fond.

5.2.3 Variation du contraste

Un des grands avantages de la diffusion de neutrons réside dans la possibilité de faire varier le contraste[98] entre les différents constituants du système en procédant par substitution isotopique.

Pour deux constituants A et B d'un échantillon contenant un solvant S, l'intensité diffusée dépend des densités de longueurs de diffusion des trois constituants de la façon suivante :

$$I(q,\rho_A,\rho_B,\rho_S) = (\rho_A\text{-}\rho_S)^2.I_A(q) + (\rho_B\text{-}\rho_S)^2.I_B(q) + (\rho_A\text{-}\rho_S)(\rho_B\text{-}\rho_S).I_{AB}(q) \tag{5.11}$$

Pour les solutions aqueuses, il est possible de substituer des atomes d'hydrogène (H) du solvant (eau) par des atomes de deutérium (D), dont les propriétés chimiques sont identiques mais dont la longueur de diffusion est différente : $b_H = -3.74\ 10^{-13}$ cm et $b_D = -6.67\ 10^{-13}$ cm. La longueur de diffusion du solvant s'écrit :

$$\rho_S = x.\rho_{H_2O} + (1\text{-}x).\rho_{D_2O} \tag{5.12}$$

Où x est la fraction d'eau légère en solution.

Si la densité de longueur de diffusion du constituant A est comprise entre celle de l'eau légère (H_2O) et celle de l'eau lourde (D_2O), on peut ajuster le paramètre x de façon à avoir $\rho_S = \rho_A$. On obtient alors une intensité diffusée de la forme suivante :

$$I(q,\rho_A,\rho_B,\rho_S) = (\rho_B\text{-}\rho_S)^2.I_B(q) \tag{5.13}$$

On a donc éteint le signal diffusé par le constituant A et on n'obtient donc que le signal diffusé par le constituant B.

5.2.4 Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA)

5.2.4.1 Mesures expérimentales

Les expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), que nous avons réalisées, ont été effectuées sur le spectromètre PACE au Laboratoire Léon Brillouin (site du CEA à Saclay). La longueur d'onde du faisceau de neutrons peut être sélectionnée dans la gamme $4 \leq \lambda \leq 20$ Å. Nous présentons ici le déroulement typique d'une expérience de diffusion. La figure 5.8 représente le schéma de principe du montage expérimental d'un spectromètre de diffusion aux petits angles.

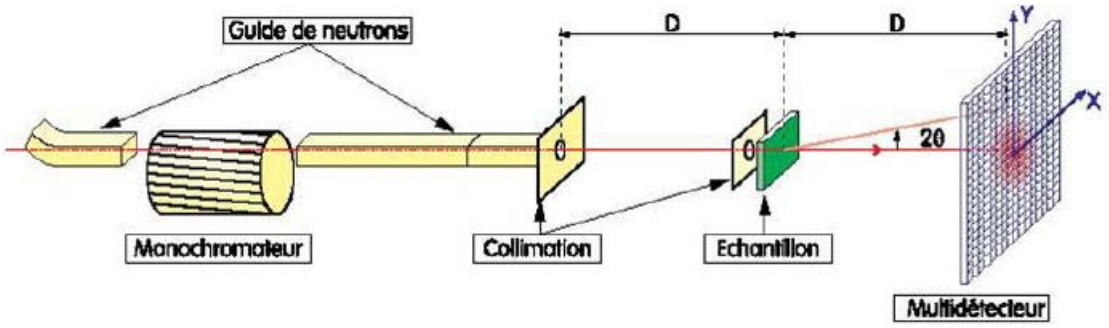


Figure 5.8: Schéma d'un spectromètre de DNPA.

Les neutrons sont acheminés jusqu'au spectromètre, puis jusqu'à l'échantillon par les guides. Afin d'obtenir l'intensité diffusée par un échantillon dans une direction donnée, on procède expérimentalement de la façon suivante.[103] Le monochromateur permet de sélectionner une longueur d'onde et le collimateur de focaliser le faisceau vers l'échantillon. Les neutrons sont diffusés dans toutes les directions et sont mesurés par un détecteur situé à une distance D de l'échantillon.
Le détecteur est constitué d'un capteur composé de fils placés dans une atmosphère de BF_3 ou He^3, gaz qui permettent de capter les neutrons et de créer une différence de potentiel entre des fils grâce à l'émission d'un rayonnement gamma.

Grâce à la relation $\overrightarrow{q} = \overrightarrow{k_d} - \overrightarrow{k_i}$ avec $q = \frac{4\Pi}{\lambda}.\sin(\theta)$, on relie l'angle θ de mesure au vecteur de diffusion. Ce vecteur va nous permettre de construire la courbe d'intensité émise par l'échantillon en fonction de q. Pour faire varier la valeur de q, on peut changer soit la longueur d'onde, soit la gamme de l'angle θ accessible qui dépend de la distance D. Les longueurs d'onde accessibles sont comprises entre 4 Å et 25 Å et la distance D peut varier entre 1 mètre et 4.7 mètres (sur PACE).

5.2.4.2 Traitement des données

L'intensité mesurée par le détecteur, que nous appellerons l'intensité brute I_D, n'est pas uniquement l'intensité diffusée par l'échantillon mais contient aussi des intensités parasites (émises par le solvant, bruit de fond,...). Il faudra donc en tenir compte lors du traitement des données pour obtenir une intensité absolue, ce qui nous permettra de comparer des échantillons différents.[97,104]

On a :

$$I_D(q) = C(\lambda).T.e.\sigma(q) + B_D + T.B(\theta).C(\lambda) \tag{5.14}$$

Où T est la transmission de l'échantillon, e son épaisseur, $\sigma(q)$ est la section différentielle de diffusion par unité de volume (c'est le paramètre que l'on cherche à mesurer et qui contient les informations relatives à notre échantillon). B_D est le bruit de fond du détecteur, $B(\theta)$ est la diffusion parasite et $C(\lambda)$ le paramètre du spectromètre qui a pour expression : $C(\lambda) = \Phi_0.S.\triangle\Omega.\varepsilon$, avec Φ_0 le flux incident de neutrons, S la surface de l'échantillon, ε l'efficacité du détecteur et $\triangle\Omega$ son angle solide.
Pour accéder à $\sigma(q)$, il faut extraire de cette mesure l'intensité diffusée par les particules en

unité absolue. Pour ce faire, on procède à plusieurs mesures complémentaires, sur un échantillon témoin, sur une cellule vide, sur de l'eau légère. On obtient alors l'intensité en unité absolue de la façon suivante :

$$I(q) = (\frac{d\sigma}{d\Omega})_{eau}.\frac{\frac{I_D(q)}{T_{échantillon}.e_{échantillon}} - \frac{I_{témoin}(q)}{T_{témoin}.e_{échantillon}}}{\frac{I_{eau}(q)}{T_{eau}.e_{eau}} - \frac{I_{vide}(q)}{T_{vide}.e_{eau}}} \tag{5.15}$$

Où $(\frac{d\sigma}{d\Omega})_{eau}$ est la section efficace de diffusion de l'eau légère à la longueur d'onde considérée. Les termes I_D, $I_{témoin}$, I_{eau} et I_{vide} sont les intensités mesurées, les termes $T_{échantillon}$, $T_{témoin}$, T_{eau} et T_{vide} sont les transmissions et $e_{échantillon}$, $e_{témoin}$, e_{eau} et e_{vide} les épaisseurs mises en jeu lors des différentes mesures complémentaires. Ici, le témoin est la cellule contenant l'échantillon et le vide est la cellule contenant l'eau

L'intensité absolue, dont la forme théorique est $I(q) = (\triangle\rho)^2.V_{particule}.\Phi.P(q).S(q)$ est déterminée pour les différentes valeurs de q. Les tracés expérimentaux obtenus sont ajustés par des modèles adaptés. Cela nous permet d'extraire les informations recherchées dans notre échantillon.

Lors de nos expériences, le facteur de forme utilisé, pour ajuster nos courbes expérimentales, est le facteur de forme de la chaîne gaussienne. La chaîne gaussienne correspond à une chaîne qui effectue une marche aléatoire dont le déplacement au carré moyen est proportionnel au nombre de monomères N et dont la longueur est égale à a. La distance entre les extrémités de la chaîne est nulle en moyenne mais sa distribution suit une loi gaussienne. L'expression du facteur de forme $P(q)$ de la chaîne gaussienne est :

$$P(q) \; = \; \frac{2(\exp(-q^2R_g^2) - 1 + q^2R_g^2)}{q^4R_g^4} \tag{5.16}$$

Où R_g est le rayon de giration du polymère.

5.2.4.3 Réglages expérimentaux

Lors de nos expériences de DNPA, deux configurations différentes ont été utilisées : une longueur d'onde $\lambda_{neutron}$ = 4.5 Å avec une distance échantillon/détecteur D = 4.7 m, et $\lambda_{neutron}$ = 4.5 Å avec D = 1.1 m. Cela nous a permis d'accéder à des vecteurs de diffusion dont la norme q est comprise entre 1.22 10^{-2} $Å^{-1}$ et 0.36 $Å^{-1}$.

Les échantillons utilisés sont des solutions concentrées en chaînes de copolymères diblocs (PS-b-PAA) dont la partie PS est deutérée (ρ = 6.5 10^{-6} $Å^{-2}$) et la partie PAA est hydrogénée (ρ = 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$). Nous rappelons que le copolymère est dissout respectivement dans un solvant polaire DMF_H (ρ = 0.69 10^{-6} $Å^{-2}$) et DMF_D (ρ = 6.34 10^{-6} $Å^{-2}$) afin de sonder chacune des parties PS_D et PAA_H séparément. Ces solutions ont été placées dans des cellules en quartz d'épaisseur intérieure 1 mm ou 2 mm.
Les intensités diffusées ont été corrigées par la soustraction du bruit de fond éléctronique du

détecteur en mesurant le spectre d'un fort absorbant de neutrons qui est le cadmium, par la soustraction de l'intensité parasitaire diffusée par la cellule de quartz et par la soustraction et la normalisation par rapport à l'intensité diffusée d'un échantillon incohérent de référence qui est 1 mm d'eau légère.
Afin d'obtenir l'intensité diffusée à l'échelle absolue (cm^{-1}), les procédures standards de la correction de l'intensité brute, par le volume V de l'échantillon, la transmission T du faisceau de neutrons, la soustraction du signal de la cellule vide et la correction de l'efficacité du détecteur[105] ont été réalisées en utilisant le logiciel Pasinet.[106]

Les différentes diffusions incohérentes étaient beaucoup plus élevées que la diffusion cohérente de l'échantillon dans le DMF_H ($\sim 0.765\ cm^{-1}$) et pratiquement du même ordre de grandeur que la diffusion cohérente de l'échantillon dans le DMF_D ($\sim 0.055\ cm^{-1}$). En conséquence, pour obtenir une diffusion cohérente avec des transmissions très précises et dont les barres d'erreurs restent raisonnables après la soustraction des différentes diffusions incohérentes, nous avons utilisé des temps de comptages relativement longs ($\sim$ 6 heures).

5.2.5 Réflectivité de neutrons (SNR)

5.2.5.1 Principe

La réflectivité de neutrons est une technique d'analyse structurale des surfaces et des interfaces. Elle permet de sonder la structure d'un échantillon perpendiculairement à l'interface, et ainsi d'obtenir les épaisseurs et les profils de densité des différentes couches présentes sur cet échantillon. La faible absorption des neutrons par la matière leur permet de pénétrer dans les échantillons sur plusieurs centaines de nanomètres. Comme pour les interférences lumineuses, les ondes réfléchies sur et en-dessous d'une couche interfèrent et modifient la courbe de réflectivité. En variant l'angle θ, on peut déterminer des épaisseurs avec une résolution de l'ordre de l'angström.

Cette méthode de mesure non destructive utilise la notion de longueur de diffusion, il est donc possible d'effectuer des substitutions isotopiques, en particulier de remplacer des atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium. Cette substitution permet de mesurer dans une couche mixte le profil de chaque espèce. En pratique, pour obtenir le profil de l'échantillon en z, il est nécessaire de calculer la réflectivité correspondant au modèle théorique attendu et de la comparer à la réflectivité expérimentale.

5.2.5.2 Notion d'indice de réfraction

L'étude de la réflectivité peut se faire selon deux approches, l'une considérant le côté particulaire du neutron, l'autre le côté ondulatoire.
La première approche de la réflectivité utilise une superposition d'ondes planes solutions de

l'équation de Schrödinger[107,108] :

$$-\frac{h^2}{8\Pi^2 m_n}.\triangle\Psi + V.\Psi = E.\Psi \tag{5.17}$$

Où h est la constante de Planck, m_n la masse du neutron, V le potentiel auquel est soumis le neutron et E son énergie.
Le potentiel V, ou pseudo-potentiel de Fermi, peut s'écrire de la façon suivante :$V=\frac{h^2\rho}{2\Pi m_n}$, avec ρ la densité de longueur de diffusion définie précédemment (équation 5.7).

On notera que traditionnellement deux notations distinctes pour la densité de longueur de diffusion cohabitent dans la communauté scientifique. Les spécialistes de la réflectivité de neutrons utilisent plutôt N_B tandis que ceux de la diffusion aux petits angles ρ. Afin de garder une cohérence avec la partie précédente (5.2.4), nous garderons tout au long de la partie sur les techniques expérimentales utilisant les neutrons la même notation ρ.

La seconde approche, consiste à définir une onde de longueur d'onde constante λ, de vecteur d'onde $\overrightarrow{k}$ et d'énergie E tels que :

$$E = \frac{1}{2}m_n v^2 = \frac{h}{2m_n\lambda^2} = \frac{h^2 k_i^2}{8\Pi^2 m_n} \tag{5.18}$$

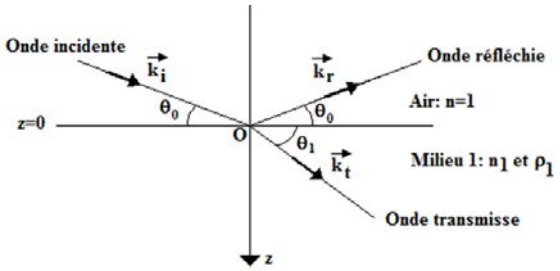


Figure 5.9: Schéma décrivant la réflection d'un faisceau de neutrons sur la surface d'un échantillon.

La conservation de l'énergie pour un neutron émis dans l'air et transmis dans le milieu 1, nous permet d'écrire :

$$E = \frac{h^2 k_i^2}{8\Pi^2 m_n} = \frac{h^2 k_t^2}{8\Pi^2 m_n} + V = \frac{h^2 k_t^2}{8\Pi^2 m_n} + \frac{h^2 \rho_1}{2\Pi m_n} \tag{5.19}$$

Avec ρ_1 la densité de longueur de diffusion du milieu 1 et $\overrightarrow{k_t}$ le vecteur d'onde du neutron dans le milieu 1, tel que :

$$k_t^2 = k_i^2 - 4\Pi.\rho_1$$

Par définition l'indice de réfraction du milieu 1 est défini comme le rapport des vecteurs d'onde dans le milieu 1 et dans l'air :

$$n_1^2 = \frac{k_t^2}{k_i^2} = 1 - \frac{4\Pi.\rho_1}{\left(\frac{2\Pi}{\lambda}\right)^2} = 1 - \frac{\lambda^2.\rho_1}{\Pi} \tag{5.20}$$

Le terme $\frac{\lambda^2\rho_1}{\Pi}$ étant très petit devant 1, on a finalement :

$$n_1 = 1 - \frac{\lambda^2\rho_1}{2\Pi}$$

Si le milieu 1 a une densité de longueur de diffusion positive, l'indice de celui-ci est donc inférieur à 1.

Par ailleurs, un faisceau de neutrons en incidence rasante peut être totalement réfléchi si son angle d'incidence est inférieur à l'angle critique θ_c défini par :

$$\sin(\frac{\Pi}{2} - \theta_c) = n_1$$

Or $\cos^2(\theta_c) = 1 - \sin^2(\theta_c) = n_1^2 = 1 - \frac{\lambda^2.\rho_1}{\Pi}$.

Soit

$$\sin(\theta_c) = \lambda.\sqrt{\frac{\rho_1}{\Pi}}$$

Si l'angle d'incidence est fixé, on peut alors considérer que la longueur d'onde critique, au-delà de laquelle il y aura réflexion totale est :

$$\lambda_c = \sin(\theta_c)\sqrt{\frac{\Pi}{\rho_1}}$$

On définit le vecteur de diffusion $\vec{Q} = \overrightarrow{k_r} - \overrightarrow{k_i}$,[109] on a alors $Q_c = \frac{4\Pi}{\lambda}.\sin(\theta_c)$.
On travaille souvent avec la grandeur $q = \frac{Q}{2}$, et on peut également définir un vecteur de diffusion critique q_c tel que :

$$q_c = \frac{Q_c}{2} = \frac{2\Pi}{\lambda}.\sin(\theta_c) = 2.\sqrt{\Pi\rho_1} \tag{5.21}$$

Pour des valeurs de vecteurs de diffusion inférieures à Q_c, il y a réflexion totale de l'onde incidente.

5.2.5.3 Réflectivité par une interface plane

Considérons maintenant une interface parfaitement plane entre l'air d'indice 1 et un milieu infini ($z < 0$) d'indice n_1. On cherche à déterminer la réflectivité R, dite de Fresnel, d'une telle interface. Ici toutes les grandeurs ne dépendent que du paramètre z.
On a pour solution de l'équation de Schrödinger[110] :

- L'onde dans l'air : $\Psi_0(z) = A_0 \exp(i.q_0.z) + B_0 \exp(-i.q_0.z)$

- l'onde dans le milieu 1 : $\Psi_1(z) = A_1 \exp(i.q_1.z)$(il n'y pas de terme provenant de $z = \infty$)

Par continuité en z = 0,[110,111] nous pouvons écrire : $A_0 + B_0 = A_1$ et $q_0.(A_0 - B_0) = A_1.q_1$. Soit $A_0 = \frac{q_0+q_1}{2q_0}.A_1$ et $B_0 = \frac{q_0-q_1}{2q_0}.A_1$

L'expression de la réflectivité R est donc :

$$R = \left|\frac{B_0}{A_0}\right|^2 = \left|\frac{q_0 - q_1}{q_0 + q_1}\right|^2$$

Or, $q_1^2 = q_0^2 - 4\Pi\rho_1 = q_0^2 - q_c^2$, car $q_c^2 = 4\Pi\rho_1$. On a donc :

$$R = \left|\frac{1 - \left(1 - \left(\frac{q_c}{q_0}\right)^2\right)^{1/2}}{1 + \left(1 - \left(\frac{q_c}{q_0}\right)^2\right)^{1/2}}\right|^2$$

La figure 5.10 montre l'allure d'une courbe de réflectivité de neutrons (R en fonction de $q = q_0 = \frac{Q}{2}$) typique dans le cas d'une interface air-silicium :

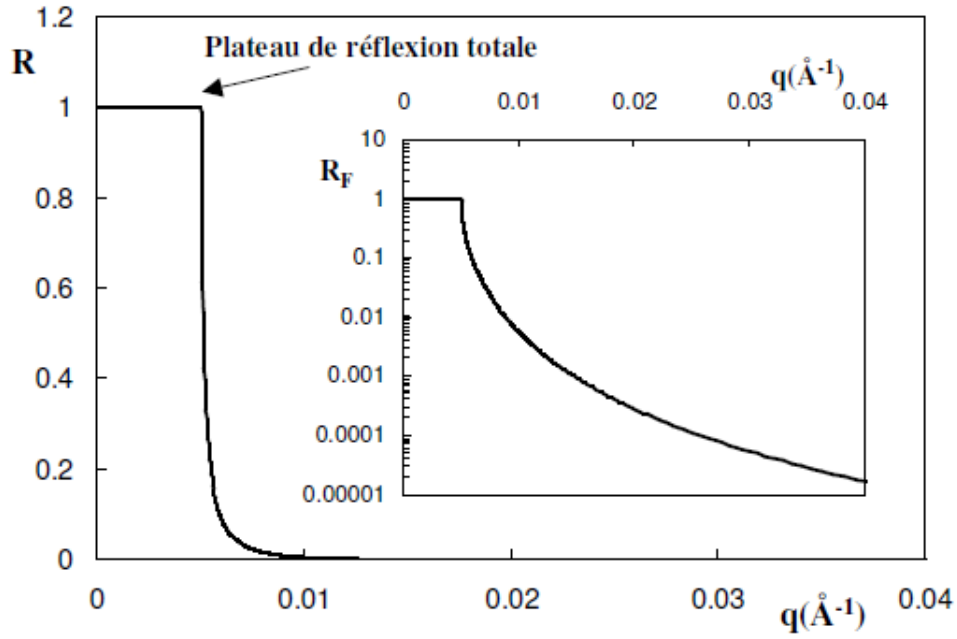


Figure 5.10: Représentation linéaire et semi-logarithmique de la réflectivité de Fresnel en fonction de q pour une interface air/silicium. Dans ce cas ρ = 2.07 10^{-6} Å^{-2}, ce qui donne q_c = 5.09 10^{-3} Å^{-1}

On remarque que, pour $q < q_c$, le plateau correspondant à la réflexion totale, et pour $q > q_c$, une décroissance rapide qui au-delà de $3\,q_c$ est proportionnelle à $\frac{1}{q^4}$.[108]

5.2.5.4 Réflectivité pour un système multicouches

Considérons un système constitué de trois milieux (comme dans le cas d'une monocouche déposée à l'interface air-eau).

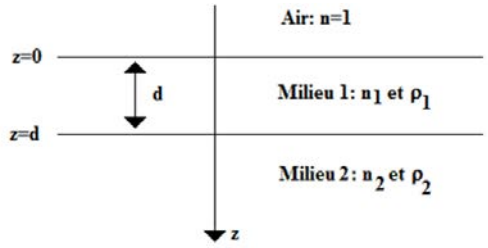


Figure 5.11: Représentation schématique d'un système à une couche homogène d'épaisseur d (milieu 1) déposée sur un substrat (milieu 2).

En raisonnant de la même façon que dans le cas d'une interface plane entre deux milieux d'indices optiques différents (voir 5.2.5.3), on montre[112] que la réflectivité a pour expression :

$$R = \frac{\cos(2q_1.d)\left[1+\left(\frac{q_2}{q_0}\right)^2-\left(\frac{q_1}{q_0}\right)^2-\left(\frac{q_2}{q_1}\right)^2\right]+1-4\frac{q_2}{q_0}+\left(\frac{q_2}{q_0}\right)^2+\left(\frac{q_1}{q_0}\right)^2+\left(\frac{q_2}{q_1}\right)^2}{\cos(2q_1.d)\left[1+\left(\frac{q_2}{q_0}\right)^2-\left(\frac{q_1}{q_0}\right)^2-\left(\frac{q_2}{q_1}\right)^2\right]+1+4\frac{q_2}{q_0}+\left(\frac{q_2}{q_0}\right)^2+\left(\frac{q_1}{q_0}\right)^2+\left(\frac{q_2}{q_1}\right)^2}$$

La courbe de réflectivité, R en fonction de q_0, présente alors des oscillations dont la fréquence est donnée par $2q_1.d = m.2\prod$, où m est un entier. Ces oscillations s'appellent « les franges de Kiessig ».

La figure 5.12 montre l'allure de la courbe R fonction de q_0 dans le cas d'une mince couche de nickel de 30 nm d'épaisseur posée sur un substrat de silicium :

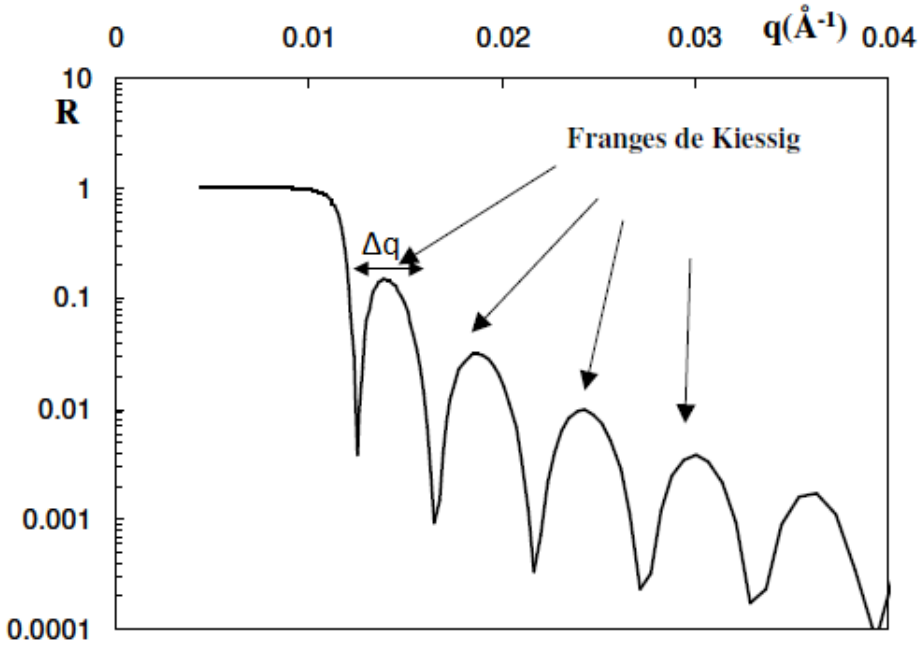


Figure 5.12: Exemple de réflectivité R calculée pour une couche mince de nickel d'épaisseur 500 Å ($\rho = 9.4\ 10^{-6}$ Å^{-2}) déposée sur un substrat de silicium.

La période des franges de Kiessig permet d'accéder à l'épaisseur d de la couche mince :

$$\triangle q = \frac{2\Pi}{d}$$

Pour un système comportant davantage de couches, le calcul de la réflectivité s'effectue de façon analogue. Les oscillations observées sont alors caractéristiques des différentes épaisseurs des couches.

5.2.5.5 Etude de la rugosité

En pratique les interfaces entre les différentes couches ne sont pas parfaitement planes mais présentent une certaine rugosité. On peut modéliser cette rugosité par une distribution gaussienne :

$$G(z) = \frac{1}{\sqrt{2\Pi\sigma}} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma^2}\right)$$

Où σ est la rugosité moyenne à l'interface.

Le profil de densité d'une couche peut s'écrire selon l'expression suivante[110] :

$$\rho(z) = \sum \frac{\rho_i - \rho_{i+1}}{2} \left(1 + erf\left(\frac{z - z_i}{\sqrt{2}\sigma_i}\right)\right)$$

Où ρ_i, σ_i et z_i sont respectivement la densité de longueur de diffusion, la rugosité moyenne et la distance à la surface de la couche i et erf est la fonction d'erreur.

L'effet principal de la rugosité est d'atténuer l'amplitude des franges, de façon d'autant plus importante que q_0 est grand. A cause de la rugosité, une partie de l'intensité est diffusée dans d'autres directions que la direction spéculaire.

5.2.5.6 Mesures expérimentales

Notons tout d'abord que pour mesurer la réflectivité d'un échantillon, il faut normaliser l'intensité du faisceau réfléchi par l'intensité du faisceau incident pour chaque valeur du vecteur de diffusion q.

La mesure d'une courbe de réflectivité peut se faire de deux façons différentes. La première consiste à utiliser un faisceau de neutrons de longueur d'onde fixée et de faire varier pas à pas l'angle θ, on mesure alors l'intensité réfléchie par l'échantillon. C'est une méthode analogue à celle utilisée pour la réflectivité des rayons x. La seconde technique, dite du temps de vol[109] consiste à travailler avec un angle θ fixé et à faire varier la longueur d'onde λ. Cette dernière est liée à la vitesse du neutron par la relation $\lambda = \frac{h}{m_n v}$. Ainsi pour accéder aux longueurs d'onde souhaitées, on sélectionne les neutrons en fonction de leur vitesse v à partir du faisceau incident grâce à un dispositif "hacheur" qui ne laisse passer le faisceau que par intermittence. Si on note L la distance entre le hacheur et le détecteur, t est le temps mis pour parcourir cette distance ($t = \frac{L}{v}$), on obtient :

$$\lambda(\mathring{A}) = \frac{h}{m_n L} t = \frac{t(s)}{252.7 L(m)}$$

Le hacheur doit être réglé de sorte que les neutrons les plus lents d'une impulsion arrivent sur l'échantillon avant les neutrons les plus rapides de la suivante.

Réflectomètre EROS

Les mesures que nous avons effectuées ont été réalisées sur le réflectomètre EROS au LLB. Le schéma de principe de ce réflectomètre[111] est donné sur la figure 5.13 :

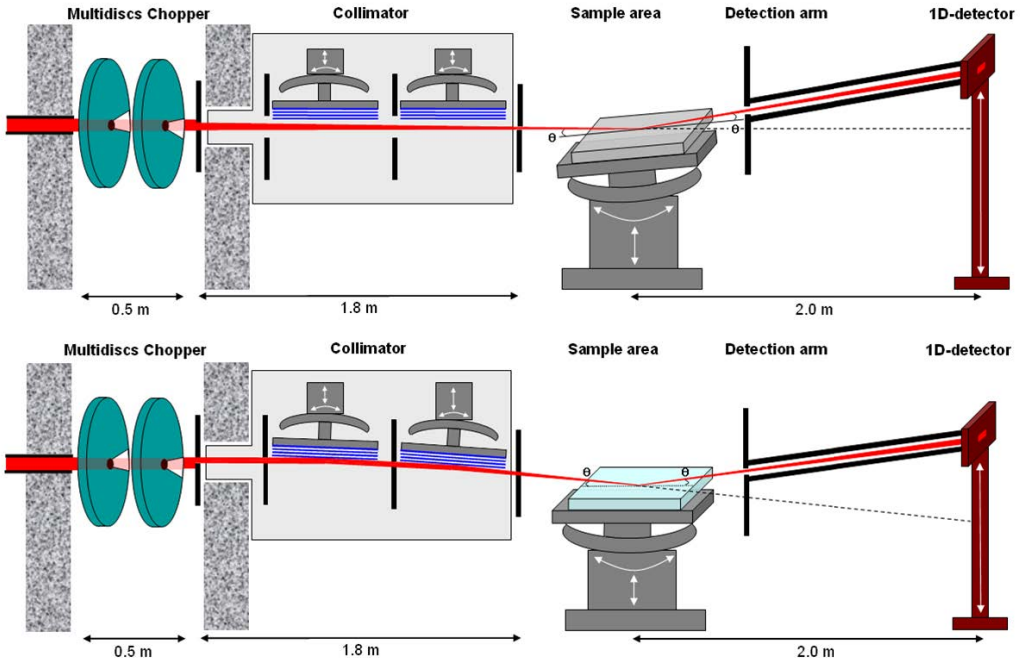


Figure 5.13: Schéma du réflectomètre EROS.

Les neutrons sont produits dans le réacteur Orphée par fission de l'uranium 235, ils sont ensuite thermalisés avec de l'hydrogène liquide à une température de 20 K environ, puis dirigés vers le réflectomètre grâce à un guide de neutrons. A l'entrée de ce dernier, on dispose d'un faisceau polychromatique avec des longueurs d'onde λ variant de 3 Å à 25 Å.
Le faisceau est ensuite bloqué par intermittence par un hacheur constitué d'un disque en matériau absorbant muni d'une fente qui tourne à vitesse constante. Cela permet de sélectionner les longueurs d'onde nécessaires pour les mesures. Le faisceau passe ensuite par un collimateur de longueur D_c, de l'ordre de 1.8 m, dont les fentes d'entrée et de sortie sont réglables, ce qui permet de fixer la résolution angulaire du faisceau. Le faisceau arrive ensuite sur l'échantillon, sur lequel il se réfléchit, pour enfin atteindre le détecteur à He^3, où sont comptés les neutrons en fonction de leur longueur d'onde. La position du détecteur est réglable.
La relation qui permet de relier la hauteur de mesure à l'angle d'incidence θ est la suivante :

$$\tan(2\theta) = \frac{h_d - h_0}{D_{échantillon-détecteur}}$$

Avec h_d la hauteur du détecteur et du faisceau réfléchi, h_0 la hauteur du faisceau direct et $D_{échantion-détecteur}$ la distance entre l'échantillon et le détecteur.

5.2.5.7 Traitement des données

Pour extraire des mesures de réflectivité les différents paramètres caractérisant notre échantillon, on doit construire un modèle de ce dernier, constitué de couches parallèles superposées. Chaque couche est définie par son épaisseur et sa densité de longueur de diffusion. La rugosité entre deux

couches peut, si on le souhaite, être aussi paramétrée. La réflectivité calculée est alors comparée à la réflectivité expérimentale. On ajuste alors les paramètres du modèle à partir de la minimisation de la fonction χ^2.

5.2.5.8 Réglages expérimentaux

Nous avons travaillé sous angle d'incidence fixe, le faisceau de neutrons collimaté, produit par le réacteur Orphée, a été dévié par deux supers miroirs. Pour une expérience donnée, nous avons utilisé, en fonction du contraste, deux angles (1° et 3.08° ou 1.5° et 3.08°), afin d'accéder à des vecteur de diffusion q_z compris entre 0.008 et 0.18 $Å^{-1}$ à partir d'un faisceau de neutrons ayant des longueurs d'onde comprises entre 3 et 25 Å. Nous avons utilisé une résolution de longueur d'onde constante $\frac{\triangle\lambda}{\lambda} = 0.11$ et une collimation nous donnant une résolution angulaire $\frac{\triangle\theta}{\theta} = 0.03$, ce qui nous a fourni une résolution pour le vecteur de diffusion $\frac{\triangle q_z}{q_z}$ de l'ordre de 0.12.

Les expériences ont été réalisées *in situ* sur une cuve de Langmuir montée sur un système antivibratoire actif (Accurion) et placée dans une boîte en PMMA afin d'éviter sa contamination avec des poussières et tout échange entre l'eau lourde et l'eau légère de l'atmosphère.

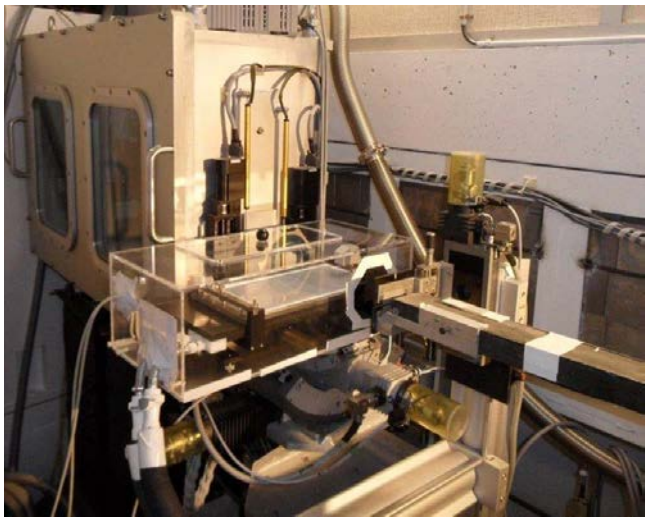


Figure 5.14: Photographie du montage expérimental utilisé dans nos expériences de réflectivité de neutrons sur le réflectomètre EROS.[113]

La boîte a été percée par deux fenêtres en silicium pour laisser passer le faisceau de neutrons. Une fois l'expérience lancée, on vérifie que la valeur du vecteur d'onde critique reste constante sur une durée de 24 heures environ, ce qui montre qu'il n'y a pas eu d'échange avec l'eau légère de l'atmosphère. Une mesure de réflectivité de neutrons de la surface de l'eau seule est systématiquement effectuée avant le dépôt de la couche de PS-b-PAA.

Etant donné que le copolymère dibloc étudié a une partie hydrophobe (PS_D) deutérée et une partie hydrophile (PAA_H) hydogénée, il est donc possible de varier le contraste neutronique afin de sonder le profil de chacune des parties de la monocouche de copolymères séparément. Pour

cela, nous avons utilisée deux conditions de contraste au cours des expériences.
Tout d'abord, nous avons utilisé un mélange composé de 67 %/33 % de H_2O/D_2O dont la densité de longueur de diffusion est de 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$, ce qui correspond exactement à celle des chaînes PAA. Dans cette configuration, seule la partie PS_D est visible. Ensuite nous avons utilisé une sous-phase composée de 100 % de D_2O dont la longueur de diffusion est de 6.39 10^{-6} $Å^{-2}$, cette valeur n'est pas exactement celle du polystyrène deutéré qui est légèrement plus élevée (6.5 10^{-6} $Å^{-2}$). Cependant la différence de densité de longueur de diffusion entre les chaînes PAA hydrogénées et l'eau lourde étant bien plus importante qu'entre le polystyrène et l'eau lourde, on a négligé alors la contribution de la partie PS_D dans la modélisation des courbes de réflectivité de neutrons. De plus, cette approximation est d'autant plus légitime que la masse de la partie PAA est trois fois plus grande que la masse de la partie PS du copolymère. Le DMF hydrogéné est le solvant de dépôt utilisé pour étaler les chaînes de copolymères à l'interface air-eau, sa densité de longueur de diffusion est de 0.7 10^{-6} $Å^{-2}$.

Avant toute modélisation, la diffusion incohérente a été soustraite des mesures de réflectivité. Cette dernière est mesurée dans une géométrie hors spéculaire, comme présentée dans la référence,[113] et avait respectivement pour valeur 9 10^{-6} pour le mélange de 67 %/33 % de H_2O/D_2O et 3.5 10^{-6} pour 100 % de D_2O. Les données ont été analysées par ajustement du modèle en utilisant le formalisme de Parratt. L'interface a été décrite par une série de couches, chacune étant caractérisée par une épaisseur, une longueur de diffusion et une rugosité. On notera que la résolution expérimentale du spectromètre a été prise en compte dans le calcul de la réflectivité du modèle.

5.3 Les rayons x

5.3.1 Introduction

Les rayons x sont une onde électromagnétique composée d'un champ électrique $\vec{E}$ et d'un champ magnétique $\vec{B}$ se propageant dans la direction du vecteur d'onde $\vec{k}$ avec $k = \frac{2\Pi}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde.[114] A cette onde, on associe un photon d'énergie $E = \frac{hc}{\gamma}$, où γ est la fréquence de l'onde, h la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. En arrivant sur une charge, ce champ va mettre en mouvement la charge qui réémet une onde électromagnétique de même fréquence. Si l'énergie de cette onde réémise est identique à l'énergie de l'onde incidente, on parle de diffusion élastique, si ce n'est pas le cas, on a alors une diffusion inélastique.
Les longueurs d'onde des rayons x étant de l'ordre de l'Angström, le rayonnement incident sonde le matériau qu'il traverse comme un milieu discontinu. Par ailleurs, un phénomène de diffraction se produit avec les interférences entre les différents rayonnements issus de tous les atomes du cristal. Le rayonnement total réémis dépend donc de la structure du milieu.

5.3.2 Interaction rayon x - matière

5.3.2.1 Rayonnement diffusé par un atome

Considérons une charge q, placée en O, sur laquelle une onde électromagnétique arrive :

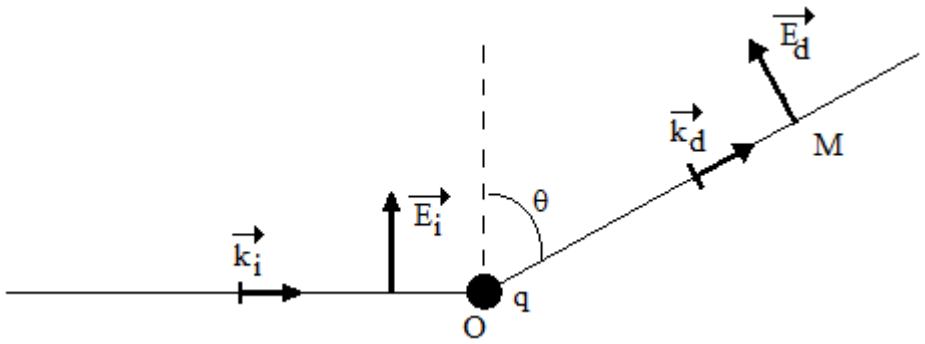


Figure 5.15: Représentation schématique de la diffusion d'un rayonnement x par une particule chargée.

Le champ électrique incident a pour amplitude :

$$E_i(M,t) = E_0.\exp\left[i(\omega.t - \vec{k_i}.\overrightarrow{OM})\right] \tag{5.22}$$

Le champ électrique diffusé par la charge a alors pour expression au point M :

$$E_d(M,t) = \frac{q^2}{m_q c^2 OM} E_0 \sin(\theta).\exp\left[i(\omega.t - \vec{k_d}.\overrightarrow{OM})\right] \tag{5.23}$$

avec m_q la masse de la charge et c la célérité de la lumière dans le vide.

Sachant qu'un atome est composé de protons et d'électrons, et que la masse d'un électron ($m_e = 9.1\ 10^{-31}\,Kg$) est très faible devant celle d'un proton ($m_p = 1.67\ 10^{-27}\,\mathrm{Kg}$), l'intensité diffusée sera quasi uniquement due aux électrons.
Considérons maintenant un atome centré sur le point O, dont la répartition des électrons est caractérisée par la densité électronique $\rho_a(\overrightarrow{OP})$ et la densité volumique de charge $\rho_a(\overrightarrow{OP}) * (-e)$.[115]
L'amplitude du champ élémentaire électrique au point M réémis par la charge située autour du point P a pour expression :

$$\mathrm{d}E_d(M,t) = \frac{e^2 \rho_a(\overrightarrow{OP}).d\tau_p}{m_e c^2 PM} E_0 \sin(\theta_p) \exp\left[i\vec{k_i}.\overrightarrow{OP})\right] \exp\left[i(\omega.t - \vec{k_d}.\overrightarrow{PM})\right] \tag{5.24}$$

Or $\overrightarrow{PM} = \overrightarrow{OM}$-$\overrightarrow{OP}$ avec $\overrightarrow{OM} \gg \overrightarrow{OP} \Longrightarrow PM \simeq OM$ et $\sin(\theta_p) \approx \sin(\theta)$.

On a donc :

$$\mathrm{d}E_d(M,t) = \frac{e^2}{m_e c^2 OM} E_0 \sin(\theta) \exp\left[i(\omega.t - \vec{k_d}.\overrightarrow{OM})\right] .\rho_a(\overrightarrow{OP}).\exp\left[i(\vec{k_d} - \vec{k_i}).\overrightarrow{OP})\right] .d\tau_p \tag{5.25}$$

En posant $\vec{K} = \vec{k_d} - \vec{k_i}$, le champ électrique total réémis par l'atome a donc pour amplitude :

$$E_d(M,t) = \frac{e^2}{m_e c^2 OM} E_0 \sin(\theta) \exp\left[i(\omega.t - \vec{k_d}.\overrightarrow{OM})\right] . \iiint_{P \epsilon espace} \rho_a(\overrightarrow{OP}). \exp\left[i\vec{K}.\overrightarrow{OP}\right] .d\tau_p \quad (5.26)$$

Le terme $\iiint_{P \epsilon espace} \rho_a(\overrightarrow{OP}). \exp\left[i\vec{K}.\overrightarrow{OP}\right] .d\tau_p$ correspond à la transformée de Fourier $TF(\rho_a)(\vec{K})$ de la densité électronique de l'atome considéré, et le terme précédent l'intégrale correspond au champ électrique diffusé par un électron.

L'intensité diffusée par l'atome est donc :

$$I_d = E_d.E_d^* = I_{éléctron}(M).\left|TF(\rho_a)(\vec{K})\right|^2 \quad (5.27)$$

où $I_{éléctron}(M)$ est l'intensité de l'onde émise par un électron situé en O.

5.3.2.2 Rayonnement diffusé par un cristal

5.3.2.2.1 cristal tridimensionnel

Un cristal est un ensemble organisé d'atomes, soumis à une onde électromagnétique, chacun des atomes va diffuser une onde. Ces ondes sont cohérentes entre elles et vont donc interférer. On parle alors de diffraction par les rayons x. La triple périodicité spatiale du cristal peut être décrite par 3 vecteurs de base, que l'on note $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$.

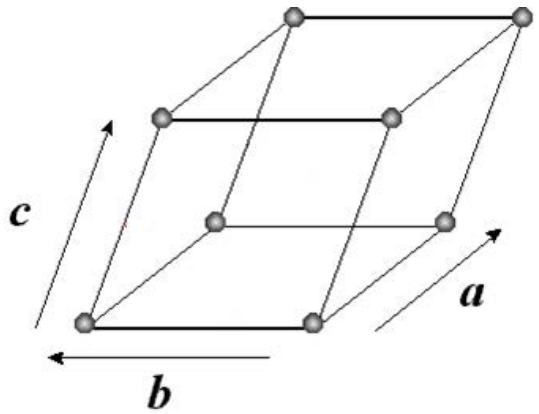


Figure 5.16: Représentation schématique d'un cristal tridimensionnel.

La position $\vec{A}_{pqr}$ d'un atome du cristal est donc repérée par $\vec{A}_{pqr} = p.\vec{a} + q.\vec{b} + r.\vec{c}$, où p, q et r

sont des entiers. On a donc une densité électronique totale du cristal du type :

$$\rho(\overrightarrow{OP}) = \sum_{p,q,r} \rho_a(\overrightarrow{OP} - \overrightarrow{OA}_{pqr})$$

Après plusieurs étapes de calcul, l'expression de la transformée de Fourier $TF(\rho)(\vec{K})$ de la densité électronique du cristal considéré devient :

$$TF(\rho)(\vec{K}) = S(\vec{K}).F(\vec{K}) \tag{5.28}$$

Avec :

- $S(\vec{K}) = \sum_{p,q,r} \exp\left[i\vec{K}.(\overrightarrow{OA}_{pqr})\right]$ est le facteur de forme. Ce terme dépend de la forme du cristal.

- $F(\vec{K}) = \iiint_{P\epsilon espace} \rho_a(\overrightarrow{OP} - \overrightarrow{OA}_{pqr}).\exp\left[i\vec{K}.(\overrightarrow{OP} - \overrightarrow{OA}_{pqr}))\right].d\tau_p$ est le facteur de structure. C'est la transformée de Fourier de la distribution électronique dans la maille élémentaire.

L'intensité diffusée par le cristal dans la direction $\vec{K}$ est proportionnelle à :

$$\left|TF(\rho)(\vec{K})\right|^2 = \left|S(\vec{K})\right|^2.\left|F(\vec{K})\right|^2$$

5.3.2.2.2 Etude du facteur de forme

On considère un cristal dont le motif se répète P, Q, et R fois dans les directions respectives $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$. On a donc :

$$S(\vec{K}) = \sum_{p,q,r} \exp\left[i\vec{K}.(\overrightarrow{OA}_{pqr})\right] = \sum_{p,q,r} \exp\left[i\vec{K}.(p\vec{a} + q\vec{b} + r\vec{c})\right]$$

soit

$$S(\vec{K}) = \sum_{p=0}^{p=P-1} \exp\left[i\vec{K}.p\vec{a}\right].\sum_{q=0}^{q=Q-1} \exp\left[i\vec{K}.q\vec{b}\right].\sum_{r=0}^{r=R-1} \exp\left[i\vec{K}.r\vec{c}\right]$$

d'où

$$\left|S(\vec{K})\right|^2 = \frac{\frac{\sin^2(P.\vec{K}.\vec{a})}{2}.\frac{\sin^2(Q.\vec{K}.\vec{b})}{2}.\frac{\sin^2(R.\vec{K}.\vec{c})}{2}}{\frac{\sin^2(\vec{K}.\vec{a})}{2}.\frac{\sin^2(\vec{K}.\vec{b})}{2}.\frac{\sin^2(\vec{K}.\vec{c})}{2}}$$

Considérons la fonction $f : x \longrightarrow \frac{\frac{\sin^2(Nx)}{2}}{\frac{\sin^2(x)}{2}.}$. La courbe représentative de f est tracée sur la figure 5.17 pour N = 10 et N = 100.

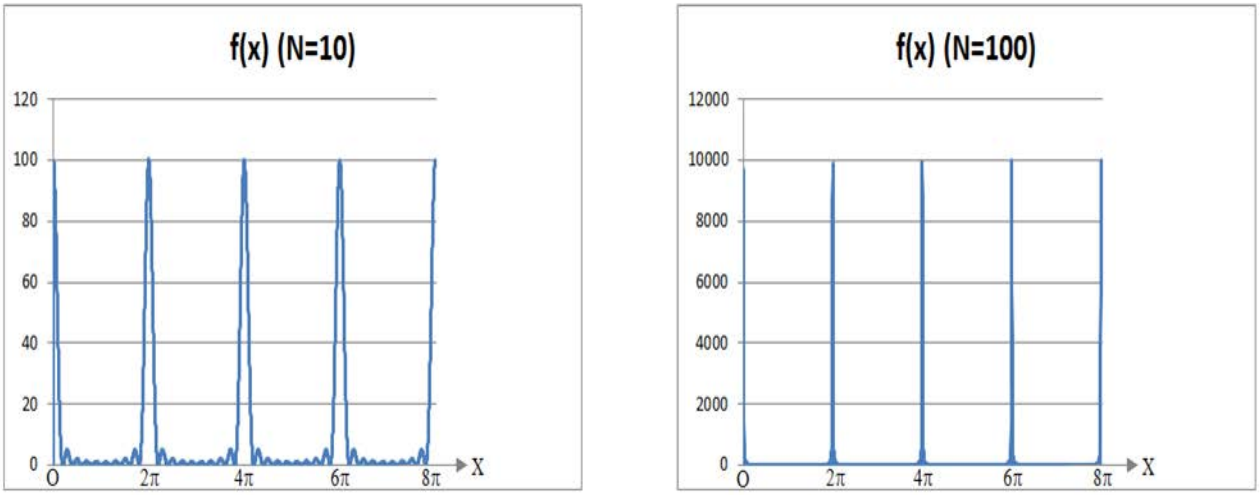


Figure 5.17: Représentation graphique de la fonction f définie ci-dessus.

On constate que plus N est grand (c'est à dire plus le nombre de répétitions du motif dans une direction donnée est grand dans le cristal), plus la fonction f se rapproche d'une succession de pics de Dirac pour les valeurs de x multiples de 2Π. Dans le cas d'un cristal, on en déduit donc qu'il y a un champ électromagnétique d'amplitude non nulle qu'autour de certaines directions particulières correspondant aux interférences constructives. Ces directions sont associées aux vecteurs vérifiant les conditions dites de Laue[116] :

$$\vec{K}.\vec{a} = h.2\Pi$$
$$\vec{K}.\vec{b} = k.2\Pi$$
$$\vec{K}.\vec{c} = l.2\Pi$$

Où (h, k, l) sont des entiers appelés indices de Miller.

Pour un réseau bidimensionnel les conditions d'interférences constructives se limitent aux relations suivantes : $\begin{matrix}\vec{K}.\vec{a} = h.2\Pi \\ \vec{K}.\vec{b} = k.2\Pi\end{matrix}$.

5.3.2.2.3 Cristal bidimensionnel

Pour un cristal bidimensionnel, le réseau cristallin est entièrement défini par deux vecteurs de base $\vec{a}$ et $\vec{b}$. En procédant de façon analogue à ce qui a été fait précédemment, on obtient un facteur de forme du type : $S(\vec{K}) = \sum_{p,q} \exp\left[i\vec{K}.(\overrightarrow{OA}_{pq})\right]$.

5.3.2.3 Diffraction et réseau réciproque

Au réseau cristallin caractérisé par les vecteurs $\vec{a}$, $\vec{b}$ et $\vec{c}$ on associe un réseau réciproque caractérisé par les vecteurs $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$ et $\vec{c}^*$ définis de la façon suivante :

$$\vec{a}^*.\vec{a} = 2\Pi \quad \vec{b}^*.\vec{b} = 2\Pi \quad \vec{c}^*.\vec{c} = 2\Pi$$
$$\vec{a}^*.\vec{b} = 0 \quad , \quad \vec{b}^*.\vec{a} = 0 \quad , \quad \vec{c}^*.\vec{a} = 0$$
$$\vec{a}^*.\vec{c} = 0 \quad \vec{b}^*.\vec{c} = 0 \quad \vec{c}^*.\vec{b} = 0$$

Les vecteurs $\vec{K}_{hkl} = h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^*$, vérifient les conditions de Laüe définies précédemment. La diffraction par un cristal tridimensionnel produit donc une intensité non nulle uniquement autour des directions $\vec{k_d}$ telles que $\vec{k_d} + \vec{K}_{hkl} = \vec{k_d} + h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^*$.

Pour le cristal bidimensionnel, les directions privilégiées sont donc les suivantes : $\vec{k_d} + \vec{K}_{hk} = \vec{k_d} + h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + l.\vec{c}^*$. Ici l n'est pas forcément un entier car le vecteur $\vec{K}$ ne doit vérifier que deux conditions de Laue. Par conséquent, le réseau réciproque correspond à un réseau de tiges de Bragg, perpendiculaire au plan ($\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$).

5.3.2.4 Exploitation expérimentale pour une monocouche

Une monocouche se comporte comme un réseau bidimensionnel, défini par les vecteurs $\vec{a}$ et $\vec{b}$. On définira le vecteur $\vec{c}$ comme un vecteur colinéaire à $\vec{U_z}$, vecteur orthogonal à la surface contenue dans le plan (Oxy) :

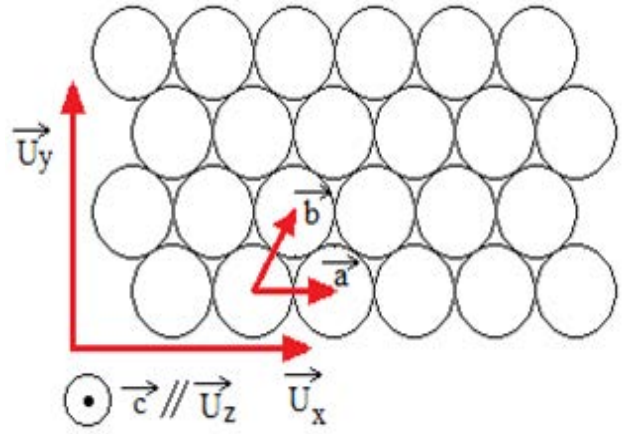


Figure 5.18: Représentation schématique d'un réseau bidimensionnel.

Les vecteurs du réseau réciproque $\vec{a}^*$ et $\vec{b}^*$ sont contenus dans le plan(Oxy), le vecteur $\vec{c}^*$ est donc colinéaire au vecteur $\vec{U_z}$.
On peut décomposer le vecteur $\vec{K}_{hk}$ définissant les directions où le rayonnement diffusé est maximal en deux termes :

$$\vec{K}_{hk} = \vec{Q}^{hk}_{xy} + \vec{Q}^{hk}_{z} = h.\vec{a}^* + k.\vec{b}^* + Q^{hk}_{z}.\vec{U}_z$$

$\vec{Q}^{hk}_{xy}$ est la composante dans le plan ($\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$) du vecteur de transfert . Cette composante du vecteur $\vec{K}_{hk}$ détermine les directions des pics de diffraction. Les termes h et k étant des entiers, il est

possible, par exemple, à partir de la mesure de l'amplitude de déterminer le paramètre de maille d (distance entre deux molécules) de la monocouche :

$$d = \frac{2\Pi}{Q_{xy}^{hk}}$$

$\vec{Q}_z^{hk}$ est la composante hors du plan. La distribution de l'intensité diffusée selon $\vec{Q}_z^{hk}$ nous permettra d'accéder à l'épaisseur de la monocouche. En effet, on peut montrer que l'épaisseur H de la monocouche peut être estimée par la relation suivante :

$$H = \frac{2\Pi}{\Delta Q_Z^{hk}}$$

où ΔQ_Z^{hk} est la largeur à mi-hauteur du pic selon la composante hors du plan.

5.3.3 Production et détection des rayons x

5.3.3.1 Production des rayons x

Les rayons x sont associés à une onde électromagnétique et à un photon. Les longueurs d'onde de l'onde électromagnétique sont comprises entre 0.5 Å et 25 Å. Les photons ont une énergie E comprise entre 1 keV et 100 keV.

On peut produire des rayons x à l'aide de tubes à rayons x en accélérant des électrons arrachés à une anode pour bombarder une cathode. La collision des électrons avec leur cible produit des rayons x dont le spectre est composé d'un rayonnement continu et d'un rayonnement discontinu qui dépend de la nature de la cathode.
On peut aussi produire des rayons x à l'aide d'un rayonnement synchrotron ou rayonnement de courbure, créé par l'accélération importante de particules chargées. En effet, on accélère dans un premier temps des électrons linéairement, ils sont ensuite transférés dans un accélérateur circulaire où ils vont progressivement augmenter leur énergie cinétique jusqu'à atteindre des énergies de l'ordre du GeV. Une fois l'énergie voulue atteinte, ils sont stockés sur un anneau de stockage quasi-circulaire, composé de portions rectilignes et de portions circulaires. A chaque changement de direction sur cet anneau, il y a émission d'un rayonnement électromagnétique blanc qui est utilisé par une ligne de lumière (voir figure 5.19).

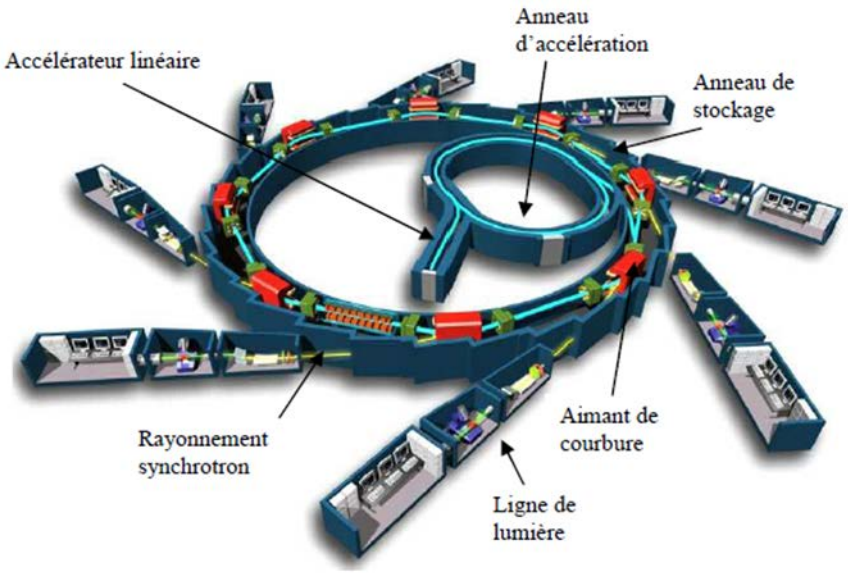


Figure 5.19: Représentation schématique d'une source de fonctionnement synchrotron.

L'intensité du rayonnement dépend d'une part du nombre d'électrons circulant dans l'anneau de stockage et d'autre part de l'énergie de ces particules. Le spectre émis est continu et devra être filtré pour obtenir un rayonnement monochromatique.

Les expériences menées durant cette thèse utilisent uniquement les rayonnements synchrotrons comme source de rayons x. Nous avons travaillé sur deux synchrotrons différents :
- **E**uropean **S**ynchrotron **R**adiation **F**acility (**ESRF**) sur la ligne ID10B avec un rayonnement à 8 keV.

- **H**amburg **S**ynchrotron **R**adiation **L**aboratory **(HASYLAB)** sur la ligne BW1 avec un rayonnement à 9.5 keV.

5.3.3.2 Structure d'une ligne de lumière d'un synchrotron

Pour pouvoir utiliser le rayonnement synchrotron arrivant de l'anneau de stockage, ce dernier doit être conditionné, transmis jusqu'à l'échantillon, puis récupéré. Le schéma de principe des lignes de lumière utilisées pour les expériences est représenté sur la figure 5.20 :

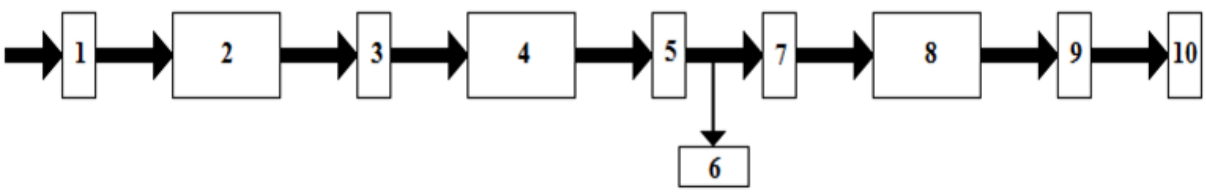


Figure 5.20: Représentation schématique des lignes de lumière utilisées lors de nos expériences.

Avec :

1 → Fentes primaires permettant de sélectionner la partie centrale du faisceau.
2 → Double monochromateur sélectionnant, grâce aux lois de Bragg, les photons d'énergie voulue.
3 → Fente permettant une collimation verticale du faisceau.
4 → Jeu de deux miroirs permettant de régler l'incidence du faisceau sur l'échantillon et de diminuer le bruit de fond en éliminant certaines harmoniques générées par le monochromateur.
5 → Fentes verticales et horizontales définissant la forme et la taille du faisceau incident.
6 → Moniteur mesurant le flux de photons arrivant sur l'échantillon.
7 → Atténuateurs en aluminium permettant de réduire l'intensité du flux incident.
8 → Echantillon placé sur un support permettant certains déplacements.
9 → Fentes de sortie permettant de collimater le faisceau diffracté.
10→ Détecteur

5.3.4 Diffraction des rayons x sous incidence rasante

5.3.4.1 Introduction

Etant donné leur longueur d'onde, les rayons x peuvent pénétrer selon les matériaux sur une distance variant de quelques micromètres à quelques millimètres. L'intensité du signal diffusé est proportionnelle au volume de l'échantillon intercepté par les rayons incidents. En incidence quelconque, le signal diffusé par la monocouche sera donc noyé dans le signal émis par la sous-phase et ne pourra donc être analysé correctement. Pour remédier à ce problème, nous utiliserons la technique des rayons x sous incidence rasante,[117,118] qui grâce à un faisceau arrivant sous un angle inférieur à l'angle de réflexion totale, permet de générer une onde évanescente ne pénétrant que très peu dans l'échantillon. Nous distinguerons deux variantes de cette technique d'analyse : le **GISAXS** (**G**razing **I**ncidence **S**mall **A**ngle **X** ray **S**cattering) et le **GIXD** (**G**razing **I**ncidence **X** ray **D**iffraction).

5.3.4.2 Angle d'incidence et profondeur de pénétration.

Nécessitant des rayons x très intenses délivrés par les synchrotrons, cette technique s'est développée dans les années 90. Les résultats donnés dans cette partie sont détaillés dans l'article de J. Daillant et M. Alba[119] et dans la référence.[120] Pour les rayons x, l'air a un indice optique proche de 1 et l'eau un indice optique inférieur à 1. Son expression est :

$$n = 1 - \delta - i\beta$$

Le terme δ étant réel, il intervient dans la réfraction tandis que le terme $i\beta$ étant complexe, il représente l'absorption. Leurs expressions sont les suivantes : $\delta = \frac{\lambda^2 . r_e . \rho}{2\Pi}$ et $\beta = \frac{\mu\lambda}{4\Pi}$, où r_e est le

rayon classique de l'électron ($r_e = 2.83\ 10^{-13}$ cm), μ est le coefficient d'absorption linéaire du milieu, λ est la longueur d'onde des rayons x et ρ est la masse volume du milieu. Pour l'interface air-eau, on trouve $\delta \approx 3.8\,10^{-6}$ et $\beta \approx 10^{-8}$, pour un faisceau de rayons x à 8 keV ($\lambda = 1.55$ Å).

Dans le cas d'un faisceau incident de rayons x arrivant à l'interface air-eau sous un angle d'incidence critique θ_c, l'angle de réfraction est de l'odre de $\frac{10^{-8}}{2}$. L'angle d'incidence critique vérifie donc :

$$\sin(\frac{\Pi}{2} - \theta_c) = \cos(\theta_c) = 1 - \delta \Rightarrow \theta_c = \sqrt{2\delta}$$

Pour l'interface air-eau et un faisceau de rayons x d'énergie égale à 8 keV, on obtient $\theta_c \approx$ 2.8 mrad.

Pour des angles d'incidence θ_i plus petits que l'angle d'incidence critique θ_c, il n'existe plus de faisceau réfracté. On observe seulement l'apparition d'une onde évanescente sous l'interface dont l'amplitude décroît rapidement en exponentielle selon Q_z. Cette onde évanescente va nous permettre d'analyser les atomes de la monocouche sans la contribution de tous les atomes de la sous-phase. L'expression de la longueur de pénétration de cette onde est :

$$\xi(\theta_i) = \frac{\lambda\sqrt{2}}{4\Pi} \frac{1}{\sqrt{\sqrt{(\theta_i^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - (\theta_i^2 - 2\delta)}} \geqslant \xi(\theta_i = 0) = \frac{\lambda}{4\Pi\sqrt{2\delta}} = \frac{1}{4\sqrt{r_e.\Pi.\rho}}$$

Pour l'interface air-eau, à 8 keV, on trouve $\xi(\theta_i = 0) \approx 45$ Å.

5.3.4.3 Mesures expérimentales en configuration GISAXS et GIXD

Les mesures en configurations GISAXS et GIXD ont pu être réalisées simultanément, elles nous permettent d'obtenir des résultats différents et complémentaires. Le détecteur mesure l'intensité diffusée ou diffractée en fonction des angles θ_z et $2\theta_{xy}$, et donc en fonction de la composante dans le plan du vecteur de transfert, soit Q_{xy} et en fonction de la composante hors du plan de ce vecteur, soit Q_z. Le vecteur de transfert est défini tel que $\overrightarrow{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$.

Les mesures GISAXS ont lieu autour du rayon spéculaire qui doit être très collimaté, elles permettent d'accéder à des organisations à la surface de l'eau à l'échelle nanoscopique. Les mesures de GIXD quant à elles, permettent d'accéder à des informations sur la structure à l'échelle moléculaire des molécules présentes à la surface.

5.3.4.3.1 Réglages utilisés lors des mesures en GISAXS et GIXD

Les mesures GISAXS et GIXD ont été effectuées sur la ligne de lumière ID10B à la source synchrotron ESRF à Grenoble. La cuve a été posée sur un système antivibratoire actif (Accurion) et enfermée dans un boitier étanche au gaz He possédant des fenêtres en Kapton. Le faisceau de rayons x, d'énergie 8 keV (1.55 Å), a été sélectionné avec un double monochromateur à cristal

de diamant.
Ce faisceau, grâce à un double miroir, arrive sur la surface de la cuve avec un angle d'incidence de 2.4 mrad, inférieur à l'angle critique de réflexion totale air-eau (2.8 mrad à 8 keV). La taille du faisceau incident est fixée par l'ouverture de deux fentes optiques. Le signal diffusé a été mesuré à l'aide d'un détecteur à gaz (Ar/CO_2) à localisation verticale 1D.



Figure 5.21: Photographie du montage expérimental utilisé dans nos expériences de diffusion-diffraction de rayons x en incidence rasante réalisées sur la ligne ID10B.

A chaque position $2\theta_f$ dans le plan, l'intensité diffusée verticalement (selon Q_z) est enregistrée sur le détecteur. Les spectres sont alors obtenus par balayage de l'angle $2\theta_f$. Les mesures GISAXS et GIXD ont pu être réalisées sur la même monocouche car les deux configurations ont pu être montées simultanément.

Pour la configuration GISAXS, avec des angles $2\theta_f$ inférieurs à 1°, il faut des conditions d'expérience strictes. On utilise pour cela un faisceau incident petit et très peu divergent (fourni par la source onduleur de la ligne ID10B) et un collimateur composé de deux fentes à gap horizontal (de largeurs respectives 200 et 300 µm, séparées de D = 475 mm) pour l'intensité diffusée. La résolution angulaire est de l'ordre du 1 mrad.

Pour la configuration GIXD, les contraintes optiques et de résolution étant moins importantes, on définit la résolution horizontale par des fentes de Soller placées devant le détecteur. Les fentes de Soller que nous avons utilisées ont une largeur de 15 mm.

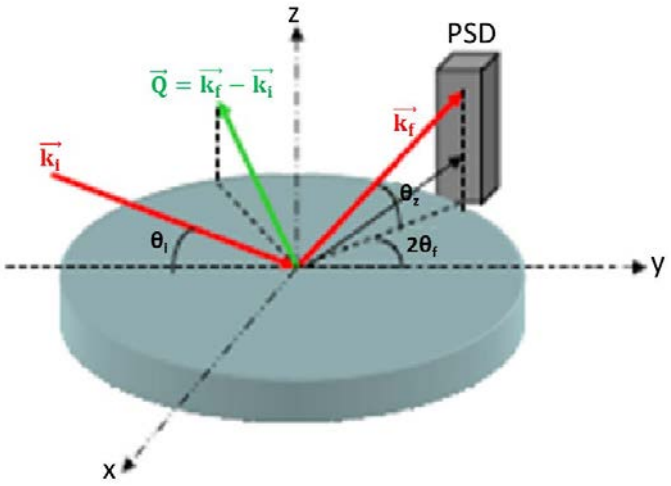


Figure 5.22: Configuration des mesures de diffusion de rayons x aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) et des mesures de diffraction de surface en incidence rasante (GIXD).

Caractérisation du moule organique et formation de nanostructures métalliques à son voisinage

Chapitre 6

Monocouches de copolymères polystyèrene-b-poly(acide acrylique) à l'interface air-eau

Ce chapitre est entièrement consacré à l'étude des monocouches de copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau et solide-eau. Il est organisé de la manière suivante : La première partie est une partie générale où nous présentons les effets du taux d'ionisation du bloc hydrophile (PAA) sur les isothermes de compression de la monocouche de copolymère ainsi que leur réversibilité. Dans les deuxième et troisième parties, nous décrivons de façon plus détaillée la thermodynamique du système et sa structure à l'échelle microscopique pour les deux cas suivants : à faible pH (pH = 2) quand les chaînes PAA sont totalement neutres et à haut pH (pH = 9) quand elles sont totalement chargées. Dans les quatrième et cinquième parties nous aborderons les effets de température et de salinité sur les isothermes de compression de ces monocouches de copolymères.

6.1 A faible force ionique et à différents taux d'ionisation de la partie hydrophile (PAA)

6.1.1 Etude thermodynamique à différents pHs

Pour connaître le comportement thermodynamique des monocouches de copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau, nous avons réalisé une série de mesures d'isothermes sur une large gamme de pH allant d'un pH acide égal à 2 à un pH basique égal à 11. Toutes ces isothermes ont été réalisées à température et vitesse de compression constante (T = 18 °C et V = 35 Å^2/molécule/min), en utilisant la même solution de dépôt. Nous avons vérifié au préalable que les isothermes obtenues à cette vitesse sont identiques à celles obtenues à une vitesse 10 fois plus faible, jusqu'à 3 Å^2/molécule/min et 10 fois plus grande jusqu'à 400 Å^2/molécule/min. La durée typique d'un cycle d'isotherme compression-expansion est d'environ une heure et quart.
Nous avons choisi de travailler dans un premier temps avec des sous-phases contenant le moins possible d'ions en solution. Pour obtenir des pHs acides, nous rajoutons dans la sous-phase de l'acide nitrique (HNO_3), et pour obtenir les pHs basiques de l'hydroxyde de sodium (NaOH). Ces sous-phases ont donc des forces ioniques différentes selon le pH (voir tableau 6.1). Elles sont calculées à partir de l'équation 1.8.

Lorsqu'on laisse à l'air de l'eau ultra-pure, son pH n'est pas de 7 mais de 5.5. Cela s'explique par le fait que du dioxyde de carbone (CO_2) se dissout dans l'eau pure à pression et température ambiante. Les couples (acide/base) mis en jeu sont CO_2/HCO_3^- et HCO_3^-/CO_3^{2-}, de pKa respectifs 6.35 et 10.3. Le pH a donc été ajusté pour toutes les sous-phases. On a donc tenu compte de la concentration de dioxyde de carbone dissout dans l'eau pour calculer la force ionique.

pH	$I\ (mol/L)$
2	10^{-2}
3	10^{-3}
4	10^{-4}
5	$0.9\ 10^{-5}$
6	$1.1\ 10^{-5}$
7	$1.1\ 10^{-5}$
8	$1.4\ 10^{-5}$
9	$2.3\ 10^{-5}$
10	$1.2\ 10^{-4}$
11	10^{-3}

Table 6.1: Force ionique en fonction du pH de la sous-phase en considérant que le pH de l'eau ultra-pure est de 5.5.

Il apparaît dans le tableau 6.1 que la force ionique est très faible entre pH = 4 et pH = 10 (de l'ordre de 10^{-4} mol/L au maximum). Les effets d'écrantage devraient donc être négligeables sur cette gamme de pH. Pour mémoire, la longueur de Debye λ_D est de l'ordre de 300 Å pour 10^{-4} mol/L à température ambiante. A pH = 3 et pH = 11, l'écrantage peut commencer à jouer

un rôle important (I = 10^{-3} mol/L, $\lambda_D \sim 9.5$ Å), et être important à pH = 2 (I = 10^{-2} mol/L, $\lambda_D \sim 30$ Å).

Les isothermes obtenues sont représentées sur la figure 6.1. Ces mesures mettent en évidence un effet important du pH sur l'allure générale de l'isotherme de compression. En effet, à pH élevé quand les chaînes PAA sont chargées, on observe une transition entre une phase diluée et une phase condensée avec la présence d'un plateau à pression de surface nulle. Au contraire, à faible pH (pH < pKa = 4.7), l'isotherme est caractérisée par deux plateaux : un premier plateau à pression de surface nulle et un second plateau situé à une pression de surface de l'ordre de 2.5 mN/m, suggérant l'existence d'une transition de phase du 1er ordre. Lorsque les chaînes PAA sont partiellement chargées à un pH intermédiaire situé autour de la valeur du pKa (à pH = 5), la largeur de ce plateau diminue et sa pente semble plus accentuée.

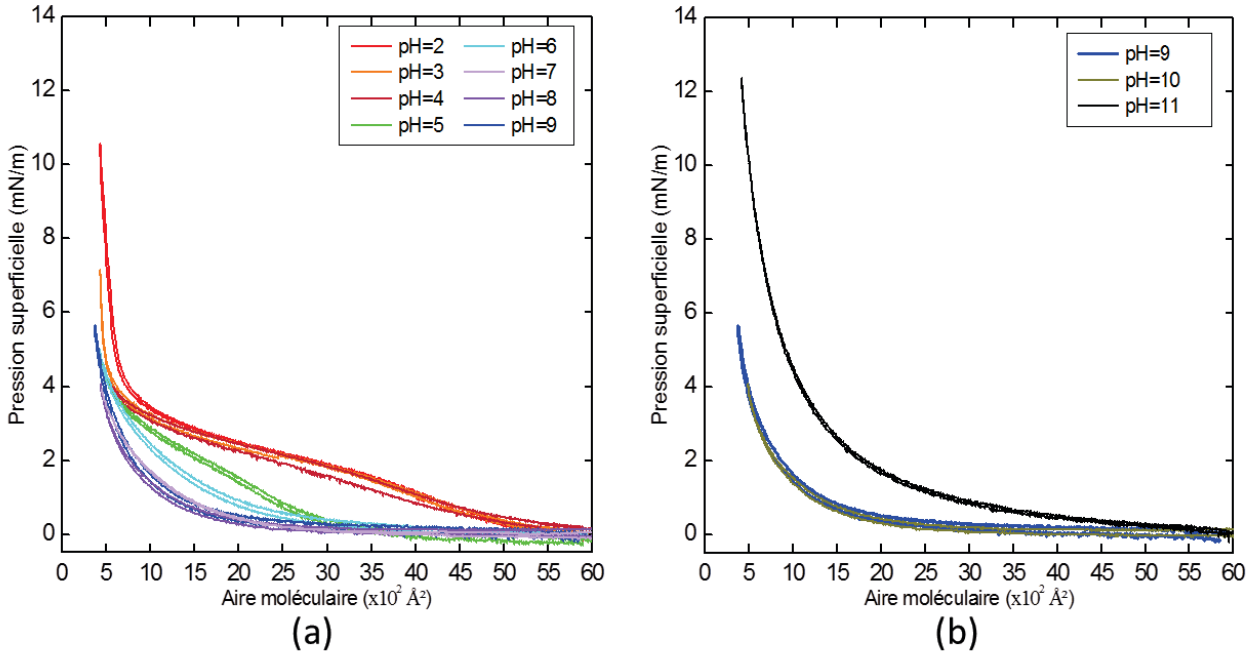


Figure 6.1: Cycles d'isothermes de compressions-expansions d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau et à différents pHs de la sous-phase. (a) de pH 2 à 9, (b) de pH 9 à 11.

Par ailleurs, on constate que l'allure des isothermes entre pH = 2 et pH = 4 est toujours la même, bien que la force ionique de la sous-phase varie fortement. Cet effet est compréhensible du fait qu'à faible pH, le copolymère est totalement neutre, il n'interagit donc pas avec les ions présents dans la sous-phase. En revanche, entre pH = 4 et pH = 7, l'allure des isothermes change alors que la force ionique ne varie pratiquement pas. Cela s'explique par l'ionisation progressive des chaînes hydrophiles du copolymère. Au-delà de pH = 7 et jusqu'à pH = 10, l'allure des courbes ne varie plus, et ce malgré l'augmentation de la force ionique et du pH. Cela s'explique par l'ionisation complète des chaînes PAA au delà de pH = 7 et par la faible valeur de la force ionique. Par contre, à pH = 11, l'isotherme diffère nettement des autres isothermes à partir d'une aire moléculaire de l'ordre de 5000 $Å^2$ avec des pressions plus élevées pour des aires moléculaires

identiques. Ce phénomène est probablement associé à la force ionique non négligeable de la sous-phase à pH = 11. De plus, il apparaît que le système est moins compressible à forte force ionique, qu'à faible force ionique, alors que l'écrantage des charges des chaînes de PAA chargées devrait mener au résultat inverse. Ce résultat *a priori* contre-intuitif sera discuté dans la partie 6.1.4 dédiée spécifiquement à l'effet de la force ionique.

Dans la littérature, l'interprétation «classique»[56] de ces résultats est que le plateau à pression non nulle caractéristique des isothermes à faibles pHs, est la signature d'une transition du 1er ordre, entre un régime champignon à faibles pressions (grandes aires moléculaires) où les chaînes neutres de PAA sont collapsées et un régime brosse à hautes pressions (faibles aires moléculaires) où elles sont étirées. Cette analyse est en accord avec l'absence de ce plateau sur les isothermes à pH $\geq$ 5 c'est à dire lorsque les chaînes hydrophiles sont chargées, car seule la configuration brosse serait présente, et ce quelle que soit la pression de surface. Cette configuration brosse serait induite par les fortes interactions électrostatiques entre les chaînes PAA et leur solvatation dans la sous-phase. Le processus donnant lieu au plateau caractéristique de l'isotherme est donc uniquement dépendant du taux d'ionisation de la partie hydrophile (chaînes PAA).

Cette étude thermodynamique met en évidence que le comportement des films de PS-b-PAA est fortement dépendant du pH et de la force ionique de la sous-phase. Néanmoins, de pH = 2 à pH = 9, la force ionique n'a pas d'influence, car seul le pH influe sur l'allure des isothermes. Nous allons donc par la suite réaliser une étude approfondie des monocouches de ce copolymère à ces deux pHs extrêmes. L'un de nos objectifs est de caractériser précisément la nature du "plateau" présent sur les isothermes à faible pH, que nous appellerons par la suite "pseudo-plateau", dans ce manuscrit.

6.1.1.1 Etude thermodynamique à faible pH : pH = 2 (PAA neutre)

6.1.1.1.1 Isothermes

La figure 6.2 représente trois cycles d'isothermes de compression et expansion réalisées successivement sur une même monocouche de copolymère PS-b-PAA déposée à l'interface air-eau sur une sous-phase aqueuse à pH = 2.

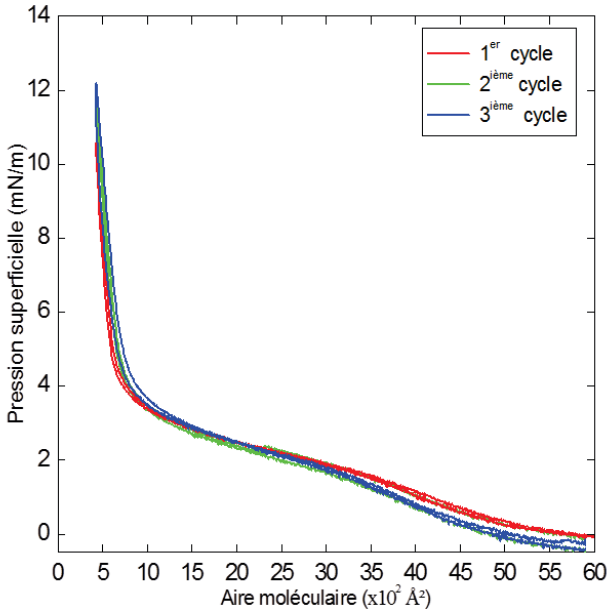


Figure 6.2: Cycles d'isothermes de compressions-expansions réalisées sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 2 et à T = 18 °C.

L'allure générale de ces isothermes est en accord avec celle publiée dans la littérature pour les mêmes longueurs des blocs du copolymère utilisé PS [3500 g/mol] -b- PAA [10800 g/mol].[56]
On remarque la présence de trois régions distinctes. Une première région située à grande aire moléculaire (entre 5000 et 3500 $Å^2$ par molécule) et à faible pression de surface (de 0.5 jusqu'à 2 mN/m), qui se caractérise par une augmentation relativement lente de la pression par rapport à la troisième phase localisée à faible aire moléculaire entre 750 et 450 $Å^2$ par molécule et à une pression de surface comprise entre 3.5 et 12 mN/m. Ces deux régions sont séparées par une zone intermédiaire, communément appelée « plateau », dont la pression de surface varie faiblement de 2 mN/m jusqu'à $\sim$ 3.5 mN/m sur une large gamme d'aire moléculaire de 3500 à 750 $Å^2$ par molécule. Les compressibilités de ces différentes phases sont respectivement de 285 m/N pour la première, de 65 m/N pour la troisième, et de 700 m/N pour la zone intermédiaire qui correspond au pseudo-plateau. Ces compressibilités sont calculées à partir de l'équation 1.3.

Nous constatons également que la compression et l'expansion de chacun des cycles d'isothermes se superposent sans hystérésis. Les trois cycles réalisés successivement sans temps d'attente sur la même monocouche sont en effet remarquablement superposés. Un temps d'attente de deux heures environ avant la décompression de la monocouche ne change pas ce résultat.

L'ensemble de ces mesures thermodynamiques nous permet de déduire que l'organisation de ces monocouches de copolymères à l'interface air-eau est parfaitement réversible et reproductible en fonction de la pression de surface à ce pH.

6.1.1.1.2 Stabilité temporelle

L'étude de la stabilité des monocouches est essentielle pour savoir si la monocouche étudiée est stable à l'interface air-eau. La stabilité temporelle de ces films n'a en effet pas été étudiée

dans la littérature. Elle sera un préalable très important pour le bon déroulement des mesures structurales que nous avons réalisées sur ces monocouches de copolymères, en particulier pour les mesures de réflectivité de neutrons qui nécessitent une longue durée d'acquisition.
Après la compression du film à l'interface air-eau jusqu'à une pression donnée, la mesure de sa stabilité peut se faire de deux manières différentes : la première consiste à asservir la pression et à observer la variation de l'aire moléculaire en fonction du temps, et la deuxième à imposer une aire moléculaire constante et à observer l'évolution temporelle de la pression. Dans notre cas, nous avons choisi d'utiliser la première approche, car, lors de nos mesures structurales que nous présentons dans le paragraphe 6.1.2, nous travaillons à pression de surface constante et aire moléculaire ajustable pour éviter la relaxation de la monocouche.

La figure 6.3 représente l'évolution de l'aire moléculaire en fonction du temps d'une monocouche de copolymère à pH = 2 comprimée à une pression superficielle fixe de 5 mN/m. La variation de l'aire moléculaire au cours du temps est extrêmement faible puisqu'elle est de l'ordre de 3 % en 1 heure. La très faible remontée de l'aire moléculaire entre 4 heures et 10 heures est due à l'évaporation de la sous-phase. Les copolymères PS-b-PAA à pH = 2 forment donc, à cette pression de 5 mN/m, une monocouche très stable à l'interface air-eau

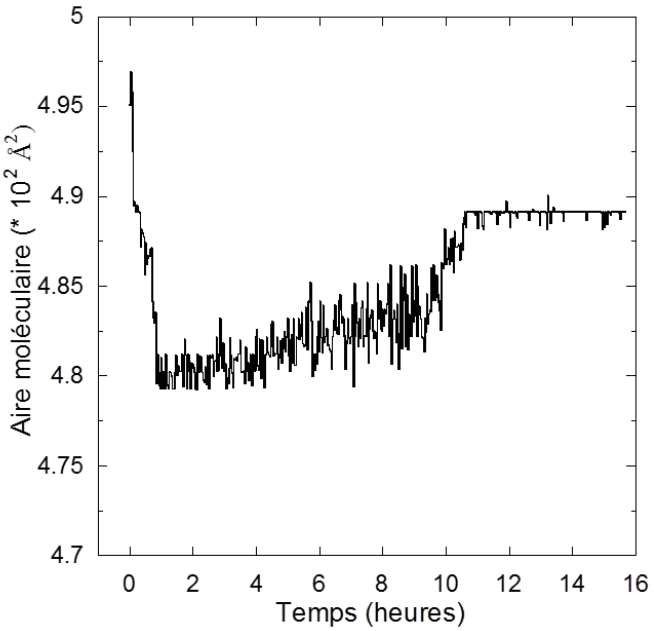


Figure 6.3: Stabilité temporelle d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau à pH = 2 et à T = 18 °C, asservie à une pression de surface de 5 mN/m.

6.1.1.2 Etude thermodynamique à haut pH : pH = 9 (PAA chargé)

6.1.1.2.1 Isothermes

Nous représentons sur la figure 6.4 les trois cycles d'isothermes de compression et expansion réalisées successivement sur une même monocouche de copolymère PS-b-PAA déposée à l'interface

air-eau sur une sous-phase aqueuse à pH = 9. Ces mesures ont été effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment dans le cas à pH = 2 (concentration, volume de la solution déposée, surface de la cuve, température et vitesse de compression).

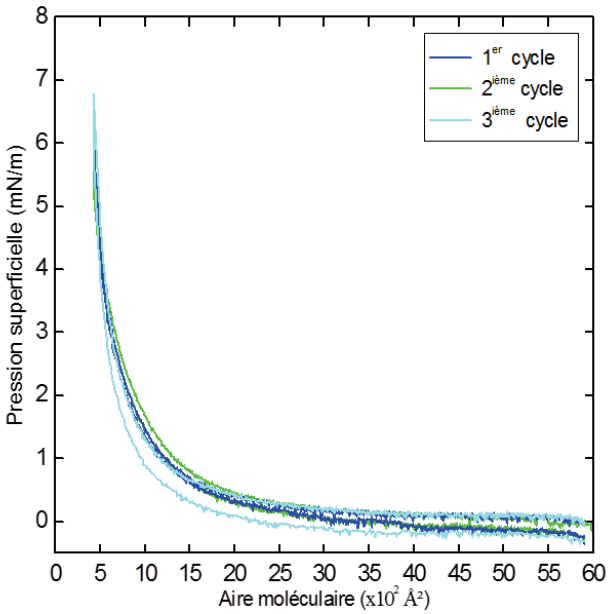


Figure 6.4: Cycles d'isothermes de compressions-expansions réalisés à pH = 9 et à T = 18 °C sur une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau à partir d'une aire moléculaire maximale de 6000 Å^2/molécule.

L'allure de l'isotherme de compression est similaire à celle publiée dans la littérature pour ce type de copolymère à pH élevé, quand les chaînes hydrophiles sont chargées.[56] A grandes aires moléculaires, nous observons que la pression de surface demeure quasiment nulle jusqu'à une aire moléculaire de l'ordre de 2000 Å^2/molécule. Cette région correspond à une unique transition entre une phase diluée et une phase condensée, et diffère complètement de l'isotherme à pH = 2. La poursuite de la compression du film entraîne une augmentation de la pression et caractérise la phase condensée.

Les courbes d'isothermes sont quasiment réversibles, sans hystérésis entre la compression et l'expansion pour un cycle donné. Toutefois, un léger décalage vers les faibles aires moléculaires est observé après la réalisation successive de plusieurs cycles (sur la 3ième isotherme de décompression sur la figure 6.4). Celui-ci peut être attribué à une légère perte de la matière de l'interface vers le volume au cours du temps due au caractère très hydrophile de ce copolymère quand les chaînes PAA sont chargées.

Par ailleurs, vu le taux de compression de la cuve de Langmuir utilisée (18), nous avons dû réaliser une deuxième isotherme pour atteindre les hautes pressions de surface mesurées dans le cas d'une isotherme à pH = 2. En utilisant la même solution d'étalement (même concentration), il est en effet nécessaire, pour atteindre les faibles aires moléculaires (et par conséquent des pressions plus élevées), de déposer des volumes plus importants. Ainsi, l'isotherme de la figure 6.5 a été réalisé en déposant un volume 4 fois plus important que celui étalé pour mesurer l'isotherme de la figure 6.4.

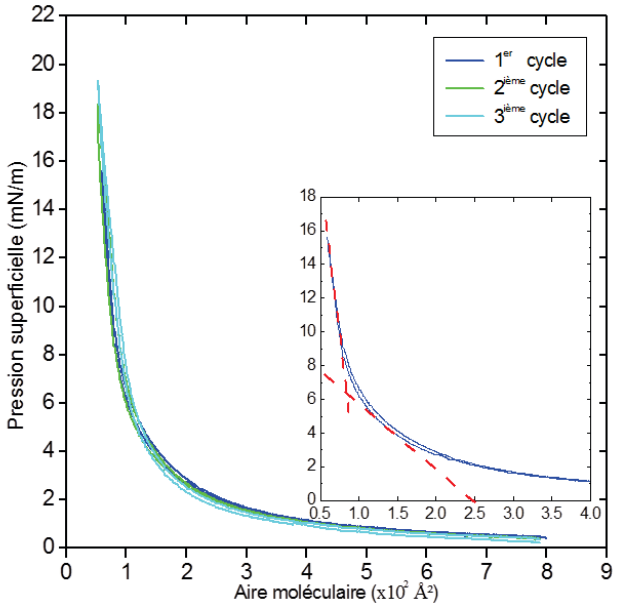


Figure 6.5: Cycles d'isothermes de compressions-expansions réalisées sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 9 et à partir d'une aire moléculaire maximale de 800 Å^2/molécule.

L'allure générale de la courbe d'isotherme obtenue reste très proche de celle présentée sur la figure 6.4. Cependant, à partir de la pression superficielle de 6.5 mN/m, on remarque un changement de pente dans la phase dense de l'isotherme qui montre que film de copolymère devient moins compressible à partir de cette pression. En effet, on peut délimiter deux régions distinctes : une première située entre 200 et 100 Å^{2}par molécule et une seconde entre 100 et 75 Å^{2}par molécule. Leurs compressibilités respectives sont 195 m/N et 85 m/N. Toutefois, en représentant sur le même graphe les deux isothermes réalisées pour deux aires moléculaires maximales différentes (figure 6.6), on peut noter un décalage de l'isotherme vers les faibles aires moléculaires d'autant plus important que le volume de solution de copolymères déposé à l'interface est grand.
Il en résulte que les valeurs de compressibilités ci-dessus ne sont pas absolues car elles sont dépendantes du décalage de l'isotherme en aire moléculaire d'une monocouche à l'autre. Il n'est donc pas possible de comparer les valeurs à pH = 9 avec celles obtenues à pH = 2. Par contre, bien que ces valeurs de compressibilité soient relatives, leur rapport est absolu. On peut donc, pour une même monocouche, comparer les compressibilités entre deux phases.

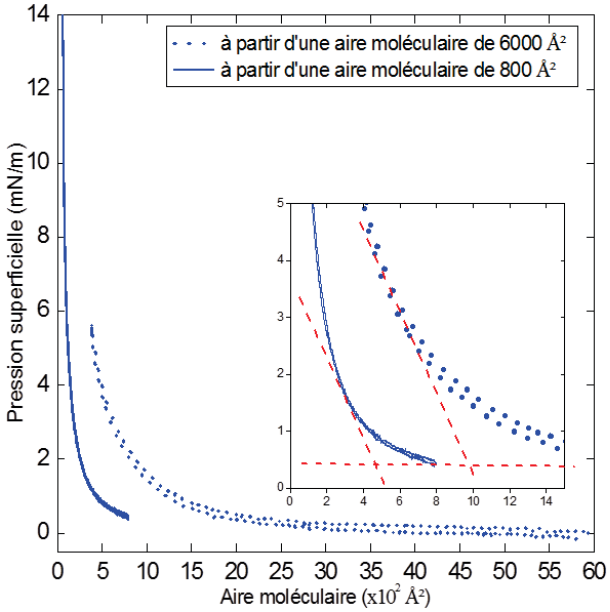


Figure 6.6: Comparaison de deux cycles d'isothermes de compression-expansion réalisés à pH = 9 et à T = 18 °C sur une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau à partir d'aires moléculaires maximales différentes.

Par ailleurs, la figure 6.5 montre que l'isotherme est aussi réversible à hautes pressions de surface et ce, sur plusieurs cycles.

Lorsqu'on superpose les deux isothermes (figure 6.6), le décalage évoqué précédemment entraîne que l'aire de fin de plateau définie comme l'intersection entre la tangente au plateau à pression nulle et la tangente à l'isotherme dans la phase dense, est très différente. Elle passe d'une valeur de 1000 Å^2/molécule lorsque l'aire maximale de l'isotherme A_{max} est égale à 6000 Å^2/molécule à 500 Å^2/molécule pour une A_{max} = 800 Å^2/molécule, soit un rapport de 2 entre ces deux A_{max} (insert de la figure 6.6).

Ce résultat peut s'expliquer par une perte dans la sous-phase d'une partie des copolymères déposés à l'interface air-eau. Cela est probablement dû en grande partie à la nature du solvant de dépôt (DMF) que nous utilisons pour solubiliser le copolymère car il est miscible à l'eau. De plus, puisque le bloc PAA est hydrophile quand il est chargé, et que sa longueur est trois fois plus grande que l'ancre hydrophobe (PS) la miscibilité du solvant de dépôt peut entraîner un transfert des copolymères de l'interface vers le volume. Par conséquent, plus la quantité de solvant déposée à l'interface est importante, plus on aura de perte de matière vers le volume. L'isotherme sera donc décalée vers les faibles aires moléculaires, puisque l'aire est calculée en supposant qu'il n'y a aucune perte de copolymères à la surface. Ainsi, on ne peut pas considérer que la valeur de l'aire moléculaire de l'isotherme est une valeur exacte mais plutôt une valeur relative.

6.1.1.2.2 stabilité temporelle

La figure 6.7 représente la stabilité temporelle de la monocouche de copolymères sur une sous-phase à pH = 9 (PAA chargées) pour un asservissement à une pression de 10 mN/m.

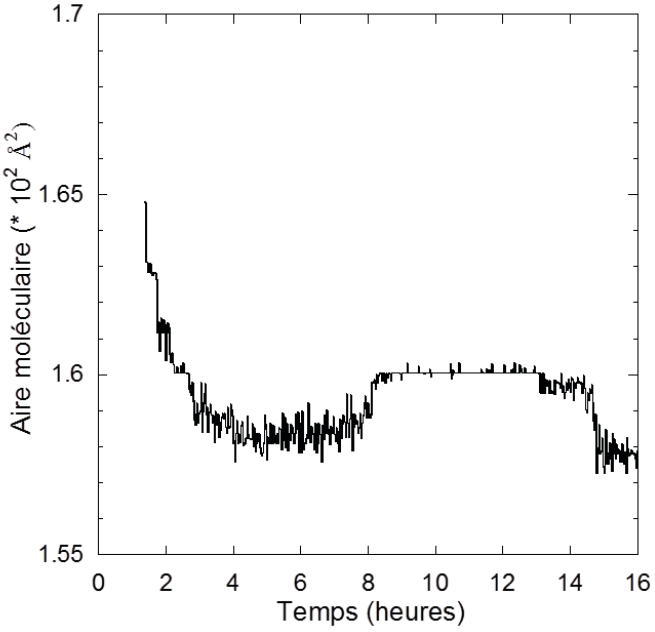


Figure 6.7: Stabilité temporelle d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau à pH = 9 et à T = 18 °C, asservie à une pression de surface constante de 9 mN/m.

Sur la figure 6.7, nous constatons que la monocouche de copolymère à pH = 9 reste très stable pendant une longue durée. L'aire moléculaire ne varie que très peu au cours de temps, elle diminue d'à peu près 5 % au cours des quatre premières heures. La faible évolution de l'aire moléculaire entre 4 heures et 16 heures peut s'expliquer par l'évaporation de la sous-phase.

La stabilité de ces couches nous permettra de réaliser les différents points de mesures structurales (SNR) ou (GISAXS) sur une seule et même monocouche de copolymère. Cela permettra d'éviter une multiplication du nombre de dépôts, pour sonder une large gamme de pressions, et donc de diminuer les incertitudes liées à la reproductibilité de la quantité de matière déposée.

6.1.1.3 Réversibilité du système en modifiant *in situ* le pH de la sous-phase

En se basant uniquement sur l'étude thermodynamique et sur l'interprétation «classique» des isothermes en terme de transition champignon-brosse, on s'attend à obtenir une organisation de ces monocouches à l'interface air-eau complètement réversible et reproductible selon le pH.
En conséquence, en variant *in situ* le pH de la sous-phase d'un pH "extrême" à l'autre (pH = 2 à 9), on devrait s'attendre à ce que l'apparition/disparition du plateau dans l'isotherme soit complétement réversible. Il apparaît à pH = 2 lorsque le chaînes hydrophiles sont complétement déionisées et disparaît à pH = 9 lorsque celle-ci sont totalement ionisées et *vice versa*. Nous avons effectué de telles mesures pour vérifier cette hypothèse.

Ces mesures de réversibilité des isothermes sont réalisées dans les mêmes conditions que précédemment (température, vitesse de compression/décompression).

Avant de procéder à tout changement *in situ* du pH de la sous-phase, nous réalisons tout d'abord un 1er cycle complet d'isotherme de compression-expansion de la monocouche de copolymère au pH souhaité (2 ou 9).

Pour modifier le pH de la sous-phase, le film de copolymères est recomprimé une deuxième fois jusqu'à l'arrêt complet des barrières de la cuve. Au-delà des deux barrières, nous rajoutons progressivement, à l'aide d'une microseringue et de capillaires en téflon, la quantité nécessaire d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour obtenir respectivement un pH acide (pH = 2) en partant d'une sous-phase basique (pH = 9) ou un pH basique en partant d'une sous-phase acide. La monocouche est ensuite décomprimée complétement et laissée au repos. Après une dizaine de minutes, nous effectuons un nouveau cycle complet d'isotherme au nouveau pH.

Afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats, toutes les mesures de réversibilité ont été répétées plusieurs fois en variant différents paramètres tels que la durée de repos de la monocouche après la variation du pH ou le nombre de cycles d'isothermes effectués avant et après le changement du pH.

– De pH = 9 à pH = 2 : déionisation des chaînes PAA :

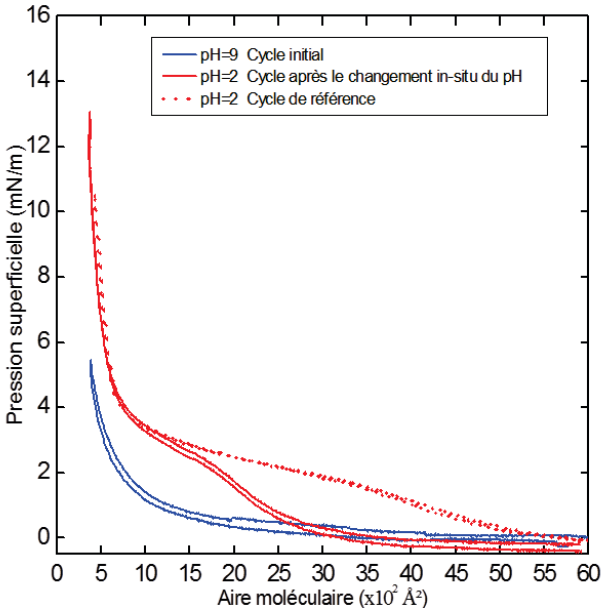


Figure 6.8: Cycles d'isothermes de compression-expansion d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau avant et après le changement *in situ* du pH de la sous-phase (pH = 9 → 2).

Nous représentons sur la figure 6.8 les deux cycles d'isothermes de compression-expansion réalisés sur une même monocouche de PS-b-PAA aux deux pHs. Les courbes en trait plein bleu et rouge, correspondent respectivement au premier cycle réalisé initialement à pH = 9 et au deuxième cycle effectué après le passage à pH = 2. La courbe bleue en pointillés représente le cycle de référence réalisé sur une sous-phase à pH = 2.

Les résultats montrent de nouveau l'effet du pH sur l'allure générale de l'isotherme. En effet, la courbe initiale réalisée à pH = 9 a complètement changé après le passage à pH = 2 puisque le pseudo-plateau est apparu.
En revanche, ces mesures montrent ici une irréversibilité du système en fonction du pH. L'isotherme de référence (trait rouge en pointillé) est différente de celle obtenue après la variation du pH (trait rouge plein). Cette dernière présente bien un pseudo-plateau aux alentours de la pression de surface de 2.5 mN/m mais sa largeur a considérablement diminué (d'un facteur 2) par rapport à l'isotherme de référence. Néanmoins, on peut remarquer que les aires limites de ces deux isothermes sont identiques ($\sim$ 750 Å^2/molécule), ce qui permet de conclure qu'il n'y a pas eu de perte de matière à l'interface après le changement *in situ* du pH. Ici les forces ioniques calculées dans les deux cas, à pH = 2 et à pH = 2 après le changement *in situ* du pH sont du même ordre de grandeur (respectivement $\sim 10^{-2}$ mol/L et $\sim 2\ 10^{-2}$ mol/L). Ce n'est donc pas la force ionique qui induit l'irréversibilité de l'isotherme après le changement du pH de la sous-phase.

En supposant que le plateau caractéristique des isothermes à pH = 2 est la signature d'une transition du 1er ordre, correspondant au passage d'un régime champignon où les chaînes neutres de PAA sont collapsées à faibles pressions vers un régime brosse où elles sont étirées à hautes pressions, la diminution d'un facteur 2 de la largeur du plateau nous conduit à formuler deux hypothèses. Lors du changement de pH (de pH = 9 à pH = 2) qui a lieu en phase dense (en compression maximale), soit une partie des brosses ne passent pas en configuration champignon à la décompression de la monocouche, soit il y a formation d'un autre type de champignons. Toutefois, la réversibilité des isothermes en fonction de la pression de surface à un pH donné est toujours remarquable. En effet, les courbes de compression et d'expansion se superposent parfaitement même après le changement *in situ* du pH.

– De pH = 2 à pH = 9 : ionisation des chaînes PAA :

Le phènomène d'irréversibilité de l'isotherme en fonction du pH a été également observé, lorsque la partie hydrophile passe d'un état neutre (pH = 2) à un état chargé (pH = 9) (voir figure 6.9).

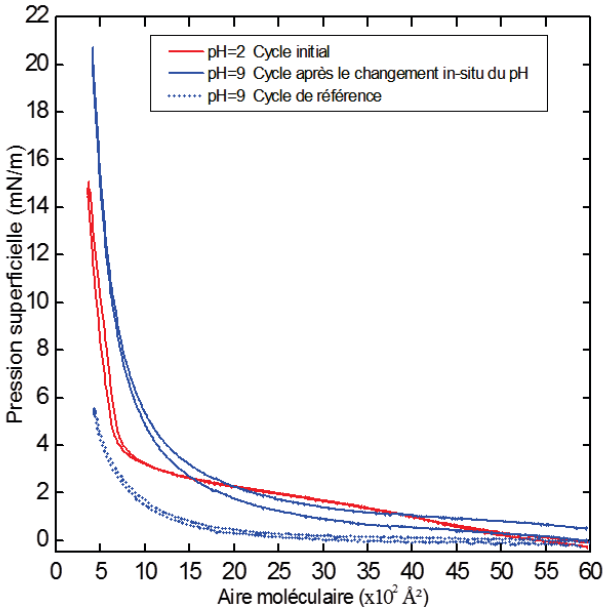


Figure 6.9: Cycles d'isothermes de compression-expansion d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau avant et après le changement *in situ* du pH de la sous-phase (pH = 2 → 9).

La figure 6.9 représente trois cycles d'isothermes de compression-expansion d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau. La courbe en trait plein rouge correspond au premier cycle d'isothermes réalisé initialement à pH = 2, et la courbe en trait plein bleu est le deuxième cycle d'isothermes effectué sur la même couche de copolymères à pH = 9 après le changement *in situ* du pH de la sous-phase. Quant au troisième cycle, symbolisé par la courbe bleue en pointillée, il représente l'isotherme de référence obtenue lorsque le film de copolymères est déposé et comprimé directement sur une sous-phase à pH = 9.

Bien que le pseudo-plateau caractéristique de l'isotherme à pH = 2 ait disparu totalement après le passage à pH = 9, l'isotherme reste très différente de l'isotherme habituelle à pH = 9 (trait en pointillé). La courbe est décalée vers les grandes aires moléculaires et atteint à faibles aires moléculaires des pressions relativement élevées par rapport à la courbe de référence. Le décalage en aire en phase dense nous laisse supposer que les brosses de copolymères ne sont plus dans le même état dans les deux cas, et qu'elles ont une aire apparente plus importante après le changement de pH.

Cependant, nous pouvons remarquer une grande ressemblance entre l'isotherme obtenue à pH = 9 après le changement *in situ* du pH et celle obtenue à pH = 11 (voir figure 6.10). Les calculs des forces ioniques des sous-phases correspondantes sont respectivement de l'ordre de 10^{-2} mol/L et 10^{-3} mol/L. Cela peut expliquer l'allure quasi-identique des deux isothermes, car l'influence de la salinité est présente dans les deux cas. Ce phénomène n'a pas lieu pour un film de PS-b-PAA réalisé directement sur une sous-phase à pH = 9 car la force ionique est de l'ordre de 10^{-5} mol/L dans ce cas.

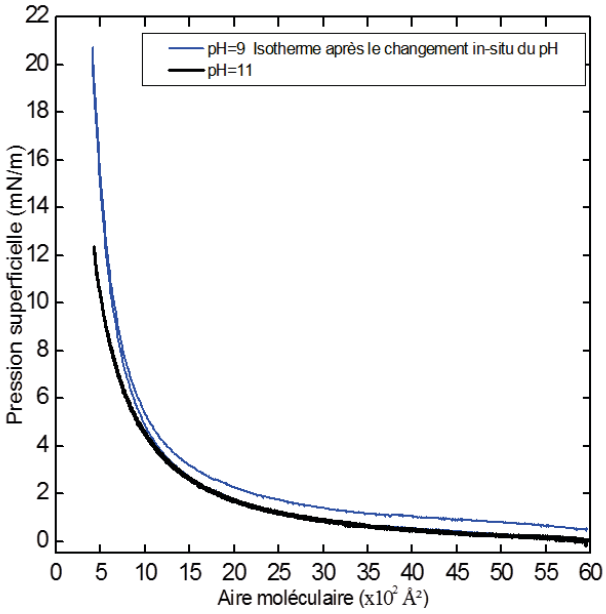


Figure 6.10: Comparaison entre les deux cycles d'isothermes de compression-expansion d'une monocouche de PS-b-PAA à l'interface air-eau à pH = 9 après le changement *in situ* du pH et à pH = 11.

Contrairement au cas précédent (pH = 2), les forces ioniques de la sous-phase calculées dans les deux cas, à pH = 9 et à pH = 9 après le changement *in situ* du pH sont totalement différentes (respectivement $\sim 10^{-5}$ mol/L et $\sim 10^{-2}$ mol/L). L'isotherme ne peut donc pas être réversible en fonction du pH, car une fois que la force ionique a augmenté par l'ajout de molécules de NaOH dans la sous-phase, elle ne peut revenir à sa valeur initiale. Il apparaît néanmoins que du point de vu physicochimique, le système est réversible puisque l'on est passé d'une isotherme caractéristique d'un film "non chargé" à une isotherme caractéristique d'un film "chargé et salé" de façon reproductible.

Cette étude de réversibilité montre l'importance de la force ionique dans le comportement des monocouches de copolymères. **De plus, elle démontre aussi, sans ambiguïté, un résultat très important : le pseudo-plateau n'est pas la signature d'une simple transition du 1er ordre «champignon-brosse».** En effet, sachant qu'à pH = 2, l'influence du changement de la force ionique (de $\sim 10^{-2}$ mol/L à $\sim 2\ 10^{-2}$ mol/L) est négligeable car les chaînes ne sont pas chargées, que la quantité de copolymères déposée à l'interface air-eau est la même pour les deux isothermes (représentées sur la figure 6.8), et qu'il n'y a pas eu de perte de matière après le changement *in situ* du pH et la compression de la monocouche car les phases denses des deux isothermes sont superposables, la largeur du pseudo-plateau devrait être identique sur les deux courbes, ce qui n'est pas le cas.

L'ensemble de ces résultats montre que les paramètres physicochimiques gouvernant les interactions électrostatiques (pH et force ionique) ne sont pas les seuls qui modulent le comportement de ces monocouches à l'interface air-eau. Un ou plusieurs facteurs supplémentaires, non évoqués jusqu'à présent, doivent jouer un rôle dans leur organisation. Quels sont alors ces facteurs, et y

a-t-il une corrélation entre eux ?
Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé en parallèle de ces mesures thermodynamiques, une caractérisation microstructurale fine des monocouches de PS-b-PAA à l'interface air-eau.

6.1.2 Etude structurale du système dans le cas neutre et dans le cas chargé

La caractérisation microstructurale a été effectuée en couplant les mesures thermodynamiques, les mesures de réflectivité spéculaire de neutrons (SNR) avec variation de contraste pour sonder la structure perpendiculaire au plan de l'interface, les mesures de diffraction de surface en incidence rasante (GIXD) et de diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS) pour caractériser l'organisation dans le plan de l'interface de ces copolymères. Ces mesures ont été effectuées pour les deux pHs représentatifs (pH = 2 et pH = 9) *in situ* dans une cuve de Langmuir. Des mesures de microscopie à force atomique (AFM) en milieu liquide ont été également effectuées. Par la suite nous utiliserons les acronymes anglais de ces techniques structurales écrits entre parenthèses.

6.1.2.1 à faible pH : pH = 2

Pour mémoire, nous rappelons sur la figure 6.11 l'isotherme de compression des monocouches de PS-b-PAA à pH = 2. Les différentes flèches correspondent aux points de mesures effectuées en réflectivité de neutrons (SNR) et en diffusion aux petits angles en incidence rasante (GISAXS). Le code couleur est respecté pour toutes les courbes expérimentales présentées par la suite.

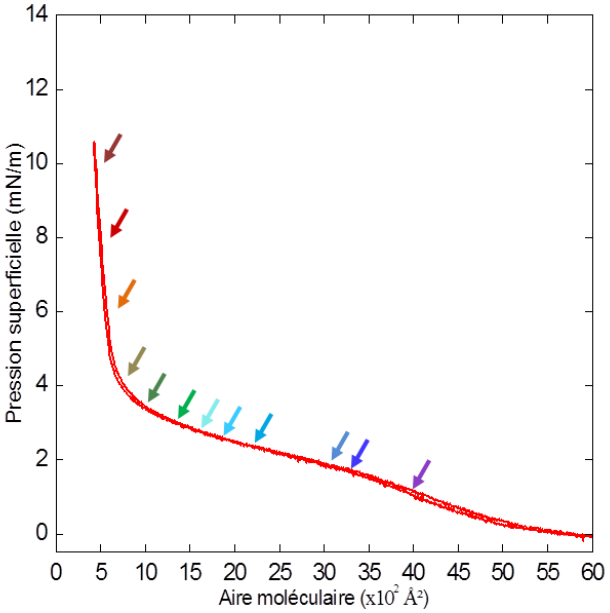


Figure 6.11: Cycle d'isothermes de compression-expansion réalisé sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 2 et à T = 18 °C. Les différentes flèches correspondent aux différents points de mesures effectuées en diffraction des rayons x (GISAXS) et en réflectivité de neutrons (SNR). Le code couleur est respecté pour toutes les courbes expérimentales présentées par la suite.

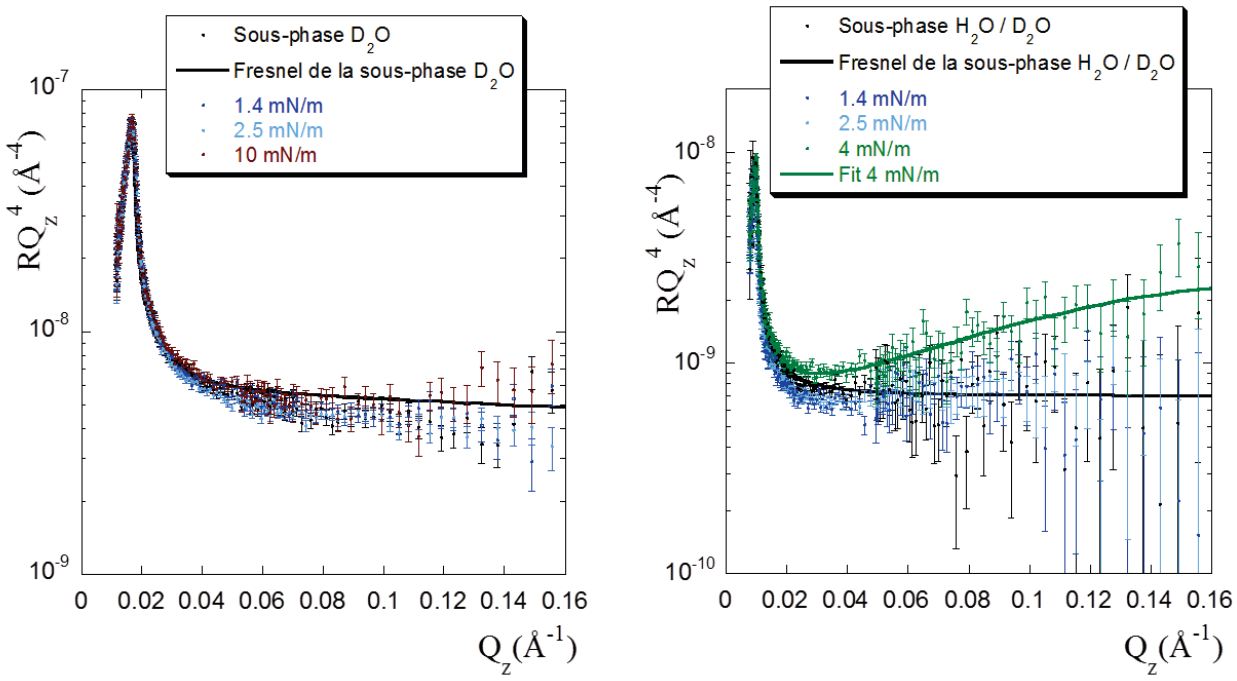
6.1.2.1.1 Réflectivité de neutrons (SNR)

Dans le but de déterminer précisément la structure de la monocouche de copolymère perpendiculaire au plan de l'interface à pH = 2, nous avons réalisé une série de mesures de réflectivité de neutrons (SNR) dans les trois régions caractéristiques de l'isotherme de compression. Ces mesures ont été effectuées *in situ* à l'interface air-eau dans une cuve de Langmuir montée directement sous le faisceau de neutrons.

Nous rappellons que cette technique de mesure nous offre la possibilité de varier le contraste neutronique afin de sonder chacune des deux parties du copolymère, PS et PAA, séparément. Cela est possible car nous avons choisi d'utiliser un copolymère dont la partie hydrophobe PS est deutérée (PS_D) alors que la partie hydrophile PAA est hydrogénée (PAA_H). Pour mesurer uniquement le bloc PAA, nous utilisons une sous-phase composée de 100 % de D_2O dont la densité de longueur de diffusion neutronique (6.37 10^{-6} $Å^{-2}$) est très proche de celle de la partie PS_D (6.5 10^{-6} $Å^{-2}$). De la même manière, pour mesurer seulement la partie PS, nous utilisons comme sous-phase un mélange composé de 67 % H_2O et de 33 % D_2O dont le contraste est celui de la partie PAA (1.7 10^{-6} $Å^{-2}$). La courbe de réflectivité de neutrons de chacune de ces sous-phases est systématiquement mesurée avant le dépôt de la monocouche. Quand la monocouche est déposée à l'interface air-eau, nous réalisons tout d'abord une isotherme de compression complète pour vérifier que l'on retrouve bien notre isotherme habituelle. Ensuite nous décomprimons la monocouche jusqu'à atteindre l'aire moléculaire et la pression de surface souhaitées pour effectuer les mesures de réflectivité de neutrons (SNR) décrites ci-dessous.

A grandes aires moléculaires (avant le pseudo-plateau et au milieu du pseudo-plateau dans l'isotherme), nous avons réalisé dans les deux contrastes (100 % de D_2O et 67 %/33 % H_2O/D_2O) les mesures de SNR suivantes : une première mesure à une pression de surface de 1.4 mN/m et une seconde à une pression de 2.5 mN/m. Pour les faibles aires moléculaires, nous avons effectué dans le contraste 100 % D_2O une mesure à $\prod = 4$ mN/m (la fin du pseudo-plateau) et une autre dans le contraste 67 %/33 % H_2O/D_2O à $\prod = 10$ mN/m (au-delà du pseudo-plateau). Chaque point de l'isotherme où sont réalisées les mesures de SNR est indiqué sur l'isotherme par une flèche de couleur identique à celle de la courbe de réflectivité correspondante (voir figure 6.11). Chaque spectre de réflectivité a été réalisé à pression de surface constante pour s'affranchir d'une relaxation éventuelle de la monocouche.

Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 6.12. Ils sont tracés en $R(Q_Z)Q_Z^4$ en fonction de Q_Z, dans la représentation de Fresnel. Le choix de cette représentation permet d'exalter le signal provenant de la couche de copolymère déposée à l'interface air-eau en s'affranchissant du signal de la sous-phase qui décroît en Q_Z^{-4}.



(a) 100 % de D_2O **(b)** Mélange 67 %/33 % H_2O/D_2O

Figure 6.12: Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase seule à pH = 2 et recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à différentes pressions de surface. Les traits pleins correspondent aux meilleurs ajustements (voir texte).

La figure 6.12a présente les résultats obtenus en utilisant 100 % de D_2O comme sous-phase aqueuse. Dans ce contraste, seul le signal provenant des chaînes hydrophiles (PAA) est mesurable, celui des chaînes hydrophobes (PS_D) étant quasiment éteint.
Quand on dépose le film de copolymère à l'interface air-eau et qu'on le comprime à différentes pressions de surface, on constate sur la figure 6.12a que la différence entre les courbes de SNR reste extrêmement faible. De plus, toutes ces courbes se superposent, dans les barres d'erreur, avec la courbe de couleur noire correspondant à la mesure de la sous-phase aqueuse sans la monocouche. Nous avons pu modéliser cette dernière par une courbe de Fresnel sans aucun paramètre ajustable. Cela prouve que la sous-phase était parfaitement propre et que la soustraction du signal de la diffusion incohérente a été correctement effectuée. La valeur de la longueur de densité de diffusion neutronique N_B utilisée pour la modélisation de la sous-phase est de 6 10^{-6} Å^{-2}. On constate que la valeur du vecteur de diffusion critique Q_c a été légèrement décalée vers les faibles Q_z par rapport à la valeur théorique du D_2O pur (6.37 10^{-6} Å^{-2}). Cet effet est probablement dû à l'ajout d'eau légère H_2O (de l'ordre de 6 %) dans la sous-phase quand nous avons ajusté son pH pour le fixer à une valeur de 2.

Ces résultats montrent clairement que quelle que soit la pression de surface à laquelle nous avons effectué nos mesures (avant, sur et après le plateau de l'isotherme), nous ne détectons aucune différence notable entre le signal de la couche de copolymère et celui de la sous-phase seule. L'épaisseur de la couche hydrophile sondée (chaînes PAA) est donc très faible et reste de l'ordre ou inférieure à 5 Å. Cette épaisseur de 5 Å est en effet l'épaisseur minimale que nous pouvons

détecter par réflectivité de neutrons. Pour permettre des mesures d'épaisseurs encore plus faibles non ambigües avec des neutrons, il faudrait mesurer à très grand Q_z, ce qui est en pratique impossible en raison de la contribution de la diffusion incohérente de la sous-phase.
Ainsi, ces mesures révèlent le comportement des chaînes de PAA lorsqu'elles sont neutres : Elles restent adsorbées à l'interface air-eau, quelle que soit la pression de surface comprise entre 0 et au-moins 10 mN/m. Ces mesures prouvent que le système ne bascule jamais en régime brosse dans cette gamme de pression, et démontre donc que le plateau n'est pas associé à une transition entre un régime champignon et un régime brosse, comme interprété jusqu'alors dans la littérature.

En ce qui concerne le comportement de la partie PS_D du copolymère, nous pouvons considérer qu'il est presque similaire à celui de la partie PAA (voir figure 6.12b). Là encore, la courbe de SNR de la sous-phase en l'absence de film de copolymères a pu parfaitement être modélisée par la courbe de Fresnel correspondant au mélange de 67 %/33 % H_2O/D_2O.

Quand la monocouche de copolymère est déposée à l'interface air-eau puis comprimée à différentes pressions de surface allant de 1.4 à 2.5 mN/m, les courbes de SNR obtenues sont pratiquement similaires dans les barres d'erreur à celle de la sous-phase seule. Une modélisation de ces courbes en présence du copolymère avec un modèle différent de celui de Fresnel n'aurait donc pas de sens. De la même manière que les chaînes PAA, les chaînes de PS_D restent adsorbées à l'interface air-eau sous forme d'une couche très mince dont l'épaisseur maximale est de quelques angströms.

Quand nous avons comprimé la monocouche jusqu'à la pression de surface de 4 mN/m (après le plateau dans l'isotherme), la situation devient différente. L'intensité de la courbe de réflectivité augmente légèrement par rapport à la courbe de la sous-phase. Ce résultat nous prouve sans ambiguïté qu'il existe une couche de PS_D à l'interface air-eau.
Cette augmentation du signal ne peut être visible que : (i) lorsque la valeur du N_B de la couche sondée est beaucoup plus élevée que celle du mélange 67 %/33 % H_2O/D_2O de la sous-phase seule, ou, (ii) lorsque l'épaisseur de la couche est importante. Dans les barres d'erreur, il est possible de modéliser cette courbe expérimentale avec plusieurs profils d'épaisseur et de contraste différents, avec des épaisseurs comprises entre 15 et 20 Å, et des valeurs de N_B situées entre 2.7 et 3.3 10^{-6} $Å^{-2}$. Nous avons choisi de présenter sur la figure 6.12b la modélisation donnant le plus faible χ^2 entre les courbes calculée et théorique, et qui donne comme épaisseur de la couche de PS_D une valeur égale à 18 Å et une valeur de N_B égale à 3 10^{-6} $Å^{-2}$.
A partir de cette valeur mesurée de N_B, il est possible d'extraire la fraction volumique ϕ des chaînes PS_D à l'interface air-eau, en considérant que la valeur moyenne N_B de la couche est une combinaison linéaire du produit de cette fraction ϕ par le N_B du PS_D et du produit de (1-ϕ) par le N_B du milieu environnant. Toutefois, il n'est pas possible d'évaluer très précisémment si cette couche sondée de PS_D se situe au-dessus ou dans l'eau. Si elle est dans l'eau, sa fraction volumique au sein de la couche serait $\phi_{PS} = 0.27$ et $\phi_{PS} = 0.45$ si elle est au-dessus de l'eau. Ces valeurs proviennent respectivement des équations suivantes 6.1 et 6.2 :

$$N_{B_{eau}}(couche) = \phi_{PS} N_{B(PS)} + (1 - \phi_{PS}) \star N_{B(eau)} \tag{6.1}$$

$$N_{B_{air}}(couche) = \phi_{PS} N_{B(PS)} + (1 - \phi_{air}) \star N_{B(air)} \tag{6.2}$$

Avec $N_{B(eau)}$ la longueur de densité de diffusion neutronique de l'eau dans le contraste PAA (67 %/33 % H_2O/D_2O) qui est égale à 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$. La longueur de densité de diffusion neutronique de l'air est de 0.
Il est à noter qu'il pourrait rester du solvant de dépôt (DMF) piégé dans la couche. Cependant, du fait de la faible différence de N_B entre le DMF et la sous-phase (respectivement 0.7 10^{-6} $Å^{-2}$ et 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$), son impact sur l'évaluation de la fraction volumique du PS est négligeable. En effet, en supposant qu'il reste 40 % de DMF piégé dans la couche de PS_D, comme le suggère l'étude réalisée par l'équipe de Yisong *et al*[20] sur les copolymères PS-b-PAA en volume, on obtient une fraction volumique $\phi_{PS+DMF} = 0.52$ si la couche est dans l'eau et $\phi_{PS+DMF} = 0.72$ si elle est au-dessus de l'eau. Ces valeurs correspondent respectivement à $\phi_{PS} = 0.31$ et $\phi_{PS} = 0.43$, valeurs proches de celles obtenues sans tenir compte du solvant DMF.

L'ensemble des résultats des mesures de réflectivité de neutrons à pH = 2, quand les chaînes PAA sont neutres, met en évidence un comportement inattendu des copolymères. En effet, toutes les chaînes de ce copolymère PS-b-PAA (hydrophiles et hydrophobes) restent adsorbées à l'interface air-eau quelle que soit la pression de surface, même après le plateau caractéristique de l'isotherme. Leur structure à l'interface air-eau peut être assimilée à celle d'une «crêpe» qu'on retrouve très souvent dans la littérature sous le terme anglais «pancake».

6.1.2.1.2 Diffusion des rayons x (GIXD / GISAXS)

Maintenant que nous avons étudié la structure perpendiculaire au plan de la couche de copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau à pH = 2, nous voulons déterminer sa structure et son organisation dans le plan. Pour ce faire, nous avons effectué une série de mesures de diffusion de rayons x en incidence rasante, en couplant la diffusion aux petits angles et la diffraction aux grands angles (GISAXS/ GIXD), *in situ* dans une cuve de Langmuir à plusieurs pressions de surface. Les différents points de mesures sont représentés par des flèches de couleur sur la figure 6.11.

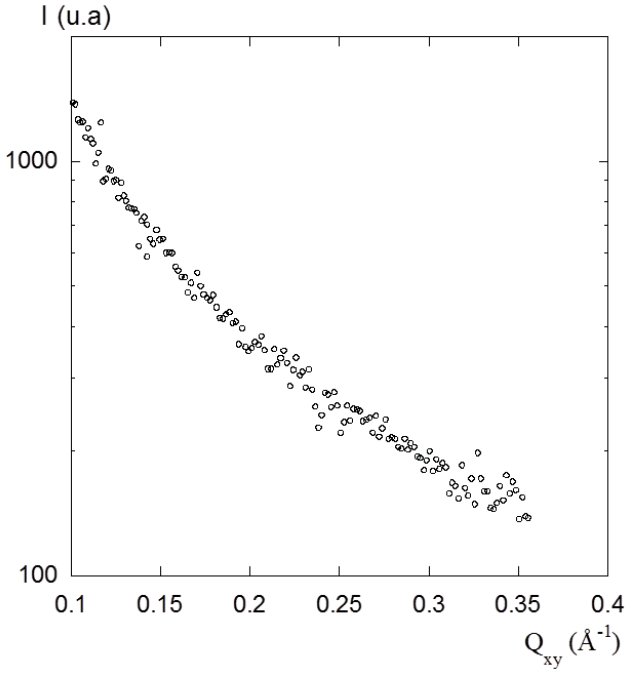
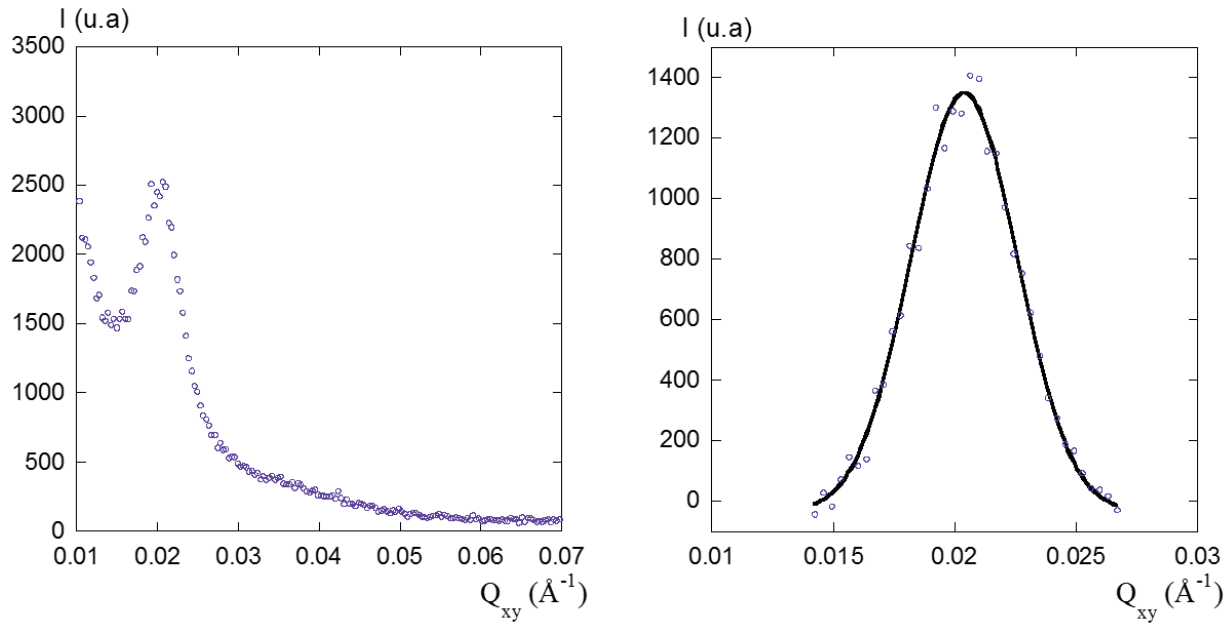


Figure 6.13: Evolution de l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan du vecteur de transfert (en géométrie GIXD) d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 2 et comprimée à 12 mN/m.

La figure 6.13 représente l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy} en géométrie GIXD d'une monocouche de PS-b-PAA déposée à pH = 2 et comprimée à une pression de surface de 12 mN/m. Nous remarquons sur ce graphe que le spectre ne révèle à l'échelle moléculaire aucune signature structurale locale dans le plan de la couche de copolymère adsorbée à l'interface air-eau. Dans la même géométrie et sur une même monocouche, nous avons effectué plusieurs mesures à différentes pressions de surface allant de 1 à 17 mN/m. Le résultat est toujours le même, aucun pic de corrélation n'a été détecté dans cette gamme de Q_{xy}.

A l'inverse, dès les basses pressions de surface ($\prod$ = 1.4 mN/m), un pic de corrélation très intense apparaît très clairement sur les spectres de GISAXS représentés sur les figures 6.14 et 6.15 indiquant la présence d'une organisation spécifique du système à la surface de l'eau. Les spectres sont réalisés sur une monocouche de copolymères de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 2 et comprimée à une pression de surface de 1.4 mN/m, avant le pseudo-plateau caractéristique de l'isotherme de compression.



(a) **(b)**

Figure 6.14: (a) Intensité diffusée I en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan du vecteur de transfert d'une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 2, à T = 18 °C et comprimée à $\prod$ = 1.4 mN. L'intensité I(Q_{xy}) est intégrée selon Q_z de Q_z = 0 jusqu'à 0.2 Å^{-1}. (b) Pic de corrélation après soustraction de la ligne de base, ajusté par une fonction gaussienne correspondant au trait plein.

La figure 6.14 présente l'intensité diffusée en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan de l'interface du vecteur de transfert. L'intensité I(Q_{xy}) est intégrée selon la composante perpendiculaire à ce plan (Q_z) de $Q_z = 0$ jusqu'à 0.2 Å^{-1}.
Le pic de corrélation est ajusté par une fonction gaussienne afin d'extraire précisément sa position (Q^*_{xy}), le maximum de son intensité I(Q^*_{xy}) et sa largeur à mi-hauteur de ΔQ_{xy}. La justification du choix de cette modélisation simple, plutôt que par un modèle complexe dans l'approximation DWBA (Distorted Wave Born Approximation), sera discutée en fin de paragraphe.

On constate que ce pic est situé à $Q^*_{xy} = 0.021$ Å^{-1}, ce qui correspond dans l'espace direct à une distance caractéristique D^* d'environ 300 Å ($D^* = 2\pi/Q^*_{xy}$). Cette distance est très grande par rapport à la taille caractéristique de ce copolymère. En effet, le rayon de giration R_g du bloc PAA du copolymère est de 30 Å en solvant theta, et celui du PS est de 12 Å en solvant theta (voir partie caractérisation des copolymères par DNPA). Quand les chaînes de PAA sont totalement neutres et collapsées à l'interface air-eau à pH = 2 en milieu aqueux, leur rayon R_g est probablement encore plus faible.

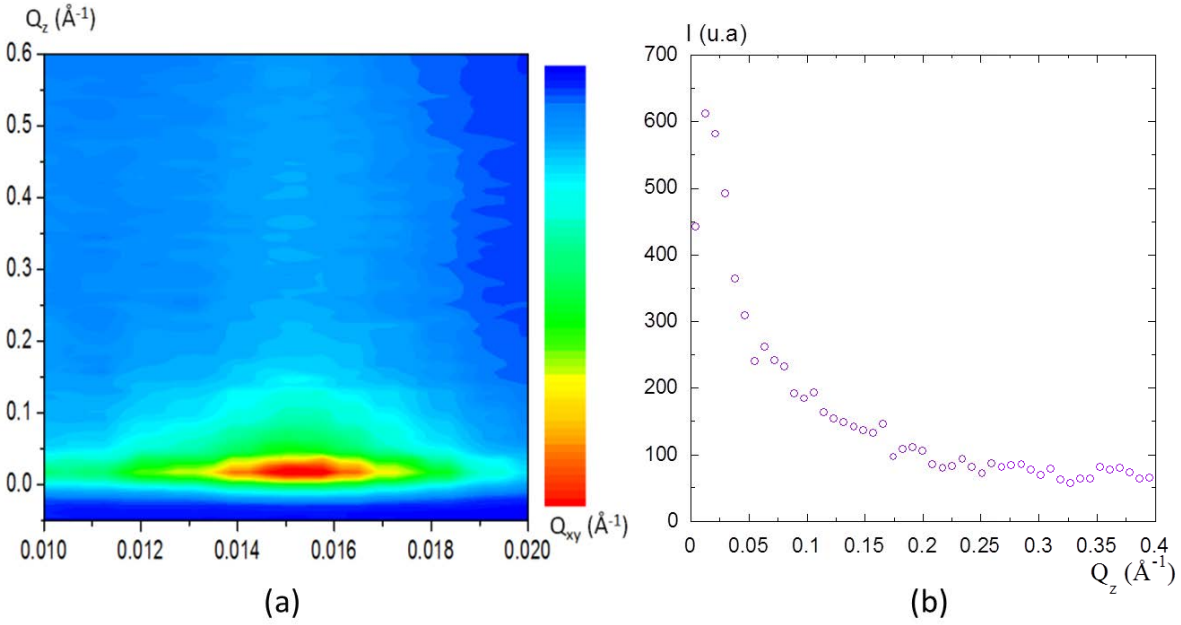


Figure 6.15: Monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 2, à $\prod$ = 1.4 mN/m et à T = 18 °C. (a) Courbes d'iso-intensité en fonction des composantes Q_{xy} et Q_z du vecteur de transfert, respectivement dans le plan et hors du plan. (b) Evolution de l'intensité I en fonction de Q_z à Q^*_{xy} (position du maximum d'intensité du pic de corrélation).

La figure 6.15a présente les courbes d'iso-intensité diffusée en fonction de Q_z la composante hors du plan du vecteur de transfert et de Q_{xy} la composante dans le plan de ce vecteur en géométrie GISAXS. Celle-ci met en évidence la présence d'une tige de diffusion verticale, à Q_{xy} constant (égale à Q^*_{xy}), avec un maximum d'intensité situé à $Q_z = 0$. Ce résultat signifie que le signal observé provient bien de la diffusion d'une monocouche de copolymères présente à l'interface air-eau. Inversement, si à la surface nous avions des objets désorganisés en volume cela donnerait non pas une tige mais un cercle (anneau de poudre) à un Q^* donné avec $Q^* = \sqrt{Q^*_{xy} + Q^*_z} = cste$.

Ce résultat montre clairement que dès les basses pressions de surface, les chaînes de copolymères forment des nanostructures composées de plusieurs chaînes de copolymères. Quand les chaînes du bloc PAA sont neutres, la structure de ce copolymère est donc plus complexe qu'une couche homogène de chaînes de copolymères individuelles, comme cela est proposé par Currie *et al*[56] dans le cas d'une structure champignon à basse pression de surface.

Sur cette même monocouche, plusieurs mesures de diffusion des rayons x en géométrie GISAXS ont été effectuées. Le film est comprimé progressivement et mesuré à différentes pressions de surface allant de 1.4 mN/m jusqu'à 6 mN/m. Les différents points de mesure sont indiqués par des flèches sur l'isotherme dilatée de la figure 6.17.
Les spectres obtenus sont tracés sur la figure 6.16 en échelle semi-log. Pour une meilleure visibilité chacune des courbes est décalée en intensité d'un facteur 3 par rapport à la courbe précédente. Un exemple de reproductibilité est présenté à $\prod$ = 1.4 mN/m retour, la courbe ayant été obtenue lors de l'expansion de la monocouche.

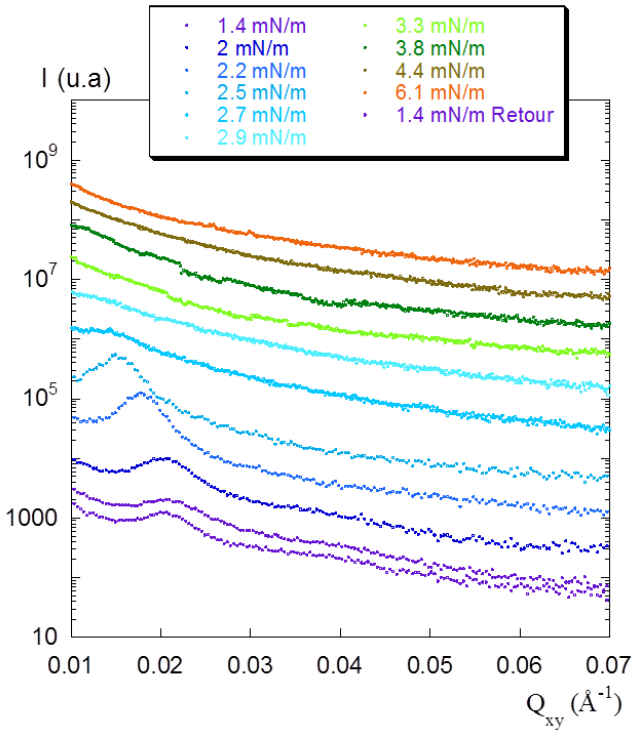


Figure 6.16: Evolution de l'intensité diffusée en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan du vecteur de transfert (en géométrie GISAXS) d'une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 2 et comprimée à différentes pressions de surface (les spectres sont intégrés suivant (Q_z). La courbe $\prod$ = 1.4 mN/m retour correspond à celle obtenue après la décompression de la monocouche.

Quand on comprime le film jusqu'à $\prod$ = 2 mN/m, donc avant le plateau de l'isotherme, la structure de surface semble très similaire à celle observée à la pression de 1.4 mN/m. En effet, le pic de corrélation garde la même position en Q_{xy}. En revanche, au-delà de cette pression, quand on atteint le début du pseudo-plateau à $\prod$ = 2.2 mN/m, la structure de surface du système évolue fortement car le pic de corrélation se déplace vers les faibles Q_{xy}. Ce décalage correspond dans l'espace direct à une augmentation de la distance caractéristique du système.
Une telle augmentation de cette distance alors que l'aire moléculaire diminue est pour le moins surprenante. Elle est la signature d'une réorganisation complexe des copolymères auto-assemblés à l'interface air-eau.
Nous constatons également que ce processus de réorganisation est parfaitement réversible lors de la décompression de la monocouche. En effet, la courbe de diffusion dans le plan obtenue à $\prod$ = 1.4 mN/m (voir la courbe 1.4 mN/m Retour sur la figure 6.16) après la décompression de la monocouche est parfaitement similaire à celle obtenue à la même pression de surface lors de la première compression. Ce résultat est en accord avec la remarquable réversibilité des isothermes de compressions et expansions obtenue à faible pH.

Lors de la compression du film le long du pseudo-plateau de l'isotherme, le pic de corrélation ne cesse de se déplacer vers les petits Q_{xy}, pour atteindre une très faible valeur de 0.014 $Å^{-1}$ à une pression de surface de 2.7 mN/m. Cette valeur est équivalente dans l'espace direct à une distance caractéristique d'environ 430 Å. A partir d'une pression comprise entre $\prod$ = 2.2 mN/m et

$\prod = 2.5$ mN/m, et en se déplaçant sur le pseudo-plateau, cette translation du pic vers les faibles Q_{xy} est concomitant avec une diminution progressive de son intensité. Le maximum d'intensité du pic se trouve environ au milieu du pseudo-plateau. Au-delà du pseudo-plateau et à faibles aires moléculaires le pic de corrélation finit par disparaître complètement.

De la même manière qu'à $\prod = 1.4$ mN/m (figure 6.14), chaque spectre de la figure 6.16 a été ajusté par une fonction gaussienne afin d'extraire précisément la position du pic de corrélation (Q^*_{xy}), le maximum de son intensité et sa largeur à mi-hauteur ΔQ_{xy}. Cette dernière, de l'ordre de 0.005 $Å^{-1}$, ne varie quasiment pas en fonction de la pression superficielle et correspond à la résolution expérimentale. La figure 6.18 représente l'ensemble des positions des pics de corrélation (Q^*_{xy}), et leur maximum d'intensité $I(Q^*_{xy})$ en fonction de la pression superficielle de mesure et de l'aire moléculaire. L'intensité $I(Q^*_{xy})$ est normalisée par I_0 correspondant à l'intensité maximale du pic obtenue à $\prod = 2.5$ mN/m.

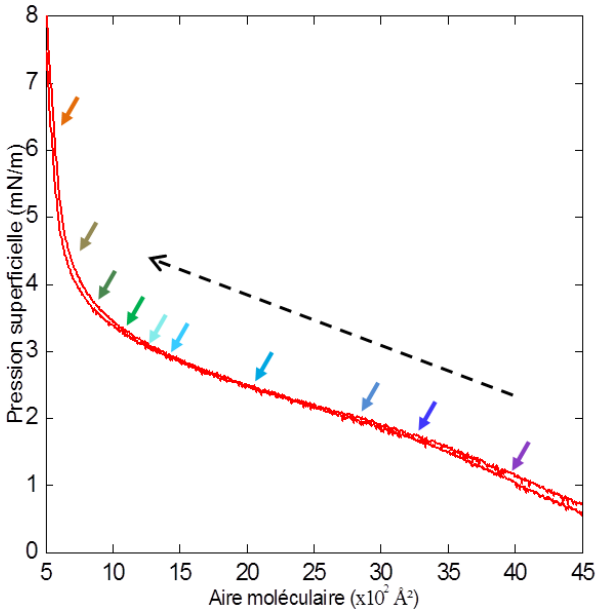


Figure 6.17: Zoom sur le cycle d'isotherme de compression-expansion réalisé sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 2 et à T = 18 °C. Les différentes flèches correspondent aux différents points de mesures de diffusion des rayons x. Le code couleur est respecté sur tous les graphes présentant des résultats de mesures de rayons x.

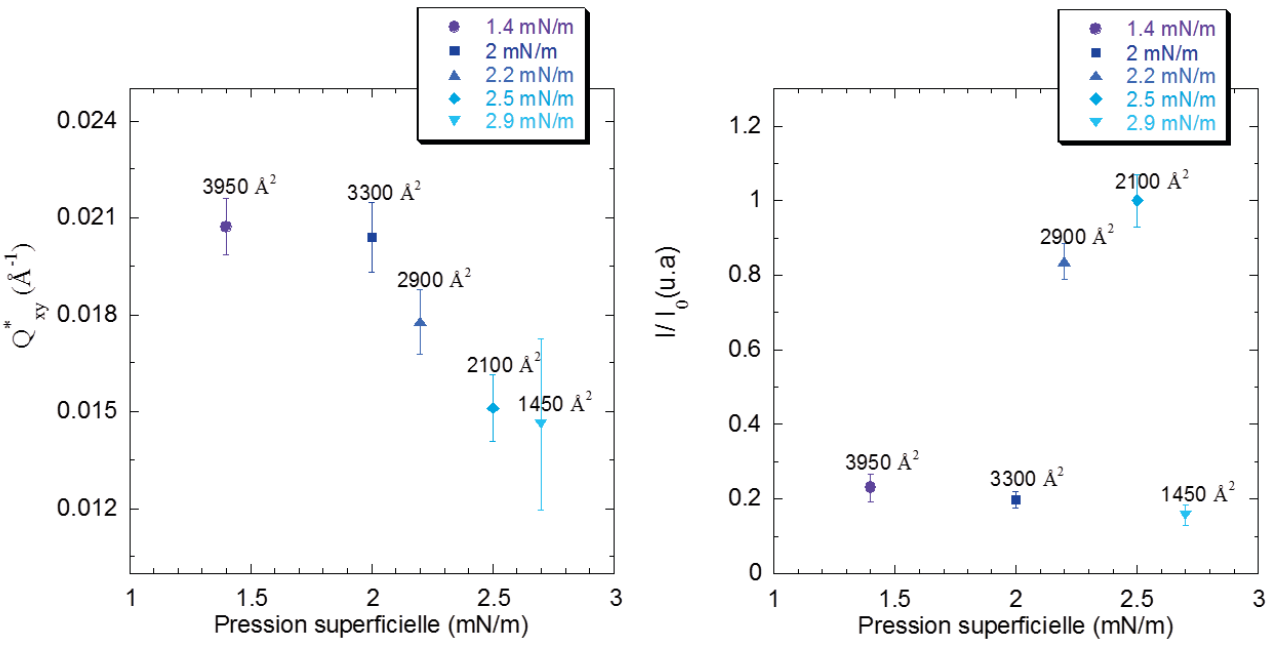


Figure 6.18: Les valeurs indiquées sur les points de mesure sont les aires moléculaires correspondantes aux pressions de surface relevées à partir de l'isotherme de compression obtenue à pH = 2. (a) Position Q^*_{xy} du maximum du pic de corrélation observé sur les courbes de GISAXS en fonction de la pression superficielle du film de copolymères. (b) Intensité maximale du pic de corrélation I(Q^*_{xy}) en fonction de la pression de surface, normalisée par I_0 correspondant à l'intensité maximale du pic obtenue à $\prod$ = 2.5 mN/m.

A partir de ces mesures de GISAXS, nous traçons la variation de la distance caractéristique d^* ($d^* = 2\pi/Q^*_{xy}$) en fonction de l'aire moléculaire et en fonction de la pression surperficielle de mesure (voir figures 6.19a et b). Ces résultats expérimentaux (en cercles bleus) sont comparées aux courbes théoriques (en trait en pointillés noirs) attendues si le système était constitué de micelles gelées (dont le nombre d'agrégation est constant) où $d^* \sim \sqrt{A}$ lorsque le film et comprimé à l'interface air-eau.

Sur la figure 6.19 (a et b), nous constatons que les courbes expérimentales diffèrent des courbes théoriques attendues pour des micelles gelées. Ce résultat montre que lorsque la monocouche est comprimée et que toutes les chaînes de copolymères restent à la surface, il y a soit une forte réorganisation des nanostructures à l'interface, soit une variation importante du nombre d'agrégation comme dans le modèle proposé par Théodoly *et al.*[21]

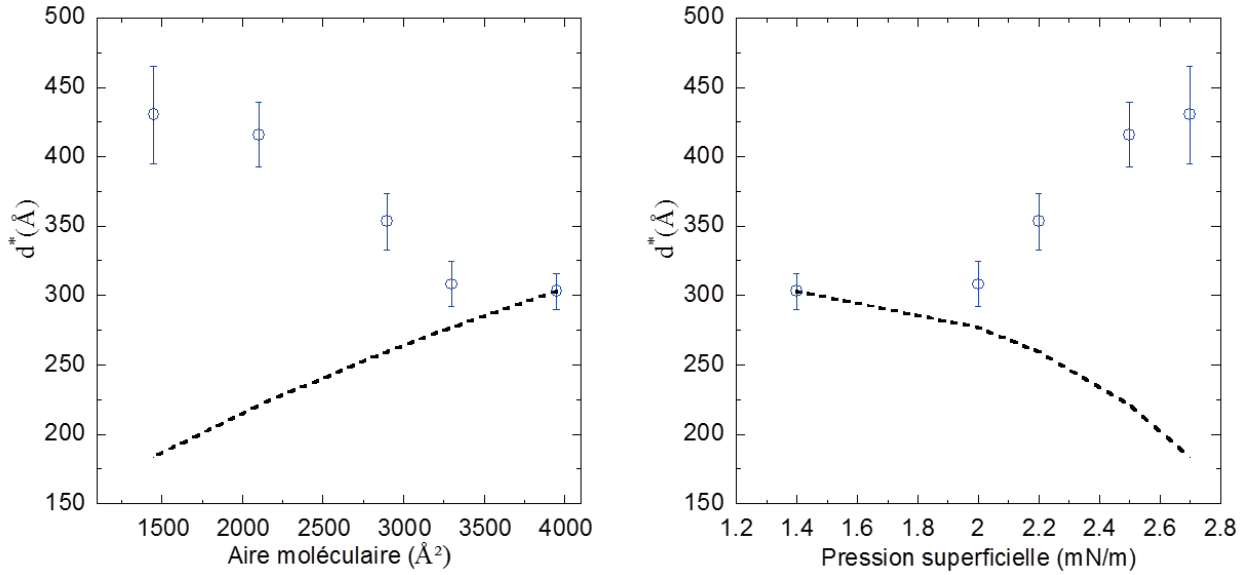


Figure 6.19: Evolution de la distance caractéristique d^* à pH = 2, en fonction de l'aire moléculaire (a) et en fonction de la pression superficielle (b). Les cercles bleus sont les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures de GISAXS avec $d^* = 2\pi/Q^*_{xy}$, et les courbes en pointillés noirs correspondent aux courbes théoriques attendues pour des micelles gelées où $d^* \sim \sqrt{A}$ lorsque le film et comprimé à l'interface air-eau.

A partir de ces mesures de rayons x en géométrie GISAXS, nous avons également pu évaluer l'épaisseur caractéristique du film de copolymères à l'interface air-eau à différentes pressions de surface en effectuant des ajustements sur les tiges de diffusion « rodscans » (courbes I(Q_z)).
Pour cela, nous avons tracé pour chaque spectre de diffusion de la figure 6.16 l'intensité diffusée en fonction de Q_z à Q^*_{xy}, position du pic de corrélation pour laquelle l'intensité est maximale.
Les courbes obtenues sont ensuite ajustées à l'aide d'une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur permet de déterminer l'épaisseur de la couche sondée ($d = 2\pi/\Delta Q_z$). L'ensemble des résultats obtenus est présenté dans le tableau 6.2.
Le choix d'ajuster la courbe expérimentale avec une telle fonction provient du fait que les pics de corrélation mesurés sont très étendus et leur résolution selon la direction Q_z est très faible pour une telle valeur de Q_{xy} (voir figure 6.15). La figure 6.20 montre un exemple typique d'ajustement réalisé sur le spectre obtenu pour une couche de copolymère comprimée à une pression de surface de 2.5 mN/m.

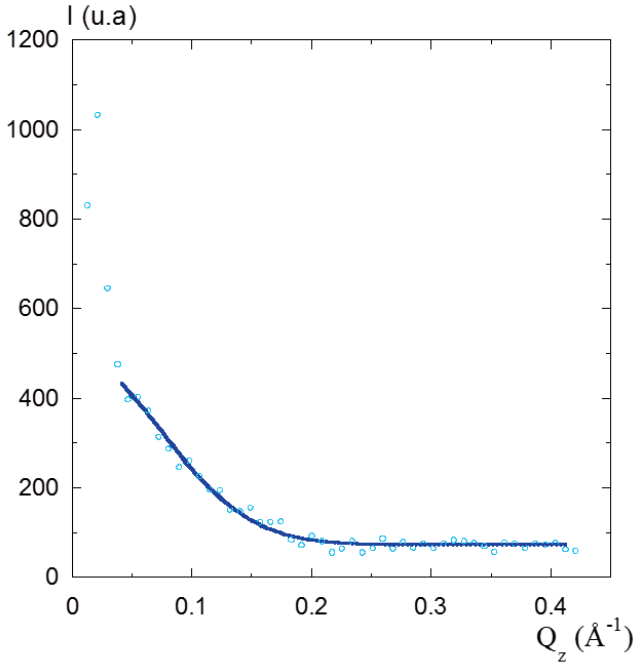


Figure 6.20: Evolution de l'intensité I en fonction de la composante hors du plan Q_z à Q_{xy}^* d'une monocouche de copolymères à pH = 2 comprimée à $\prod$ = 2.5 mN/m. Le trait plein est l'ajustement par une fonction gaussienne dont la largeur à mi-hauteur nous permet de déduire une épaisseur de la couche sondée d'environ 39 Å.

Le tableau 6.2 regroupe les épaisseurs obtenues en fonction de la pression de surface. L'épaisseur du film est comprise entre 26 Å et 44 Å. Ces valeurs suggèrent deux remarques : d'une part, la hauteur du film ne varie pas de façon significative avec la pression superficielle, d'autre part ces valeurs sont inférieures à la longueur de pénétration de l'onde évanescente $\sim$ 100 Å, longeur fixée par la géométrie de l'expérience (angle d'incidence de 2.45 mrad en géométrie air-eau). Ce résultat est en accord avec la faible épaisseur du film déduite des mesures de réflectivité de neutrons.

Pression superficielle (mN/m)	Epaisseur (Å)
1.4	26 $\pm$ 3
2	29 $\pm$ 3
2.2	29 $\pm$ 1
2.5	39 $\pm$ 1
2.7	44 $\pm$ 3

Table 6.2: Epaisseurs de la monocouche de copolymères à l'interface air-eau et à pH = 2 pour différentes pressions de surface. Les épaisseurs sont déduites de l'ajustement des spectres I(Q_z).

L'ensemble de ces résultats de mesures GISAXS permettent de rejeter l'interprétation classique du plateau de l'isotherme comme la signature d'une transition du premier ordre. En effet, lorsqu'une transition du premier ordre se produit, l'intensité du pic de corrélation devrait diminuer

lors de la compression du film le long du pseudo-plateau, mais sa position Q^*_{xy} devrait rester constante, ou éventuellement se déplacer faiblement vers les grands Q_{xy} du fait de l'augmentation de la pression. Cette diminution pourrait s'accompagner par l'éventuelle apparition d'un signal structural provenant de la seconde phase en coexistence. Or, nous observons un décalage progressif de la position du pic de corrélation vers les faibles Q_{xy} pour des pressions croissantes le long du pseudo-plateau de l'isotherme. Par ailleurs, la pression de surface augmente progressivement le long du pseudo-plateau, davantage que lorsqu'une vraie transition du 1er ordre se produit. Ce pseudo-plateau correspond donc plutôt à un régime pour lequel la compressibilité du film est importante.

Ce décalage de la position du pic vers les faibles Q_{xy} observé lors de la compression du film, semble finalement être la signature d'une réorganisation continue de l'auto-assemblage du copolymère à l'interface air-eau. La diminution de l'intensité du pic sous l'effet de la pression de surface jusqu'à sa disparition totale peut susciter deux interprétations :
(i) La première est une déstructuration progressive des nanostructures auto-assemblées sous l'effet de la pression. C'est l'hypothèse de Theodoly *et al*[21] qui ont observé le même effet à pH = 11 sur une monocouche formée à partir d'une solution de dépôt contenant des micelles. Ils interprètent la diminution de l'intensité du pic de corrélation, par une transition progressive de micelles vers des chaînes individuelles, le déplacement du pic de corrélation vers les faibles Q_{xy} étant alors lié à l'éloignement entre micelles. Cette interprétation suppose que cette dissociation/reformation soit continûment réversible puisque les spectres d'intensité I(Q_{xy}) et la position du pic Q^*_{xy} à une pression donnée sont parfaitement réversibles sur plusieurs cycles de compressions-expansions. Or, ceci est peu probable car les blocs PS du copolymère sont gelés à T = 18 °C, la température à laquelle sont réalisées nos mesures.
(ii) La seconde est une perte progressive du contraste électronique au sein de la couche de copolymères entre les agrégats de copolymères présents à l'interface et leur milieu environnant. Cette hypothèse implique nécessairement que la composition chimique de l'interface évolue lors d'un cycle de compression/décompression. Puisque l'isotherme est réversible et le PS hydrophobe, il est peu probable que des chaînes de PS-b-PAA soient expulsées vers le volume, ce que confirment les mesures de neutrons.
Nous proposons donc une nouvelle hypothèse qui est basée sur la présence de solvant de dépôt (DMF) à l'interface, au sein de la couche. Le phénomène de l'auto-organisation de ces copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau, en utilisant le DMF comme solvant de dépôt, a récemment été étudiée par Wang *et al.*[59] A partir de mesures macroscopiques, les auteurs considèrent que l'auto-assemblage de ces molécules est lié à la diffusion du solvant d'étalement (DMF) de l'interface vers le volume après l'étape du dépôt. Ils supposent qu'après un certain temps (3 heures) le solvant est complètement dissout dans l'eau. Pourtant, une autre étude réalisée sur des agrégats de PS-b-PAA en volume montre que malgré la grande miscibilité du DMF avec l'eau, celui-ci préfère rester dans le cœur de ces agrégats, précisément dans le polystyrène (PS), plutôt que de diffuser dans l'eau.[20]

Cela expliquerait la diminution de l'intensité I(Q^*_{xy}) et le déplacement de la position Q^*_{xy} du pic sur les spectres de GISAXS lorsque la pression augmente.

En s'appuyant sur ces deux observations, nous pouvons supposer qu'il reste du solvant de dépôt DMF dans les parties PS des agrégats de surface. Ceci permettrait d'expliquer que la couche soit compressible alors que le PS est normalement gelé à T = 18 °C. Le DMF serait alors expulsé de l'interface vers le volume lorsque le film est comprimé à une pression de surface "critique", qui correspondrait au début du plateau de l'isotherme. En effet, ce solvant ne s'évapore pas à température ambiante car sa température d'évaporation est très élevée ($156\,°C$). De plus, il ne se dissout pas complètement dans l'eau de la sous-phase compte-tenu de sa grande affinité avec le polystyrène.
On peut donc considérer qu'il existe à la surface quatre espèces différentes d'objets diffusants : les deux blocs (PS et PAA) constituant le copolymère, l'eau et une partie du solvant de dépôt (DMF) présent dans les chaînes de PS de la monocouche.

On suppose alors que ces quatre composants sont répartis en deux phases distinctes selon leur affinité, une première phase composée de chaînes PAA et d'eau (PAA / eau) car ces chaînes hydrophiles sont solvatées dans l'eau, et une deuxième constituée de PS et de DMF (PS / DMF). Intéressons-nous alors à la densité de diffusion électronique de ces phases.
La densité de diffusion électronique ρ est calculée à partir de l'équation 6.3. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 6.3.

$$\rho = \frac{r_e}{V} \sum_k Z_k N_k \tag{6.3}$$

où r_e est le rayon classique de diffusion de l'électron, V le volume de la molécule. Z_k le nombre d'électrons pour chaque atome k et N_k le nombre d'atomes dans la molécule.

Espèce chimique	Polystyrène (PS)	Polyacide-acrylique (PAA)	Eau (H_2O)	Diméthyl-formamide (DMF)
ρ ($\times 10^{-6}$ Å^{-2})	9.58	9.83	9.43	8.30

Table 6.3: Valeurs des densités électroniques des espèces PS, PAA, eau et DMF.

On constate que les valeurs des densités de diffusion électroniques des trois espèces PS, PAA et eau sont très proches, alors que, celle du DMF est nettement différente.
Cela suggère que la densité de diffusion éléctronique $\rho_{PAA-eau}$ du mélange PAA et eau ne doit que légèrement varier lors de la compression. En effet, la valeur moyenne de $\rho_{PAA-eau}$ doit se situer entre 9.43 10^{-6} Å^{-2} (H_2O pure) et 9.83 10^{-6} Å^{-2} (PAA pur) puisque les chaînes de PAA sont hydrophiles et restent toujours solvatées par de l'eau.
A l'inverse, la densité de diffusion électronique ρ_{PS-DMF} de la phase constituée de PS et de DMF va significativement changer avec la variation de la concentration de ce dernier dans les chaînes

de PS. Cette variation se produit lorsque le film de copolymères est comprimé si le DMF est expulsé progressivement de l'interface vers le volume ou, réciproquement, lorsque la couche est décomprimée et que le DMF réincorpore et resolvate le PS. Ainsi, un gonflement/dégonflement du PS par le DMF va fortement modifier l'intensité diffusée car elle est proportionnelle à $(\rho_{PAA-eau} - \rho_{PS-DMF})^2$. De la même manière, si tout le DMF est expulsé de la partie PS, la densité de diffusion électronique de la partie PS seule (ρ_{PS}) sera presque la même que celle de l'autre phase ($\rho_{PAA-Eau}$) puisque la densité du PS est intermédiaire entre celle du PAA et de l'eau.

Par ailleurs, l'expulsion du DMF de la monocouche semble induire un grand changement de l'auto-assemblage du copolymère à l'interface. Nous ne pouvons pas effectuer une modélisation fine et exacte de nos résultats de diffusion dans le plan pour déterminer la structure du système car le contraste exact entre les deux phases reste inconnu. C'est la raison pour laquelle, nous avons simplement ajusté nos courbes de diffusion par une fonction gaussienne pour extraire la position du pic de corrélation Q^*_{xy} et son intensité I(Q^*_{xy}). L'extraction d'autres paramètres serait une sur-interprétation des résultats.

Finalement, lorsque le DMF est totalement expulsé de la surface il n'y a plus de contraste électronique entre les deux phases présentes, ce qui explique la disparition du pic de corrélation quelle que soit l'organisation structurale présente à la surface. Ainsi, lors du changement de la pression de surface, l'évolution de la diffusion est modifiée en même temps par le changement de contraste et par toute modification éventuelle de la structure du copolymère à l'interface air-eau.

6.1.2.1.3 Microscopie à force atomique (AFM)

Afin d'observer dans l'espace réél le plan des nanostructures auto-assemblées au sein des monocouches de PS-b-PAA formées à l'interface air-eau à pH = 2, des mesures d'AFM en milieu liquide ont été également effectuées sur ces films de copolymères. Ces derniers ont été transférés de l'interface air-eau à l'interface solide-eau par deux procédures différentes, Langmuir–Blodgett (LB) et Langmuir-Schaefer (LS). Les substrats solides utilisés sont des "wafers" de silicium rendus préalablement hydrophobes par silanisation. La préparation des échantillons obéit à un protocole très précis que nous avons mis en place afin d'éviter tout effet du démouillage habituellement observé sur ces systèmes.[64] En particulier, la monocouche de copolymères reste continûement conservée en milieu liquide et n'entre jamais en contact avec l'air.

Bien que nous ayons réalisé plusieurs essais par différents types de transfert, aucune monocouche formée à pH = 2 n'a pu être observée par AFM. L'image 6.21 montre l'absence de toute couche organique adsorbée à l'interface du substrat solide. Nous n'avons donc pas réussi à transférer la monocouche de copolymères.

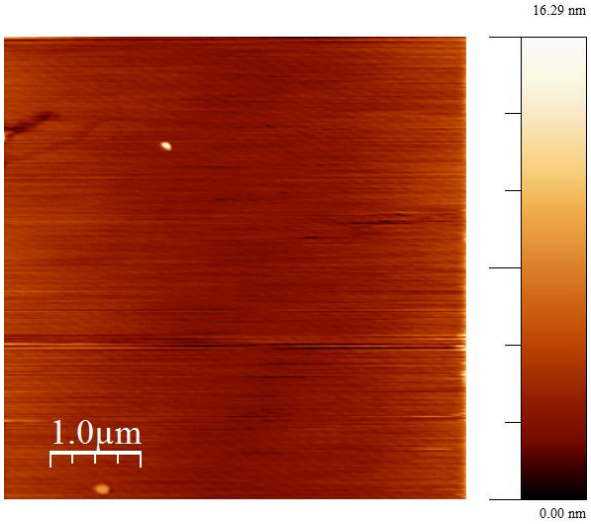


Figure 6.21: Image AFM (5 µm*5 µm) de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 2 et transférée sur substrat solide à $\prod$ = 1.4 mN/m.

Ce résultat concorde avec les mesures de réflectivité de neutrons mettant en évidence l'adsorption des chaînes PAA à l'interface air-eau. En effet, la présence des deux blocs à la surface donne à celle-ci un caractère "mixte", à l'échelle de quelques nanomètres, à la fois hydrophile et hydrophobe, ce qui rend le transfert de la monocouche quasi-impossible quelle que soit la nature du substrat.

6.1.2.1.4 Discussion

Dans la littérature, les isothermes de compression de copolymères PS-b-PAA, à bas pH (PAA neutre), ont souvent été interprétées comme celles du PS-b-PEO (copolymère neutre quel que soit le pH). L'isotherme de compression de PS-b-PAA ressemble en effet fortement à celle du PS-b-PEO.[57,58] Pourtant, nos résultats montrent que leur comportement à l'interface air-eau diffère totalement. En effet, de nombreuses études ont montré que sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface, les chaînes de PEO plongent complètement dans l'eau. Au contraire, dans le cas des copolymères PS-b-PAA, nos mesures de réflectivité de neutrons, qui sont à notre connaissance les premières réalisées sur ce système, montrent que les chaînes de PAA restent adsorbées à l'interface quelle que soit la pression de surface. Le comportement du PS-b-PEO ne peut donc pas être transposé à celui du PS-b-PAA.
Par conséquent, le pseudo-plateau à faible pH caractérisant l'isotherme de compression ne peut pas être associé à une transition du premier ordre entre un régime champignon où les chaînes PAA sont collapsées à l'interface vers un régime brosse où elles sont étirées dans l'eau. Par ailleurs, nos mesures de GISAXS montrent la formation d'agrégats de surface de taille très supérieure à celle des copolymères.

Pour expliquer nos résultats, nous supposons que les chaînes de copolymères s'auto-assemblent en surface au moment du dépôt du film à l'interface air-eau, et forment ainsi des nanostructures composées de plusieurs chaînes de copolymères. Ce phénomène peut être lié au même mécanisme que celui proposé par Wang *et al*[59] (voir partie 2). Ce dernier est basé sur la dynamique et les interactions des chaînes PS et PAA en présence du solvant d'étalement (DMF) à la surface après dépôt. Néanmoins, dans le modèle de Wang *et al*, il est supposé que le DMF a complètement diffusé dans la sous-phase alors que dans le modèle que nous proposons, nous faisons l'hypothèse que des molécules du solvant d'étalement (DMF) restent à l'intérieur de la monocouche, une fois les nanostructures formées. Ces molécules se désorbent ensuite de l'interface vers le volume lorsque une pression superficielle critique est atteinte. La diminution du nombre de molécules à la surface entraîne l'apparition du pseudo-plateau caractéristique de l'isotherme. A la fin de ce pseudo-plateau, le DMF est complétement expulsé de la monocouche. Ce phénomène est réversible, car lors de de la décompression de la monocouche celui-ci remonte à nouveau à la surface et regonfle les chaînes de PS. Il faut en effet garder en mémoire qu'il y a du DMF dissout en grande quantité dans la sous-phase aqueuse par rapport au volume qu'il est possible de piéger dans la monocouche. En effet, le volume du DMF maximal qu'il est possible de piéger dans une monocouche d'épaisseur 20 Å et de surface maximale égale à 140 cm^2 (surface de la cuve de Langmuir utilisée) est égal à 28 10^{-3} µL (140 $10^{-4}\times$ 20 10^{-9}). Cette valeur est 1000 fois moindre que la quantité de DMF de dépôt utilisée (25 µL). La sous-phase aqueuse est donc un réservoir quasi-infini de DMF pour la monocouche de copolymères.

A ce stade il est difficile de déterminer une morphologie unique de la surface à partir des mesures de GISAXS. En effet, l'expulsion du solvant (DMF) de la monocouche induit d'une part une forte variation de l'intensité au niveau du contraste électronique, et d'autre part un changement

continu de l'auto-assemblage des copolymères à l'interface air-eau. Par ailleurs, nos mesures de GISAXS montrent que les chaînes de copolymères ne peuvent pas être organisées en hémi-micelles de surface avec un nombre d'agrégation constant lors de la compression. Nous proposons donc un nouveau modèle qui est l'équivalent dans le plan de coupe 2D d'une phase bicontinue 3D. Ce modèle est illustré sur un schéma représenté sur la figure 6.23.

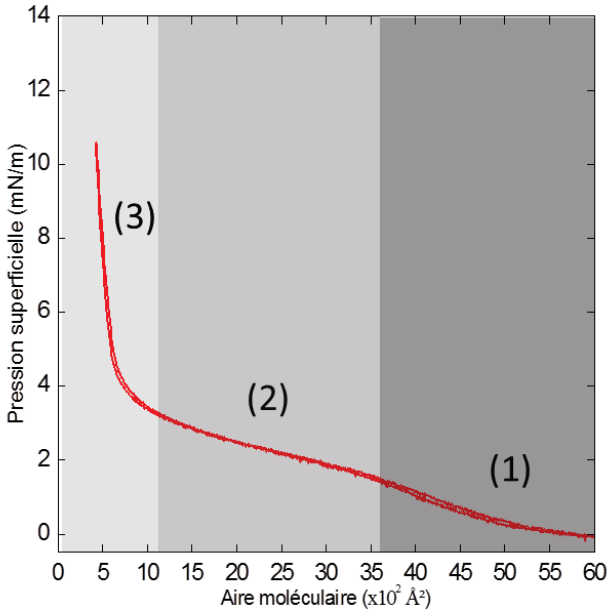


Figure 6.22: Isotherme de compression réalisée sur une monocouche de copolymères à pH = 2. Les zones de couleurs délimitent les régions notées (1), (2) et (3), auxquelles nous faisons référence sur la figure 6.22 et dans sa légende.

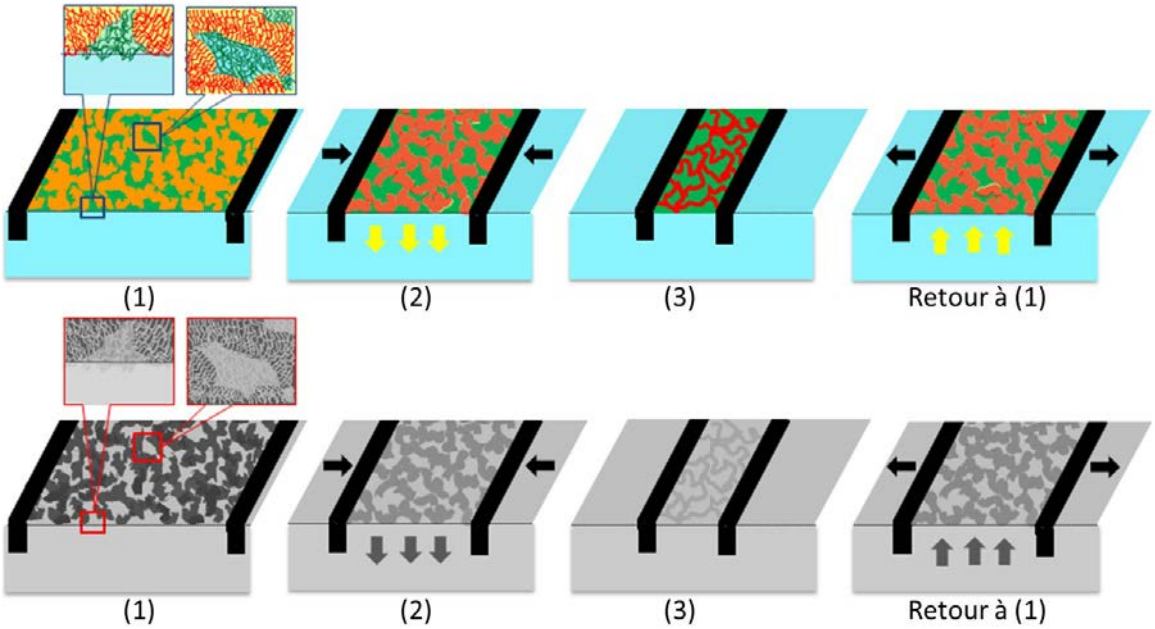


Figure 6.23: Représentation schématique du modèle avancé pour illustrer l'auto-organisation des copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau à pH = 2 en fonction de la pression de surface : (1) à basse pression (à grande aire moléculaire), (2) à une pression intermédiaire (sur le plateau) et (3) A haute pression (à faible aire moléculaire).
Pour les schémas en couleurs : les chaînes PS sont représentées dans des domaines rouges et les chaînes de PAA dans des domaines verts. Les flèches noires indiquent le déplacement des barrières et les flèches jaunes indiquent le mouvement du DMF. La couleur des domaines de PS change avec la pression 2D, car elle dépend de la quantité de DMF présente à l'intérieur de la monocouche.
Les schémas en noir et blanc représentent la variation du contraste électronique en fonction de la pression de surface liée à la différence de densités de diffusion électroniques des quatres composants de la couche PS, PAA, DMF et l'eau.

6.1.2.2 à Haut pH : pH = 9

Pour rappel, nous présentons sur la figure 6.24 un cycle d'isothermes de compression-expansion d'une monocouche de PS-b-PAA à pH = 9. Les différentes flèches correspondent aux points de mesures effectués en réflectivité de neutrons (SNR) et en diffusion de rayons x aux petits angles en incidence rasante (GISAXS). Le code couleur est respecté pour toutes les courbes expérimentales présentées par la suite.

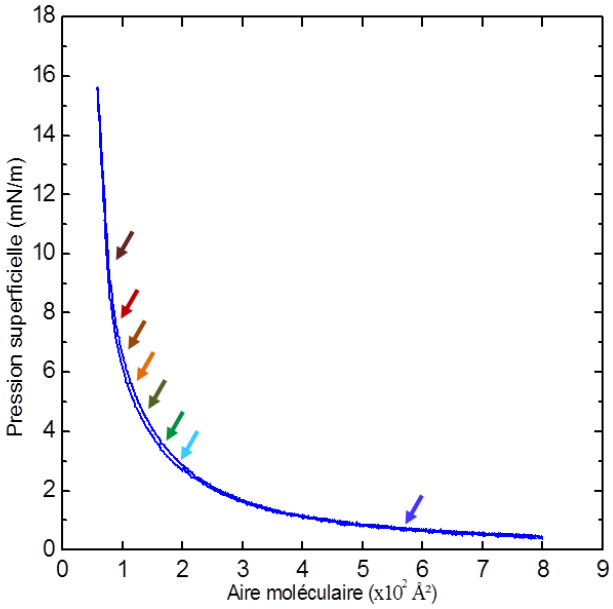


Figure 6.24: Cycle d'isothermes de compression-expansion réalisé sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 9 et à T = 18 °C. Les différentes flèches correspondent aux différents points de mesures effectuées en diffusion rasante des rayons x (GISAXS) et en réflectivité de neutrons (SNR). Le code couleur est respecté pour toutes les courbes expérimentales présentées par la suite.

6.1.2.2.1 Réflectivité de neutrons (SNR)

De la même manière que dans le cas à pH = 2, nous avons réalisé des mesures de SNR dans les trois régions caractéristiques de l'isotherme de compression obtenue à pH = 9 quand les chaînes PAA sont entièrement chargées. Nous rappelons que la première région se situe entre 800 et 300 $Å^2$ par molécule, la seconde entre 300 et 100 $Å^2$ par molécule avec une compressibilité de 195 m/N et la troisième entre 100 et 75 $Å^2$ par molécule avec une compressibilité de 85 m/N. La structure perpendiculaire au plan de l'interface de chacune des parties PS_D et PAA du copolymère a été déterminée aux pressions de surface suivantes : 0.8 mN/m, 3.8 mN/m et 8 mN/m.

Contrairement à ce que nous avions observé à pH = 2, les courbes expérimentales de SNR de la monocouche de copolymère comprimée sur une large gamme de pressions variant de 0.8 mN/m jusqu'à 8 mN/m diffèrent nettement de la courbe de Fresnel. La courbe de Fresnel représente la mesure de la sous-phase seule à pH = 9 dans le contraste 100 % D_2O. Dans cette configuration on sondera essentiellement les chaînes PAA car leur N_B est de 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$ et aussi potentiellement le DMF, ce dernier ayant un N_B de 0.7 10^{-6} $Å^{-2}$ (figure 6.25).

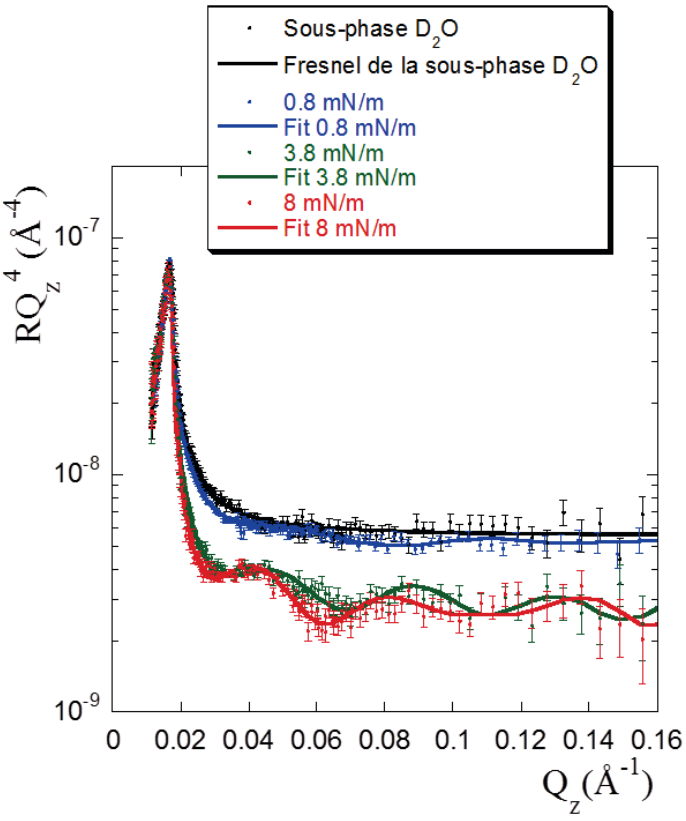


Figure 6.25: Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase seule de 100 % de D_2O à pH = 9 et recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à différentes pressions de surface. Les traits pleins correspondent aux résultats d'ajustement.

Sur la figure 6.25 nous remarquons que l'intensité réfléchie par le film de copolymère est inférieure à celle du Fresnel. Ce résulat indique une valeur moyenne de la densité de longueur de diffusion de neutrons (N_B) de la couche de PAA, quand elle est gonflée dans de l'eau, inférieure à celle de l'eau deutérée pure (D_2O).
De plus, pour les trois pressions de surface, toutes les courbes de SNR se caractérisent par la présence de franges d'interférences. Celles-ci sont peu marquées à $\prod = 0.8$ mN/m, suggérant que la densité surfacique de PAA est faible à la surface, alors qu'elles sont très marquées à $\prod = 3.8$ mN/m et à $\prod = 8$ mN/m, suggérant une densification importante de la couche de PAA en surface. Les franges se décalent légèrement vers les faibles Q_z lorsqu'on comprime la monocouche et que la pression de surface atteint 8 mN/m. Ces résultats indiquent que l'épaisseur de la couche de chaînes PAA à l'interface air-eau augmente avec la pression de surface. Cet épaississement peut être interprété comme un étirement des chaînes PAA dans l'eau, dû aux fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles induites par l'ionisation des groupements carboxyliques à pH = 9.

Grâce à l'ensemble de ces mesures de SNR, nous avons pu extraire à différentes pressions de surface le profil de densité de longueur de diffusion perpendiculaire à la surface $N_B(z)$ de la couche de PAA, à partir des meilleurs ajustements des données expérimentales. Nous avons ensuite converti ce profil en fraction volumique $\phi_{PAA}(z)$, en considérant un système à trois

composants : PAA, PS_D et D_2O.
Cependant s'il reste du DMF dans la couche sa contribution au profil $N_B(z)$ doit être importante puisque son N_B est de 0.7 10^{-6} $Å^{-2}$, celui des chaînes PAA est de 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$ et celui de la sous-phase dans le contraste 100 % D_2O est de 6.37 10^{-6} $Å^{-2}$. Les profils correspondants, présentés sur la figure 6.26, ne sont donc probablement pas exacts en terme de fraction volumique absolue. En particulier, la valeur $\phi_{PAA}(0)$ doit être surestimée. Malgré tout, l'allure des profils et l'évolution d'un profil à l'autre du fait de la compression sont représentatifs.

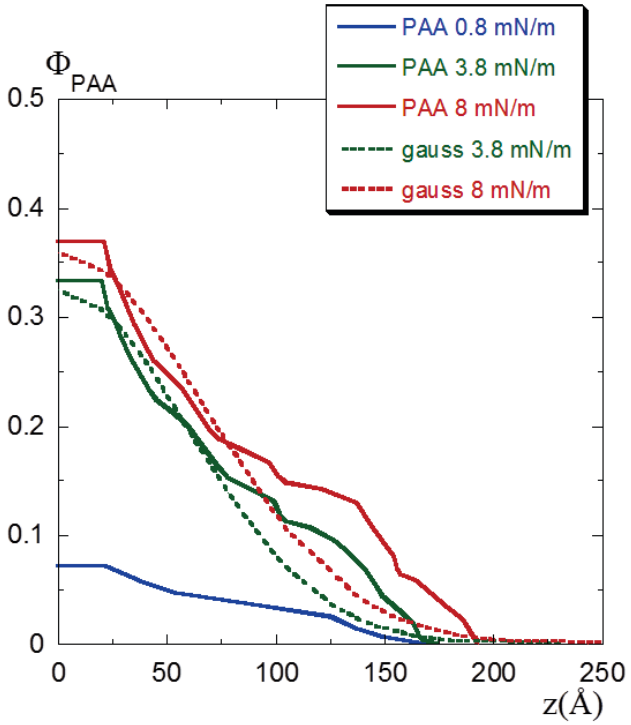


Figure 6.26: Profil de la fraction volumique des chaînes PAA perpendiculaire à l'interface correspondant aux courbes de réfléctivité ajustées de la figure 6.25. Les traits en pointillés correspondent à un profil gaussien.

A faible pression de surface, à 0.8 mN/m, la densité $\phi_{PAA}(z)$ des chaînes PAA à la surface est très faible. Ces chaînes forment une couche d'épaisseur égale à 170 Å. Cette valeur est inférieure à la longueur maximale des chaînes PAA quand elles sont entièrement étirées (350 Å, le nombre d'unités de répétition des blocs de PAA étant de 145 et la taille de chaque monomère de 2.5 Å).

Lorsque le film est comprimé à $\prod = 3.8$ mN/m, l'épaisseur de la couche de PAA reste pratiquement constante, en revanche, sa densité augmente fortement. A $\prod = 8$ mN/m, le profil est très similaire à celui à 3.8 mN/m, la densité à l'interface et l'épaisseur de la couche ont légèrement augmenté. Pour cette pression, le profil $\phi_{PAA}(z)$ est pratiquement exact si le DMF est expulsé (voir plus loin 6.1.2.2.4).

Ces deux courbes ont été comparées au profil d'une fonction gaussienne correspondant au comportement de brosses de polyélectrolytes dans le régime osmotique.[121,122] Son expression est :

$$\phi(z) = \phi_0 exp(-(\frac{z}{l})^2) \tag{6.4}$$

où ϕ_0 est la densité des chaînes du copolymère à la surface, l est la longueur caractéristique d'une brosse de polyélectrolyte dans le régime osmotique.
On obtient $\phi_0 = 0.325$ et $l = 85$ Å pour $\prod = 3.8$mN/m et $\phi_0 = 0.36$ et $l = 95$ Å pour $\prod = 8$ mN/m.

Comme le montre la figure 6.26, les profils des courbes expérimentales obtenues à $\prod = 3.8$ mN/m et 8 mN/m sont proches de ceux des brosses jusqu'à une distance de l'interface de l'ordre de 100 Å. Dès que l dépasse la valeur de 100 Å, ces profils s'écartent du comportement d'une chaîne gaussienne. Nous proposons deux hypothèses pour expliquer cet écart : (i) soit il y a un excès de chaînes de PAA et cela peut être interprété par le fait qu'une partie des copolymères plonge de l'interface vers le volume sous l'effet de l'augmentation de pression de surface, (ii) soit on peut considérer qu'à $\prod = 3.8$ mN/m la couche PS-DMF collapse et qu'à $\prod = 8$ mN/m le DMF est expulsé de la couche de PS.

Nous présentons à présent les mesures de réflectivité de neutrons réalisées dans le contraste 67 %/33 % H_2O/D_2O pour les mêmes pressions de surface que les mesures exposées ci-dessus, afin de caractériser uniquement la partie PS_D à pH = 9. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 6.27.

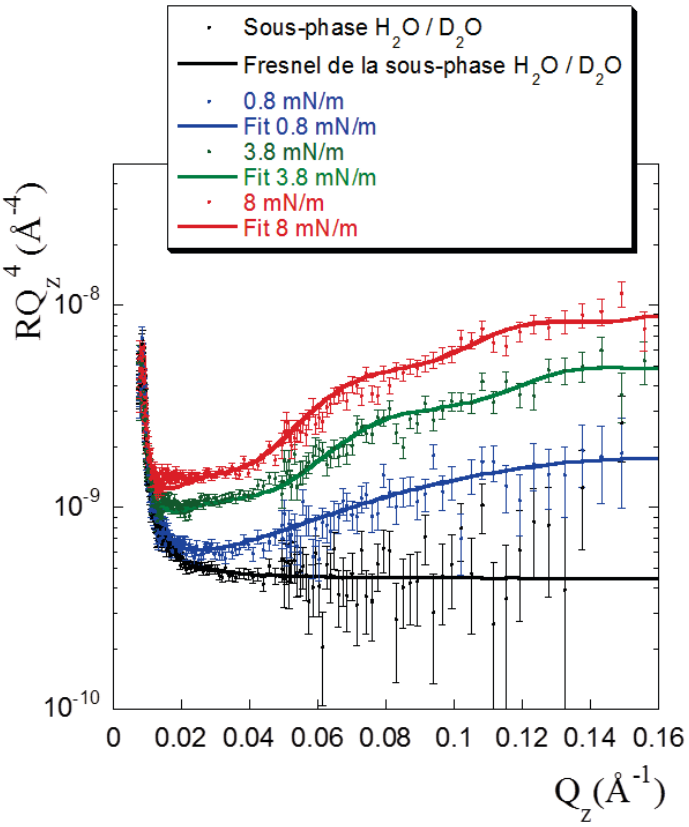


Figure 6.27: Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase seule composée d'un mélange de 67 %/33 % H_2O/D_2O à pH = 9 et recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à différentes pressions de surface. Les traits pleins correspondent aux résultats des meilleurs ajustements.

Dès les basses pressions de surface, à 0.8 mN/m, l'intensité de la courbe de réflectivité est déjà beaucoup plus élevée que celle de Fresnel de la sous-phase seule. Cette augmentation de l'intensité est liée au fait que le N_B de la couche est supérieure à celle de la sous-phase, puisqu'elle contient du PS_D dont la densité de longueur de diffusion de neutrons N_B ($6.5\ 10^{-6}$ Å^{-2}) est très supérieure à celle de la sous-phase ($N_B = 1.7\ 10^{-6}$ Å^{-2}). Il est à noter que, comme précédemment (à pH = 2 et $\prod = 4$ mN/m), plusieurs modèles permettent d'ajuster ces courbes expérimentales dans les barres d'erreur et l'ajustement présenté sur la figure 6.27 est celui donnant le plus faible χ^2. Cet ajustement correspond à un modèle à une seule couche de polystyrène dont l'épaisseur est égale à 20 Å et dont le N_B est égal à $2.5\ 10^{-6}$ Å^{-2}.

En considérant une couche de PS_D seul, sans la présence de DMF, on obtient une fraction volumique $\phi_{PS_D} \sim 0.16$. Maintenant si nous supposons qu'il reste 40 % de DMF dans la couche de PS_D, comme le suggère l'étude réalisée par l'équipe de Yisong *et al*[20] sur les micelles de copolymères PS-b-PAA, on obtient une fraction volumique $\phi_{PS_D-DMF} \sim 0.32$. Dans ce cas là, la fraction volumique ϕ_{PS_D} de PS en présence du DMF sera $\phi_{PS_D} \sim 0.19$. On remarque que contrairement aux mesures réalisées dans un contraste 100 % D_2O, la présence du DMF dans la couche de PS n'affecte pratiquement pas l'évaluation de ϕ_{PS_D} puisque le N_B du DMF ($0.7\ 10^{-6}$ Å^{-2}) est proche de celui de la sous-phase ($1.7\ 10^{-6}$ Å^{-2}).

Lorsque l'on comprime la couche de copolymères à 3.8 mN/m puis à 8 mN/m, on remarque

que les courbes de SNR s'écartent de plus en plus de celle de Fresnel, mettant en évidence l'augmentation de la densité et de l'épaisseur de la couche de PS_D à l'interface air-eau sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface. Par ailleurs, l'allure générale de ces courbes a aussi beaucoup changé par rapport à celle obtenue à 0.8 mN/m. Il apparaît en effet des franges d'interférences amorties de faible intensité à petits Q_z, qui se décalent légèrement vers les faibles Q_z quand la pression de surface passe de 3.8 mN/m à 8 mN/m. Ces courbes ne peuvent pas être modélisées par une seule couche dense et fine mais nécessitent un modèle contenant au moins deux couches (voir figure 6.28). Par souci de simplicité, nous avons ajusté les courbes expérimentales par le modèle le plus simple avec seulement deux couches de PS_D : une couche fine et dense, qui permet d'ajuster grossièrement l'enveloppe de la courbe de réflectivité, et une couche épaisse et très peu dense, qui permet de rendre compte des oscillations à petits Q_z.

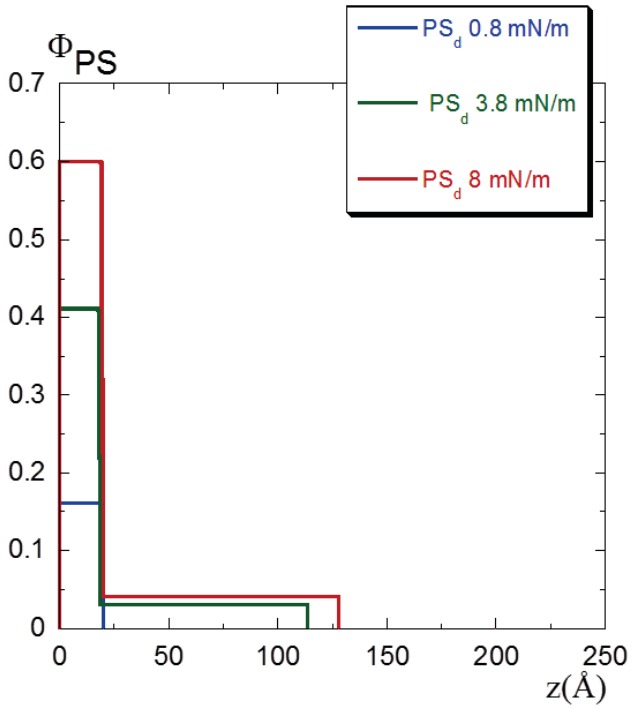


Figure 6.28: Profil de la fraction volumique des chaînes PS correspondant aux courbes de réflectivité ajustées de la figure 6.27.

La courbe de SNR obtenue à $\prod$= 3.8 mN/m, est modélisée par une première couche dont l'épaisseur est égale à 19 Å et dont le N_B est égal à 3.7 10^{-6} $Å^{-2}$et par une deuxième couche d'épaisseur plus importante, égale à 100 Å, et ayant un N_B de 1.85 10^{-6} $Å^{-2}$.
En considérant deux couches de PS_D, sans la présence de DMF, on obtient une fraction volumique ϕ_{PS_D} de 0.4 pour la première et de 0.03 pour la seconde couche. En faisant l'hypothèse qu'il resterait 40 % de DMF dans la couche de PS_D, on trouve alors une fraction volumique $\phi_{PS_D-DMF} \sim 0.8$ pour la première couche et $\phi_{PS_D-DMF} \sim 0.06$ pour la seconde. Cela correspond alors respectivement à des fractions volumiques de PS de 0.48 et de 0.036.

A $\prod = 8$ mN/m, la première couche garde la même épaisseur qu'à $\prod = 3.8$ mN/m (19 Å) avec une valeur de N_B qui augmente légèrement à 4.7 10^{-6} $Å^{-2}$, la seconde couche a une épaisseur de

110 Å avec un N_B qui est égal à 1.9 10^{-6} Å^{-2}.
En faisant l'hypothèse de l'absence de DMF, on trouve des fractions volumiques $\phi_{PS_D} \sim 0.6$ pour la première couche et $\phi_{PS_D} \sim 0.04$ pour la seconde. Si on fait maintenant l'hypothèse qu'il reste 40 % de DMF dans la couche de PS_D, on trouve pour la première couche un ϕ_{PS_D-DMF} supérieur à 1 ce qui est impossible. On ne peut donc pas avoir 40 % de DMF dans la couche de PS à cette pression.

Afin de s'assurer de la cohérence de notre modélisation, nous avons vérifié qu'il y a bien conservation de la masse du copolymère à l'interface air-eau. Pour cela, nous avons calculé pour chacune des pressions de mesure le produit $\Gamma \times A$, où Γ représente l'excès de masse à l'interface qui est proportionnel à $\int_0^\infty \Phi_{PS_D}(z)dz$ et A est l'aire moléculaire (relevée sur l'isotherme). Toutes les valeurs sont regroupées dans le tableau 6.4 et démontrent la cohérence de la modélisation puisque le produit est pratiquement constant. Cette vérification ne peut être faite que pour la partie PS_D, car l'évolution de sa fraction de surface n'est pratiquement pas affectée par la présence de DMF.

Pression superficielle (mN/m)	Γ (u.a)	A ($\times 10^2$Å)	$\Gamma \times A$ (u.a)
0.8	3	5.8	17.4
3.8	10.5	1.7	17.85
8	16.25	1.1	17.87

Table 6.4: Vérification de la conservation de la masse du bloc PS_D des copolymères à l'interface air-eau lors de la compression à pH = 9, à partir des profils de la figure 6.28 déduits du modèle choisi.

L'apparition d'une couche de PS_D supplémentaire, à partir d'une pression de surface comprise entre 0.8 mN/m et 3.8 mN/m, concorde avec le comportement des chaînes PAA dont les profils, pour les mêmes pressions, s'écartent de ceux des brosses osmotiques pures (excès de surface lorsque l dépasse les 100 Å). Ces observations prouvent que le PS plonge dans le volume sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface et permettent d'éliminer l'hypothèse du collapse de la couche de PS-DMF, proposée précédemment pour expliquer le comportement des chaînes PAA à 3.8 mN/m.

Ces résultats montrent que sous l'effet de la pression de surface, une partie des chaînes de copolymères quittent l'interface pour le volume (sous-phase), ce qui n'a pas été observé dans le cas à pH = 2 lorsque les chaînes de PAA sont neutres.

6.1.2.2.2 Diffusion des rayons x (GIXD / GISAXS)

La structure dans le plan de l'interface de ce système à pH = 9 a été également caractérisée par des mesures de GISAXS et de GIXD effectuées sur une large gamme de pressions de surface couvrant la totalité de l'isotherme de compression. Les différents points de mesures sont représentés par des flèches de couleurs sur la figure 6.24.

De même qu'à pH = 2, aucun signal n'est présent sur les spectres de GIXD. En revanche, à faible vecteur de diffusion, les mesures en géométrie GISAXS révèlent dès les faibles pressions de surface une auto-organisation dans le plan du système.
Cette organisation apparaît très clairement sur les figures 6.29 et 6.30. Ces spectres sont réalisés sur une monocouche de copolymères de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 et comprimée à une pression de surface de 3 mN/m.

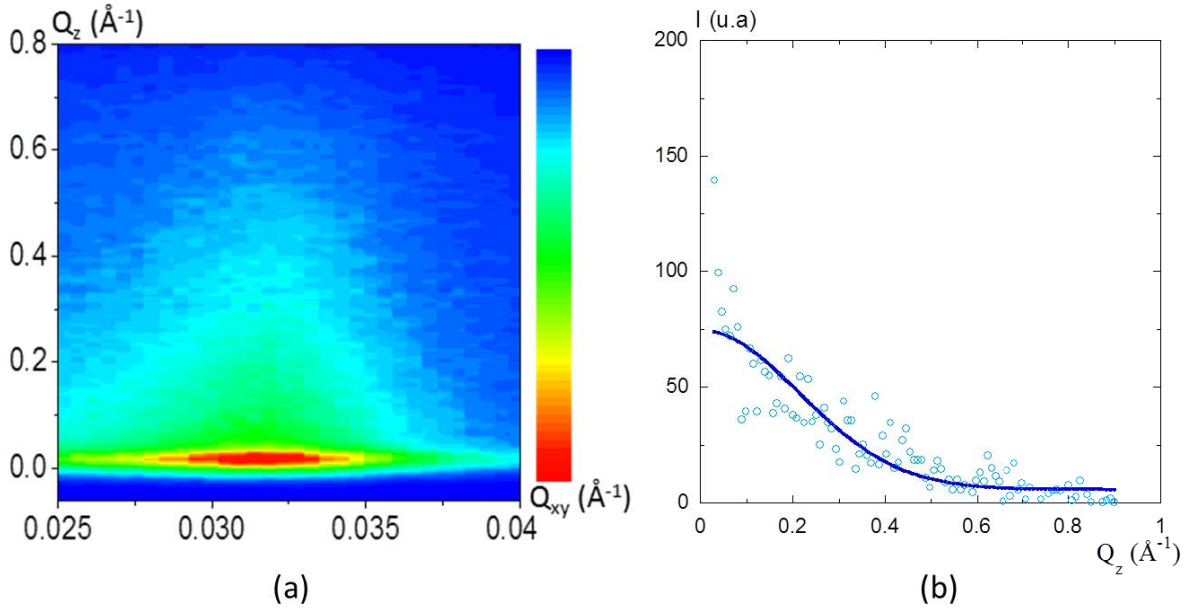
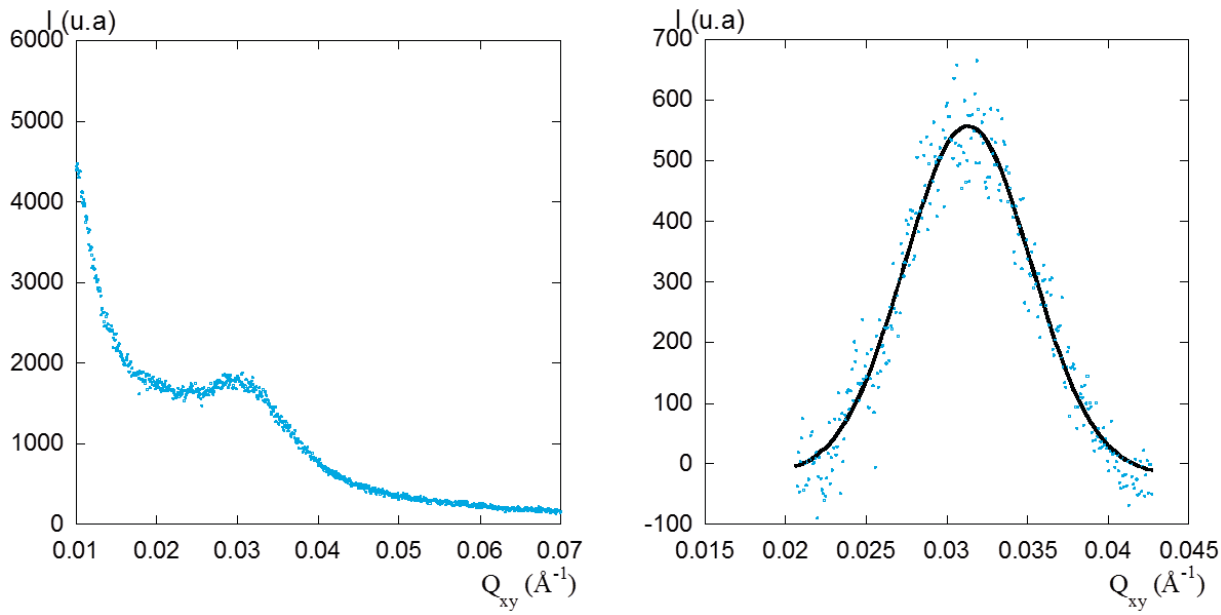


Figure 6.29: Mesures GISAXS sur une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 9, à T = 18°C et comprimée à $\prod$ = 3 mN/m. (a) Courbes d'iso-intensité en fonction des composantes Q_{xy} et Q_z du vecteur de transfert, respectivement dans le plan et hors du plan. (b) Intensité I en fonction de Q_z à Q^*_{xy} constant. Le trait plein correspond à l'ajustement de la courbe I(Q_z) par une fonction gaussienne dont la valeur de la largeur à mi-hauteur nous donne une épaisseur de la couche sondée $\sim$ 15Å.

La figure 6.29a présente, en géométrie GISAXS, l'intensité de diffusion 2D en fonction des composantes hors du plan Q_z et dans le plan Q_{xy} du vecteur de transfert. La figure 6.29b représente l'évolution de l'intensité I en fonction de la composante hors du plan Q_z à $Q^*_{xy} = 0.031$ Å^{-1}. Ces courbes montrent la présence d'une tige de diffusion verticale, à Q_{xy} constant, avec un maximum d'intensité situé à $Q_z = 0$. Ce résultat prouve que le signal de diffusion provient uniquement de la surface et non pas du volume.
Nous avons également vérifié que pour toutes les autres pressions de mesures, comprises entre $\prod$ = 3 mN/m et $\prod$ = 7.8 mN/m, les spectres 2D correspondants présentent aussi des tiges de diffusion.



(a) **(b)**

Figure 6.30: (a) Intensité diffusée I en fonction de la composante dans le plan Q_{xy} du vecteur de transfert d'une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 9, à T = 18 °C et comprimée à $\prod$ = 3 mN/m. L'intensité I(Q_{xy}) est intégrée selon Q_z de Q_z = 0 jusqu'à 0.2 Å^{-1}. (b) Pic de corrélation observé sur la figure (a) après soustraction de la ligne de base, ajusté par une fonction gaussienne correspondant au trait plein.

A la même pression de surface, la figure 6.30 présente l'intensité diffusée en fonction de la composante dans le plan Q_{xy}. Rappelons que l'intensité I(Q_{xy}) est intégrée selon Q_z, de $Q_z = 0$ jusqu'à 0.2 Å^{-1}. La courbe obtenue est caractérisée par un pic de corrélation très intense, que nous avons ajusté par une fonction gaussienne. Nous avons choisi d'utiliser le même type d'ajustement que nous avons réalisé sur les spectres de rayons x à pH = 2, pour pouvoir comparer les résultats obtenus dans le cas chargé (pH = 9) et non chargé (pH = 2).
L'ajustement nous donne un maximum d'intensité I (Q_{xy}) situé à Q^*_{xy} = 0.031 Å^{-1} avec une largeur à mi-hauteur $\Delta Q_{xy} \sim 0.008$ Å^{-1}. Cette valeur de Q^*_{xy} correspond dans l'espace direct à une distance caractéristique D^* d'environ 200 Å. Bien que cette distance soit inférieure à celle mesurée à pH = 2 ($\sim$ 300 Å), elle reste tout de même très supérieure à la taille caractéristique du copolymère quand les chaînes de PAA sont chargées. Le rayon de giration R_g de ce copolymère à pH = 9 ne dépasse pas 50 Å. Ce résultat démontre que, même en présence de fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées, les copolymères forment dès les faibles pressions des nanostructures en surface composées de plusieurs chaînes de copolymères. Les monocouches de ce copolymère lorsque les chaîne PAA sont chargées sont donc plus complexes qu'une couche homogène de brosses de copolymères individuelles étirées en volume.

La figure 6.31 regroupe l'ensemble des spectres réalisés en géométrie GISAXS sur une même monocouche de copolymères à pH = 9, comprimée de $\prod$ = 3 mN/m jusqu'à $\prod$ = 9.8 mN/m.
Par souci de clarté, chacune des courbes est décalée en intensité d'un facteur 3 par rapport à la

courbe précédente. Deux exemples de reproductibilité sont présentés à $\prod = 3.8$ mN/m retour et à $\prod = 5.8$ mN/m retour, obtenus lors de l'expansion de la monocouche.

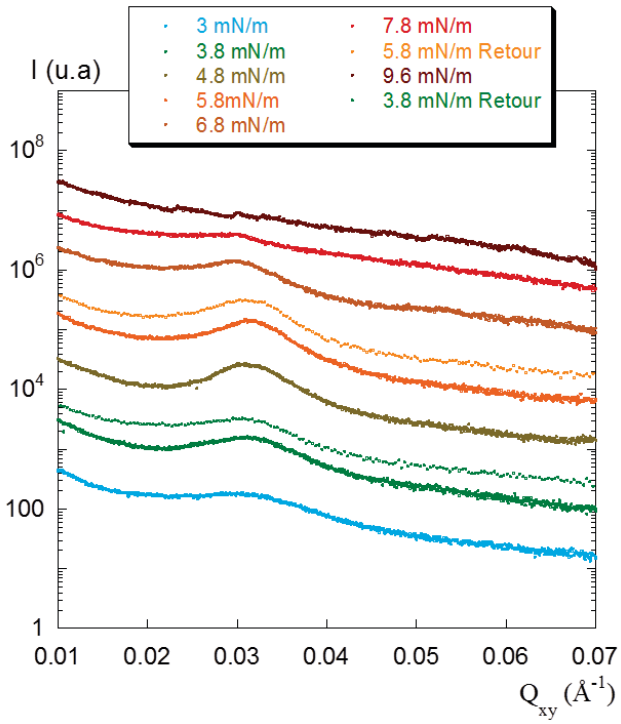


Figure 6.31: Evolution de l'intensité diffusée en fonction de la composante dans le plan Q_{xy} du vecteur de transfert (en géométrie GISAXS) d'une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 9 et comprimée à différentes pressions de surface (l'intensité est integrée suivant Q_z). Les courbes $\prod = 3.8$ mN/m Retour et $\prod = 5.8$ mN/m Retour ont été obtenues lors de la décompression de la monocouche.

De la même manière qu'à $\prod = 3$ mN/m (figure 6.30), chacune des courbes de diffusion a été ajustée par une fonction gaussienne. Notons que la largeur à mi-hauteur ΔQ_{xy} du pic de corrélation ne varie quasiment pas en fonction de la pression superficielle et correspond à la résolution expérimentale. Sur les figures 6.33 et 6.34 nous représentons l'évolution des positions des pics de corrélation (Q^*_{xy}), et leur maximum d'intensité $I(Q^*_{xy})$ en fonction de la pression superficielle de mesure et de l'aire moléculaire. L'intensité $I(Q^*_{xy})$ est normalisée par I_0 correspondant à l'intensité maximale du pic obtenue à $\prod = 4.8$ mN/m.

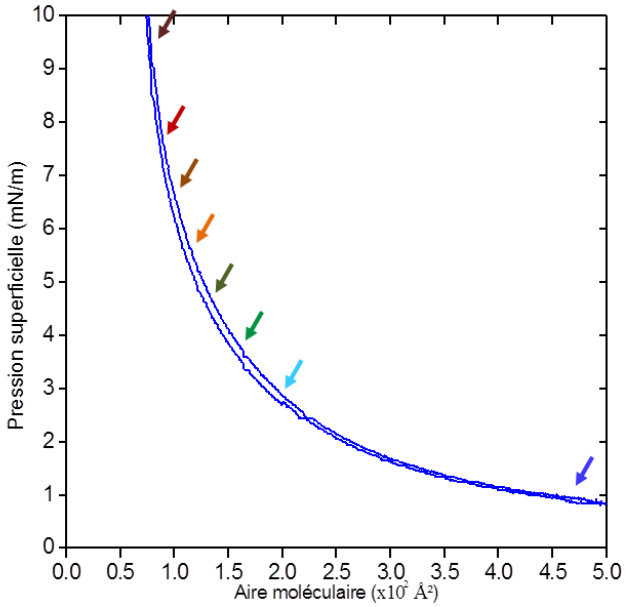
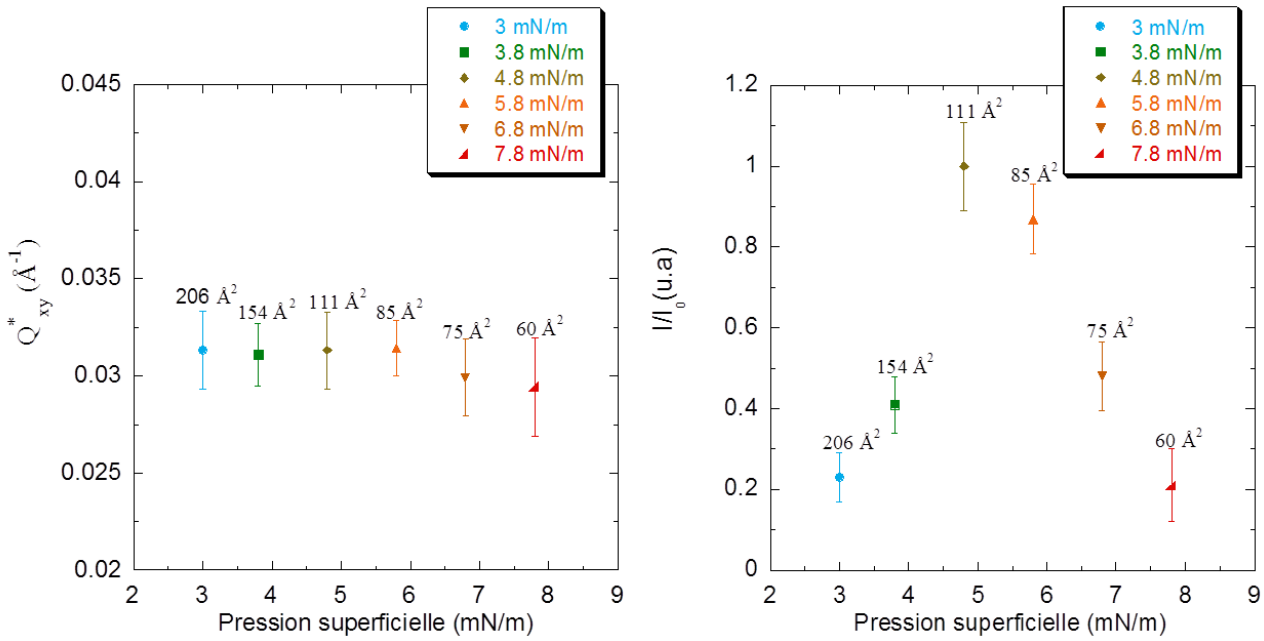


Figure 6.32: Zoom sur le cycle d'isotherme de compression-expansion réalisé sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 9 et à T = 18 °C. Les différentes flèches correspondent aux différents points de mesures de diffusion des rayons x. Le code couleur est respecté sur tous les graphes présentant des résultats de mesures de rayons x.



(a) (b)

Figure 6.33: Les valeurs indiquées sur les points de mesure sont les aires moléculaires correspondantes aux pressions de surface relevées à partir de l'isotherme de compression obtenue à pH = 9. (a) Position Q^*_{xy} du maximum du pic de corrélation observé sur les des courbes de GISAXS en fonction de la pression superficielle du film de copolymères. (b) Intensité maximale du pic de corrélation I(Q^*_{xy}) en fonction de la pression de surface, normalisée par I_0 correspondant à l'intensité maximale du pic obtenue à $\prod$ = 4.8 mN/m.

De la même manière que pour pH = 2, nous représentons sur la même figure 6.34 (a et b) la

variation de la distance caractéristique d^* ($d^* = 2\pi/Q^*_{xy}$) en fonction de l'aire moléculaire et en fonction de la pression surperficielle de mesure. Ces résultats expérimentaux (en cercles rouges) sont également comparés aux courbes théoriques (pointillés noirs) attendues pour des micelles gelées (dont le nombre d'agrégation est constant) où $d^* \sim \sqrt{A}$.
Comme à pH = 2 et bien que les chaînes PAA soient chargées (à pH = 9), ces résultats obtenus montrent que lorsque la monocouche est comprimée et que toutes les chaînes de copolymères restent à la surface, il y a soit une forte réorganisation des nanostructures à l'interface, soit une variation importante du nombre d'agrégation si les nanostructures formées sont des micelles, comme dans le modèle proposé par Théodoly *et al.*[21]

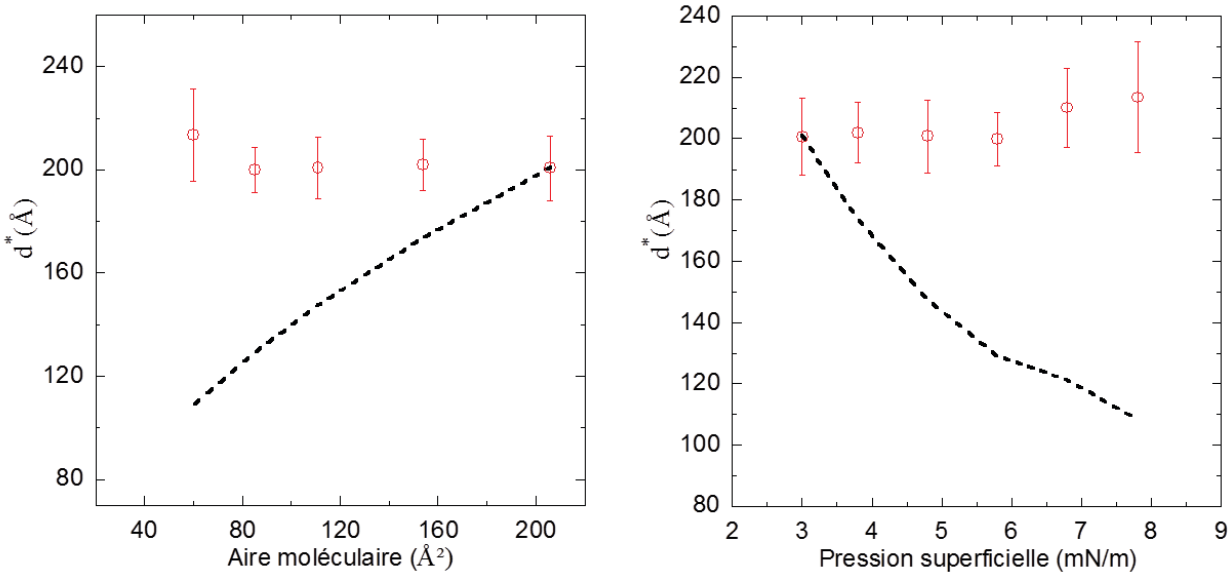


Figure 6.34: Evolution de la distance caractéristique d^* à pH = 9, en fonction de l'aire moléculaire (a) et en fonction de la pression superficielle (b). Cercles rouges sont les résultats expérimentaux obtenus à partir des mesures de GISAXS où $d^* = 2\pi/Q^*_{xy}$, et les courbes en pointillés noirs correspondent aux courbes attendues pour des micelles gelées à l'interface air-eau où $d^* \sim \sqrt{A}$.

Lors de la compression du film de copolymère, entre 3 mN/m et 7.8 mN/m, on constate que la position du pic de corrélation Q^*_{xy} reste pratiquement constante avec un léger décalage vers les faibles valeurs de Q_{xy} à partir de $\prod$ = 6.8 mN/m. Ce résultat est *a priori* contre-intuitif, signifiant que la distance caractéristique entre les objets présents à la surface ne varie quasiment pas tandis que l'aire moléculaire diminue. Néanmoins, il peut être cohérent avec un transfert de matière de l'interface vers le volume lors de la compression du film, comme l'ont révélé les mesures de réflectivité de neutrons (SNR).

En revanche, l'intensité du pic de corrélation varie considérablement en fonction de la pression de surface. Pour les pressions de surface comprises entre $\prod$ = 3 mN/m et $\prod$ = 4.8 mN/m, l'intensité I(Q^*_{xy}) augmente fortement et atteint un maximum à $\prod$ = 4.8 mN/m. Elle diminue ensuite dans la gamme de pression comprise entre $\prod$ = 5.8 mN/m et $\prod$ = 7.8 mN/m. Nous constatons que

cette diminution de l'intensité du pic coïncide avec un changement de pente dans la phase dense de l'isotherme (voir figure 6.35).

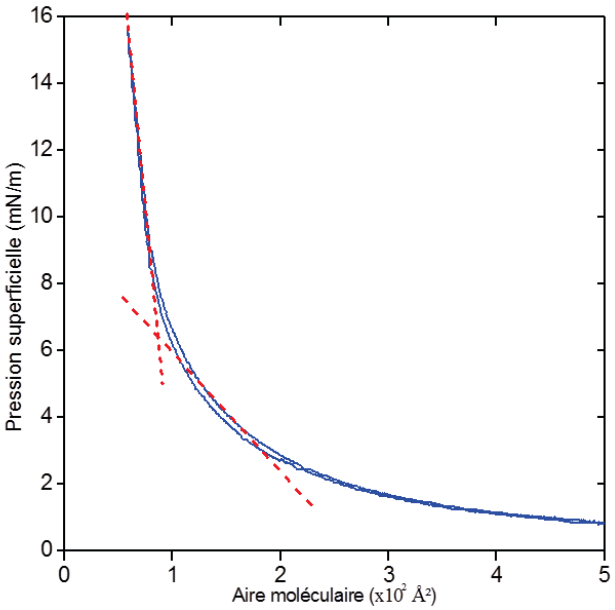


Figure 6.35: Cycle d'isotherme de compression-expansion réalisé sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 9 et à T = 18 °C. L'intersection des droites en pointillées rouges représente la pression de surface à laquelle il y eu un changement pente dans l'isotherme.

Ce processus est réversible en fonction de la pression de surface, car les courbes de diffusion de rayons x sont pratiquement reproductibles lorsqu'on réalise plusieurs cycles de compression/décompression dans cette gamme de pressions de surface, comme le montre la figure 6.31. Les courbes obtenues à $\prod$ = 3.8 mN/m et à $\prod$ = 5.8 mN/m après la décompression de la monocouche se superposent parfaitement avec celles obtenues aux mêmes pressions de surface lors de la compression. Cela est confirmé par les résultats des ajustements représentés sur la figure 6.36, réalisés sur les pics de corrélation (après soustraction de la ligne de base), obtenus à $\prod$ = 3.8 mN/m et à $\prod$ = 5.8 mN/m avant et après une décompression de la monocouche de copolymères.

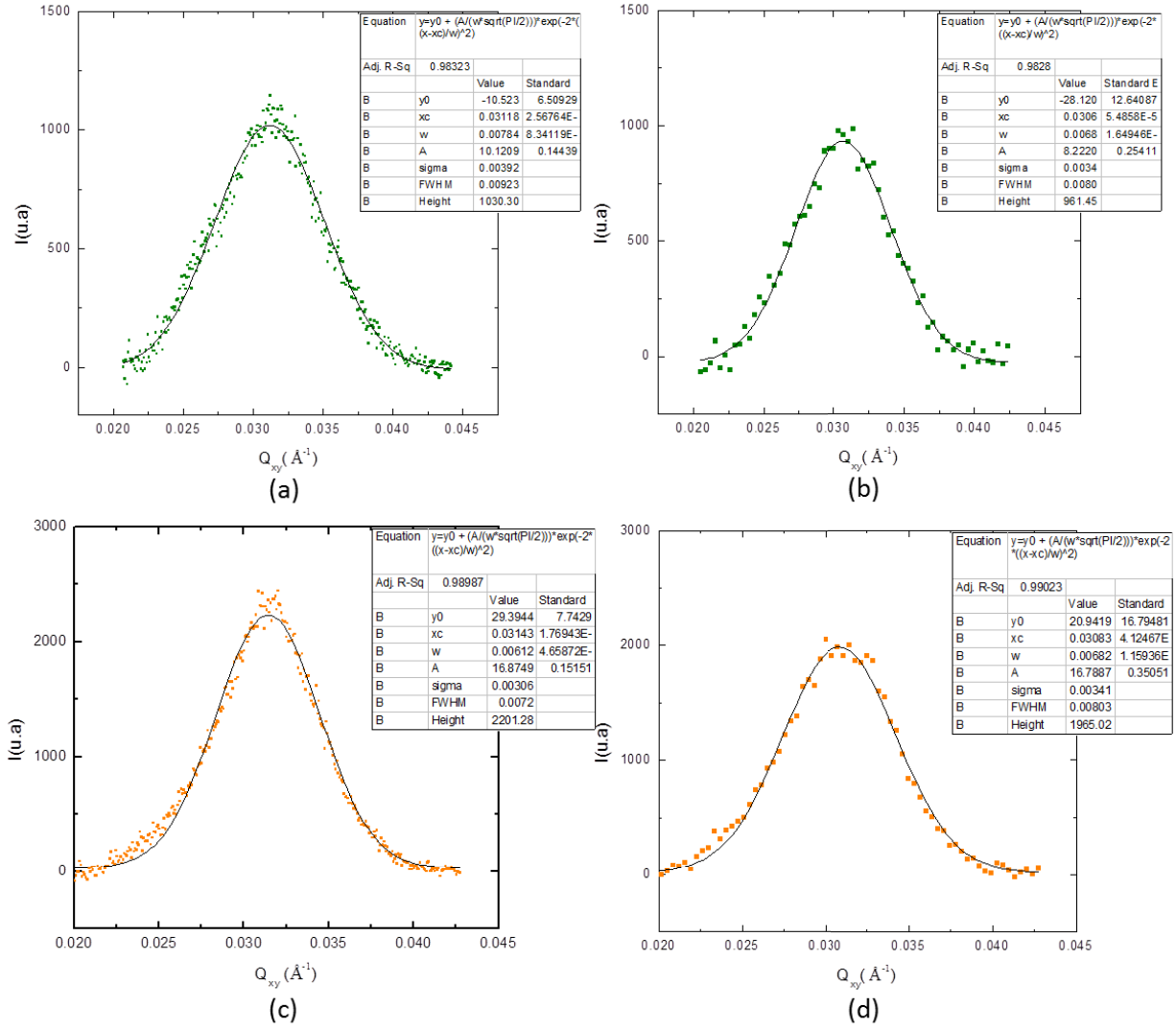


Figure 6.36: Pics de corrélation après soustraction de la ligne de base des courbes de GISAXS obtenues lors de la compression et l'expansion de la monocouche à pH = 9. Les pics sont ajustés par une fonction gaussienne.(a) $\prod$ = 3.8 mN/m, (b) $\prod$ = 3.8 mN/m Retour, (c) $\prod$ = 5.8 mN/m et (d) $\prod$ = 5.8 mN/m Retour.

L'ensemble de ces résultats indique probablement l'expulsion, sous l'effet de l'augmentation de la pression, d'une partie des nanostructures de copolymères de la surface.

Nous avons conclu dans le cas d'une monocouche de copolymères déposée à pH = 2, qu'il doit rester du DMF à l'interface, du fait de son interaction avec les parties PS. A pH = 9, nous considérons que la formation des nanostructures à basse pression est également liée à la présence du DMF à l'interface air-eau. De plus, à ce pH, du fait des fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées, le système doit être peu compressible dans le plan. Ceci est en accord avec la distance caractéristique de corrélation qui varie en effet très peu avec la pression de surface (voir figure 6.33a). Les copolymères plongent alors partiellement de l'interface vers le volume, comme l'ont montré les mesures de réflectivité de neutrons, car le film se déforme sous l'effet de l'augmentation de la pression. Ce processus est réversible.

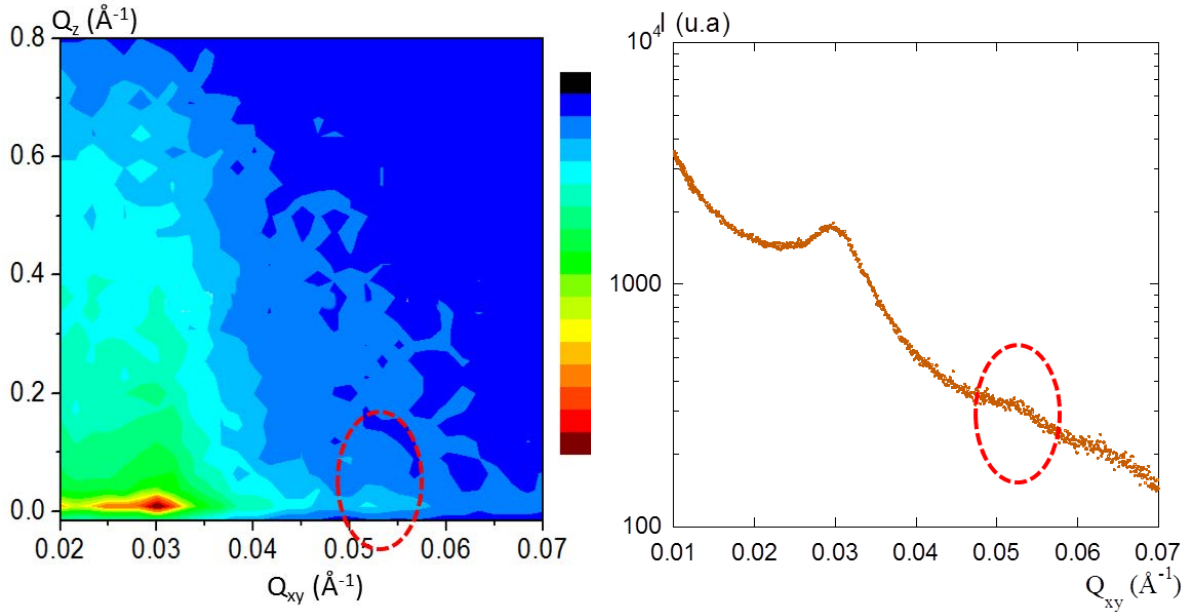
Toutefois, sur plusieurs cycles de compression-expansion de la monocouche, nous constatons

qu'une faible partie de ces copolymères plonge vers le volume et doit se solubiliser de façon définitive sous forme de micelles car une petite partie du matériel est perdue. Cela est confirmé par le léger décalage des isothermes vers les faibles aires moléculaires observé après plusieurs cycles.

Par ailleurs, au-delà de la pression de 8 mN/m le pic de corrélation disparaît complètement bien qu'il n'y ait pas de pseudo-plateau présent sur l'isotherme à pH = 9. Cette disparition totale du pic de corrélation est similaire à celle observée dans le cas non chargé (à pH = 2). Ce résultat peut également être expliqué par une perte du contraste électronique liée aux nanostructures au sein de la monocouche. Cette perte de contraste serait donc associée à l'expulsion du DMF de l'interface, car lui seul a une densité de diffusion électronique significativement différente des autres composés du système (PS, PAA et eau). De même qu'à pH = 2, lors de la compression de la monocouche, le DMF passe progressivement de l'interface vers la sous-phase ou, à l'inverse, il re-solvate les parties PS lorsque le film est décomprimé. La variation de sa concentration va donc fortement moduler l'intensité du pic de corrélation.

De la même manière que pour pH = 2, l'épaisseur typique de la couche a été determinée pour les différentes pressions de surface, en effectuant des ajustements des tiges de diffusion «rodscans». Les épaisseurs obtenues à partir des largeurs à mi-hauteur sont très faibles et comprises entre 10 et 20 Å. Ces valeurs restent en-dessous de la longueur de pénétration de l'onde évanescente d'environ 100 Å, fixée par la géométrie de l'expérience (angle d'incidence de 2.45 mrad en géométrie air-eau). Nous pouvons donc conclure que l'épaisseur maximale des nanostructures à l'interface air-eau est de 20 Å. Ces épaisseurs obtenues par rayons x sont très inférieures aux épaisseurs totales de la couche (PS + PAA) mesurées par réflectivité de neutrons ($\sim$ 200 Å). Or, nous constatons qu'elles sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de PS mesurée par réflectivité de neutrons ($\sim$ 20 Å). Etant donné que l'on sonde sur une profondeur de l'ordre de 100 Å, on peut donc conclure que l'on n'a pas de signal provenant de la couche de PAA car cette dernière est très peu contrastée par rapport à l'eau. En effet, comme le pic de corrélation provient de la différence de contraste électronique entre le DMF et les autres composés de la monocouche (PS, PAA et eau), on peut penser que l'épaisseur caractéristique du film évaluée par l'ajustement des tiges de diffusion correspond à celle de la couche de DMF. Cela confirme que ce dernier est bien localisé dans la couche de PS. Les épaisseurs mesurées sont effectivement cohérentes avec celles d'une couche fine et dense de PS à l'interface, qui est de l'ordre de 20 Å d'après la réflectivité de neutrons (figure 6.28).

Par ailleurs, nous avons observé dans un cas, et sur un seul spectre à $\prod = 6.8$ mN/m un second pic de corrélation, à grand Q_{xy}, comme on peut le voir sur la figure 6.37. Son intensité est cependant trop faible pour déterminer de façon univoque si ce pic est une tige (signal de surface) ou un anneau (signal de volume) sur la courbe d'iso-intensité en fonction de Q_{xy} et de Q_z. L'évolution de son intensité I avec Q_{xy} est intégrée selon Q_z, de $Q_z = 0$ jusqu'à 0.8 $Å^{-1}$.



(a) **(b)**

Figure 6.37: Mesures GISAXS sur une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 9, à T = 18°C et comprimée à $\prod$ = 6.8 mN/m. (a) Courbes d'iso-intensité en fonction des composantes Q_{xy} et Q_z du vecteur de transfert, respectivement dans le plan et hors du plan. (b) Intensité diffusée I en fonction de Q_{xy}. L'intensité I(Q_{xy}) est intégrée selon Q_z de Q_z = 0 jusqu'à 0.8 Å^{-1}.

Il est à noter qu'à cette pression, le pic de corrélation principal se décale légèrement vers les petits Q_{xy} ($Q^*_{xy} = 0.03$ Å^{-1}), ce qui montre une légère croissance de la distance caractéristique avec la compression du film de copolymères, comme observé à pH = 2 (voir figure 6.33a). La position du second pic (~ 0.052 Å^{-1}) est situé exactement à $\sqrt{3}\ Q^*_{xy}$ du pic principal ($Q^*_{xy} = 0.03$ Å^{-1}), ceci pourrait être soit la signature d'une structure hexagonale 2D comme interprété par Théodoly *et al*,[21] soit une harmonique de la phase bicontinue. Il est donc possible qu'au cours de la compression, les agrégats de surface, qu'ils soient formés de micelles ou de domaines d'une phase bicontinue, aient leurs centres de masse organisés de façon quasi-cristalline.

Cette structure est cependant métastable, car si on décomprime la monocouche de copolymères à $\prod = 5.8$ mN/m et qu'on la comprime à nouveau à $\prod = 6.8$ mN/m, le second pic n'est plus observé (figure 6.38). C'est le seul cas pour lequelle nous n'avons pas obtenu de reproductibilité du signal. La position du pic principal à Q^*_{xy} (~ 0.03 Å^{-1}) est cependant la même pour les deux spectres (monocouche comprimée ou décomprimée).

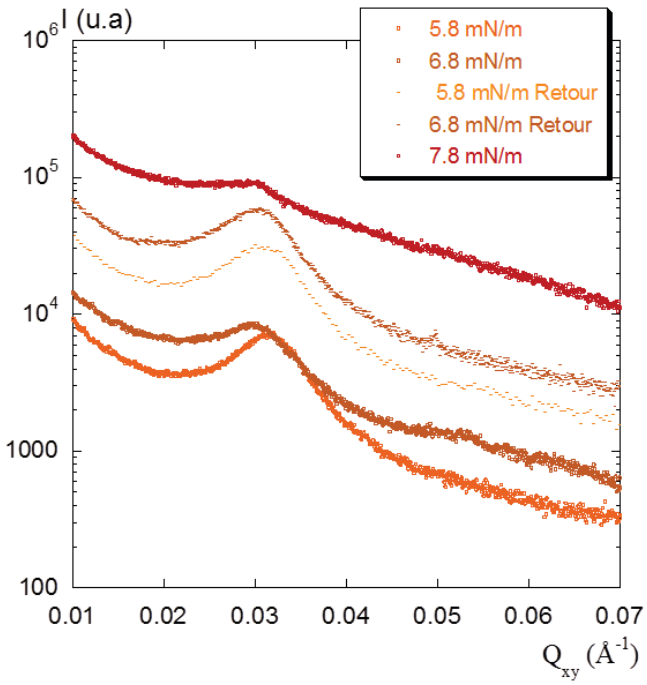


Figure 6.38: Evolution de l'intensité diffusée en fonction de la composante dans le plan Q_{xy} du vecteur de transfert (en géométrie GISAXS) d'une monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau à pH = 9 et comprimée à différentes pressions de surface. La monocouche est comprimée de $\prod$ = 5.8mN/m à 6.8 mN/m, décomprimée à $\prod$ = 5.8 mN/m, puis recomprimée à nouveau à $\prod$ = 6.8 mN/m et à $\prod$ = 7.8 mN/m. L'intensité I(Q_{xy}) est intégrée selon Q_z de Q_z = 0 jusqu'à 0.8 Å^{-1}.

Il apparaît donc qu'après plusieurs cycles de compression-expansion, la forme des agrégats et leur organisation dans le plan peut légèrement fluctuer. Il est plus probable d'observer de telles fluctuations dans le cas d'une phase bicontinue que pour des micelles.

6.1.2.2.3 Microscope à force atomique (AFM)

Contrairement au cas précédent (pH = 2), les monocouches de copolymères ont pu être transférées de l'interface air-eau sur substrats solides hydropobes (pastilles de silicium silanisées) sans aucune difficulté, par les deux techniques de transfert (Langmuir–Blodgett et Langmuir-Schaefer). Nous rappelons que le protocole utilisé a permis de conserver en permanence les échantillons en milieu liquide. L'utilisation de ces deux techniques différentes avait pour but de vérifier l'influence éventuelle du mode de transfert sur la structure de la monocouche déposée.

La figure 6.39 présente deux images d'AFM de topographie d'un film de copolymère PS-b-PAA transféré à deux pressions de surface : $\prod$ = 3.8 mN/m et $\prod$ = 14 mN/m. Ces images sont réalisées en mode contact et en milieu liquide à pH = 9. Le choix de ces pressions de transfert n'est pas anodin. Cela va nous permettre de comparer ces observations avec les résultats des mesures de GISAXS et de SNR obtenus aux mêmes pressions.

Les images de topographie (figures 6.39a et 6.40a) correspondent à une monocouche de copolymères transférée sur substrat solide à $\prod$ = 3.8 mN/m. Elles montrent la formation d'un film

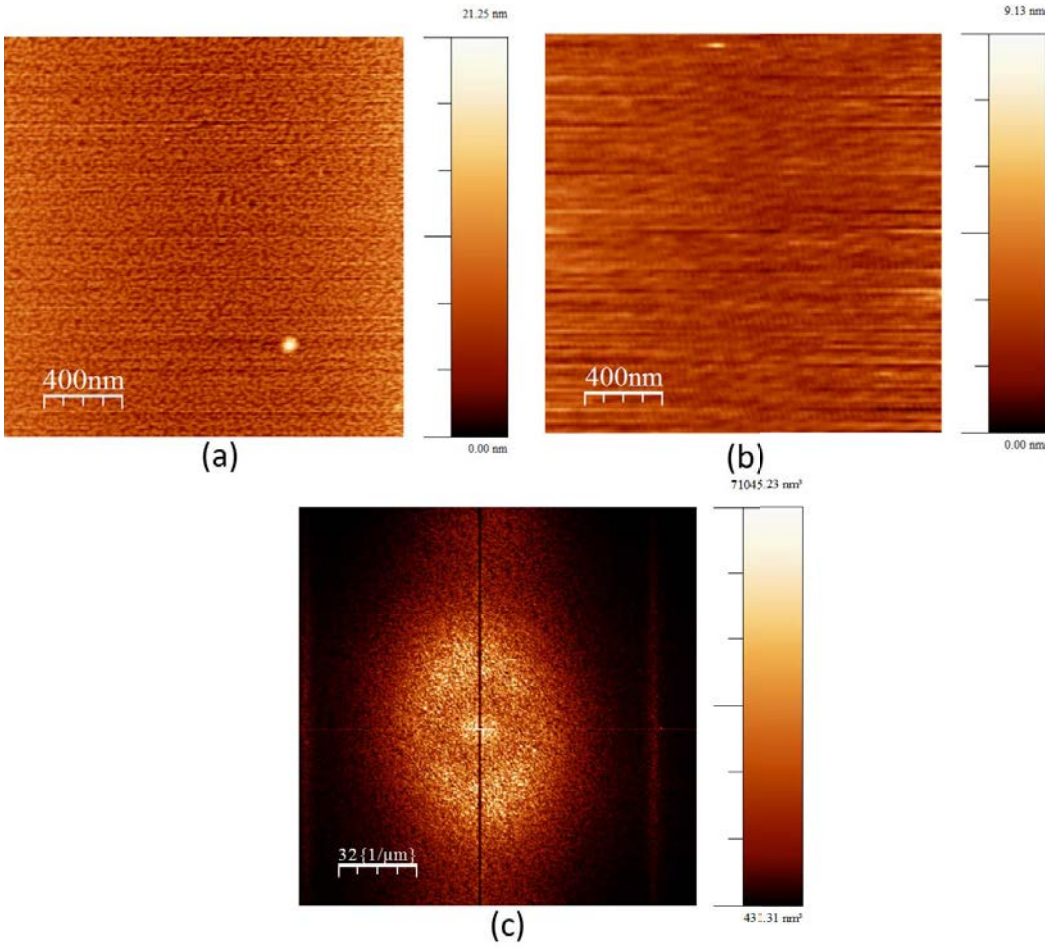


Figure 6.39: Images AFM (2 µm*2 µm) de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 et transférée sur substrat solide par la technique de Langmuir-Blodgett à : (a) $\prod$ = 3.8 mN/m, (b) $\prod$ = 14 mN/m et (c) Transformée de Fourier de l'image 6.39a.

inhomogène à l'échelle moléculaire composé de plusieurs domaines organisés. L'organisation de ces domaines met en évidence une certaine structure de surface dans le plan, qui ressemble fortement à l'équivalent de la coupe 2D d'une phase bicontinue 3D, appellée aussi phase éponge ou à la structure caractéristique d'une décomposition spinodale. Ceci permet de lever l'ambiguïté sur les structures de surface formées à l'interface air-eau et de rejeter la présence d'hémi-micelles de surface.

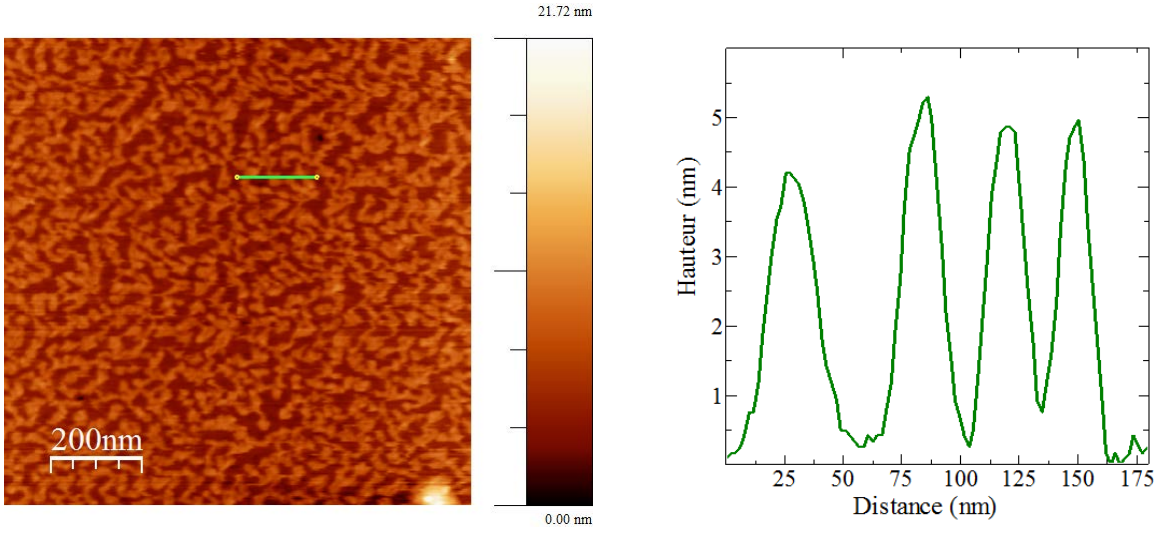
L'image 6.39c présente la transformée de Fourier de l'image 6.39a. Elle indique une distance caractéristique moyenne entre les domaines égale à 25 nm. Cette distance est en accord avec celle obtenue par les mesures de rayons x (GISAXS) à la même pression ($\sim$ 200 Å).

Par ailleurs, à haute pression de surface ($\prod$ = 14 mN/m), le film de copolymère devient homogène et ne montre aucune fluctuation d'épaisseur (voir figure 6.39b). Ce résultat est également en accord avec les mesures de rayons x, car pour cette pression aucun signal n'a été observé sur les spectres de GISAXS.

Etant donné que la monocouche est parfaitement homogène à $\prod$ = 14 mN/m, nous avons gratté la surface de l'échantillon avec la pointe de l'AFM pour s'assurer qu'il y a bien une couche

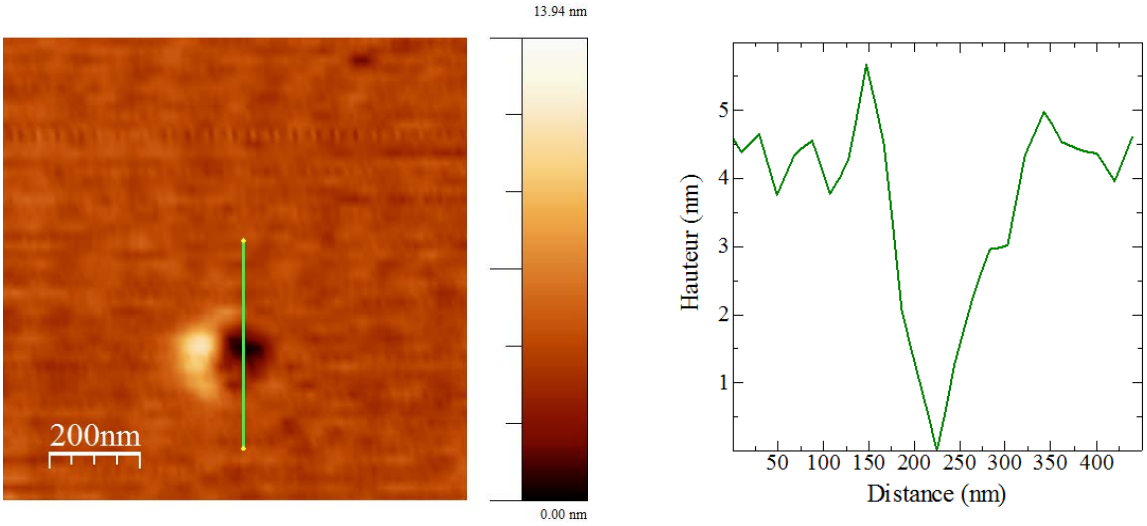
organique adsorbée sur le substrat de silicium, d'où la présence du trou sur l'image de la figure 6.41a. Ce trou va nous permettre également d'estimer l'épaisseur du film de copolymères formé à cette pression.

Des mesures de profils de hauteur le long d'une ligne, sur chacun de ces échantillons ont permis d'estimer l'épaisseur de la couche de copolymères adsorbée sur le substrat en fonction de la pression superficielle. Sur les figures 6.40 et 6.41 on constate que l'épaisseur moyenne mesurée du film est comprise entre 4.5 et 5 nm, et que celle-ci reste pratiquement constante quelle que soit la pression de surface.
On pourra noter que cette épaisseur est différente de celle obtenue par les mesures de réflectivité de neutrons (20 nm) réalisées à l'interface air-eau. Cela peut provenir du fait que les profils estimés par AFM ne permettent pas de s'assurer que les valeurs d'épaisseurs obtenues représentent la différence d'épaisseur entre le film de copolymères et le substrat ou les fluctuations d'épaisseurs au sein même de la monocouche.



(a) (b)

Figure 6.40: (a) Image AFM (1µm * 1µm) de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 et transférée sur substrat solide à $\prod$ = 3.8 mN/m. (b) Profil de hauteur selon le segment vert de la figure (a).



(a) **(b)**

Figure 6.41: (a) Image AFM (1 µm*1 µm) de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 et transférée sur substrat solide à $\prod$ = 14 mN/m (b) Profil de hauteur selon le segment vert de la figure (a).

En s'appuyant sur les résultats des mesures de GISAXS, et sur la caractérisation de la topographie de ces couches de copolymères et de leur épaisseurs par les mesures AFM en mode contact et en milieu liquide, nous pouvons alors tenter d'expliquer chacune des images AFM précédentes. Sur l'image 6.39a (transfert à $\prod$ = 3.8 mN/m), nous pouvons distinguer deux zones sur la surface. Cette différence d'aspect peut être liée à la variation de la réponse inélastique de la pointe de l'AFM lorsqu'elle est en contact avec des zones de compositions différentes. Des zones claires et épaisses que nous associons à des chaînes de PS gonflées de DMF et à des chaînes de PAA solvatées dans le milieu liquide. Les autres zones, sombres et fines, sont associées uniquement aux chaînes de PAA solvatées.
Sur l'image 6.41a (transfert à $\prod$ = 14 mN/m), nous n'observons qu'une seule zone homogène et épaisse, que l'on associe à une couche composée seulement de chaînes de PS et de PAA. En effet, à cette pression de surface, les mesures de GISAXS nous permettent de considérer qu'il n'y a plus de DMF dans la couche de copolymères. Une représentation schématique de ces deux états de surface est donnée sur la figure 6.42.

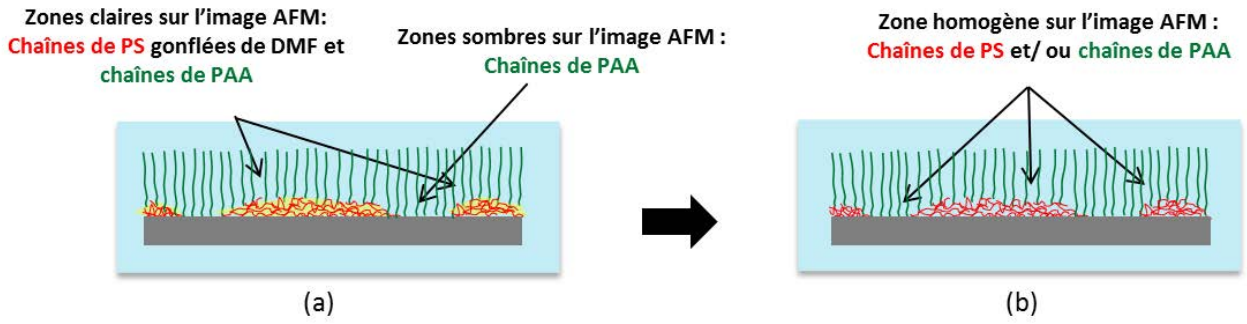


Figure 6.42: Représentation schématique d'une monocouche de copolymères déposée sur un substrat solide à différentes pressions de surface : (a) $\prod = 3.8$ mN/m, (b) $\prod = 14$ mN/m, et constamment immergée en milieu aqueux à pH = 9.

Cette méthode d'imagerie en milieu liquide, nous a également permis d'étudier la réversibilité de ce système en fonction du pH à l'interface liquide-solide.
Pour ce faire, nous avons tout d'abord imagé en milieu liquide à pH = 9 une monocouche formée à l'interface air-eau à pH = 9. Nous avons ensuite changé *in situ* le pH du milieu liquide dans lequel se trouve l'échantillon en ajoutant la quantité nécessaire d'acide nitrique pour atteindre un pH = 2. Nous attendons quelques minutes avant d'imager à nouveau l'échantillon. En procédant de la même manière, nous repassons de nouveau à pH = 9 en ajoutant cette fois-ci de l'hydroxyde de sodium.
Cette étude de réversibilité est réalisée sur des monocouches transférées à des pressions de surface de 3.8 mN/m et de 14 mN/m. Les images AFM obtenues sont regroupées sur les figures 6.43 et 6.44, respectivement pour chaque pression.

Nous rappellons qu'initialement à pH = 9 et à $\prod = 3.8$ mN/m, la monocouche de copolymères est homogène et organisée en phase bicontinue (figure 6.43a). Après le passage à pH = 2, la figure 6.43b montre la présence d'amas ou d'agrégats de copolymères désorganisés. Lorsque l'on revient à l'état chargé à pH = 9 (figure 6.43c), la monocouche de copolymères ne retrouve pas son état initial.

Ces observations mettent en évidence la présence d'un phénomène de démouillage non réversible de la monocouche. Ce dernier est lié à la désorption des chaînes de copolymères à la surface du substrat hydrophobe lorsqu'elles deviennent complétement neutres (après le passage à pH = 2). Ce résultat corrobore les mesures d'AFM effectuées à pH = 2 montrant l'absence de monocouche sur le substrat de silicium. Cette non réversibilité du système est également constatée à pression élevée (à $\prod = 14$ mN/m) lorsque le film de copolymère est plus dense.

A l'état initial, la monocouche de copolymères est complétement homogène à pH = 9 (figure 6.44a). Après le passage à pH = 2, le film n'est plus homogène à l'échelle moléculaire et présente un épaississement général et des trous (figure 6.44b). Son épaisseur est passée d'environ 4.5 nm à 8 nm. Lorsque l'on revient à nouveau à pH = 9 la monocouche ne retrouve pas son état homogène initial (figure 6.44c).

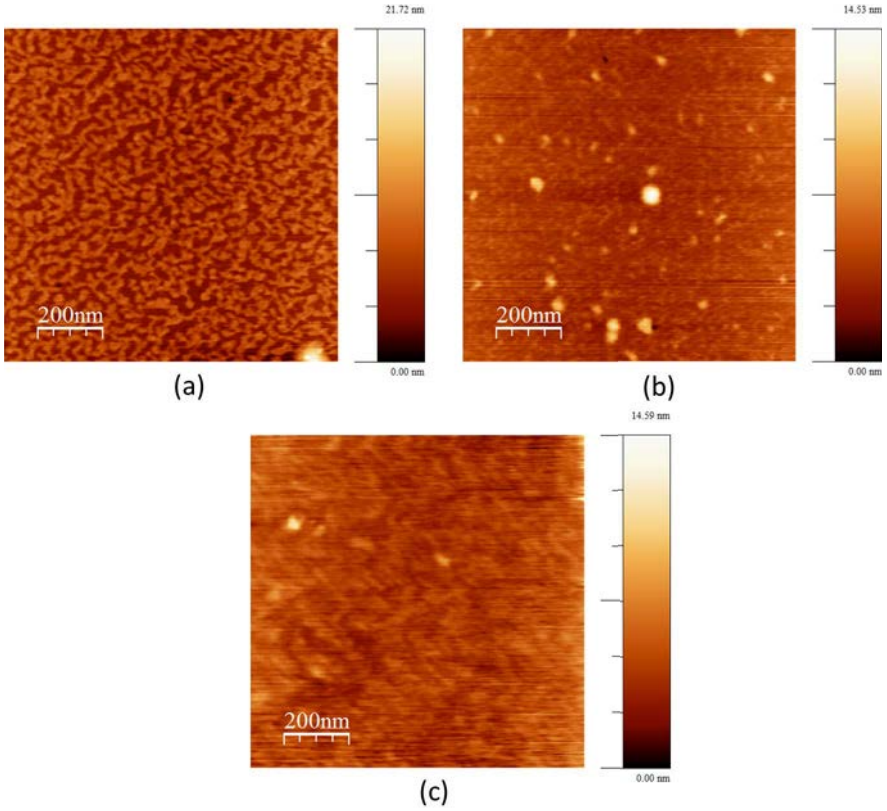


Figure 6.43: Image AFM (1 µm*1 µm) de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA transférée sur substrat solide à 3.8 mN/m avant et après le changement *in situ* du pH de la sous-phase (a) pH = 9, (b) pH = 2, (c) retour à pH = 9.

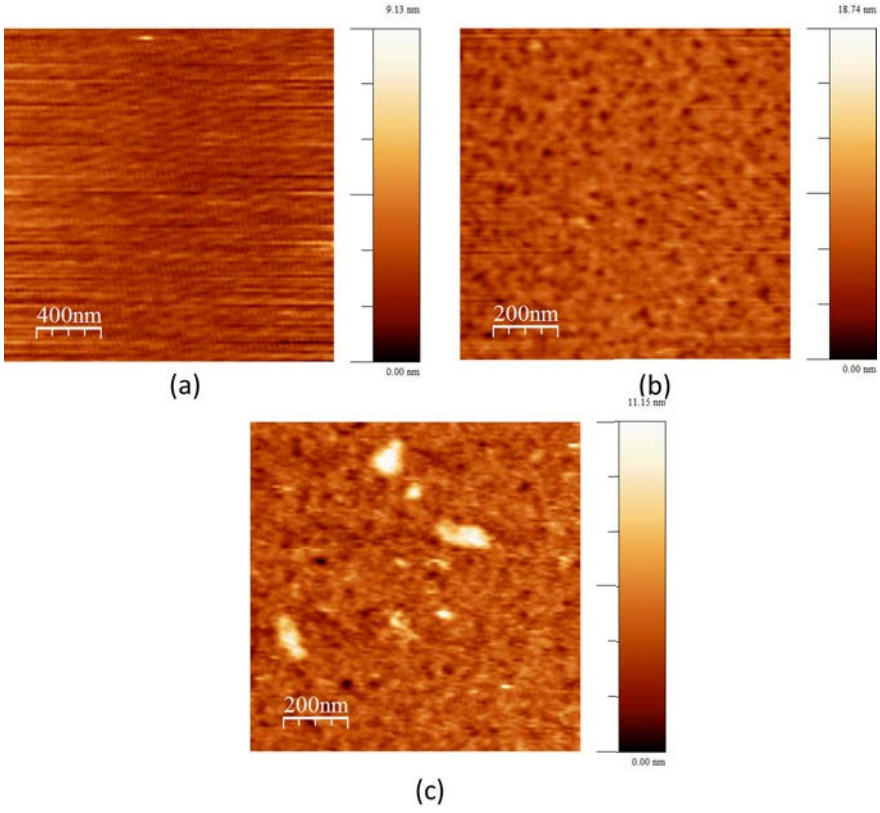


Figure 6.44: Image AFM de topographie en milieu liquide d'une monocouche de PS-b-PAA transférée sur substrat solide à 14 mN/m avant et après le changement *in situ* du pH de la sous-phase (a) pH = 9, (b) pH = 2, (c) retour à pH = 9.

De plus, en réalisant sur ce même échantillon une courbe de force de type approche-retrait avant et après le changement de pH, nous constatons que cette dernière est complètement modifiée. A pH = 9, la courbe représentée sur la figure 6.45a n'est pas linéaire dans la zone de contact pointe-échantillon (pour une position de l'échantillon inférieure à 180 nm). De plus il existe une hystérésis entre les courbes d'approche et de retrait. Ces résultats sont caractéristiques d'une déformation de la pointe et/ou de l'échantillon, et sont en accord avec notre interprétation d'une surface «molle», constituée de chaînes de polymères solvatées.
Après le passage à pH = 2, la courbe de force a totalement changé (figure 6.45b). Celle-ci est maintenant linéaire dans la zone de contact pointe-échantillon et est caractéristique d'une surface «dure». Ce résultat corrobore les images AFM puisque dans ce cas, nous observons des agrégats de polymères sur le substrat.
L'allure de la courbe de force est pratiquement inchangée après le retour à pH = 9 (figure 6.45c) (seule différence : on ne retrouve pas le signe d'une adhésion entre la pointe et l'échantillon sur la courbe retrait) confirmant la non-réversibilité du système.

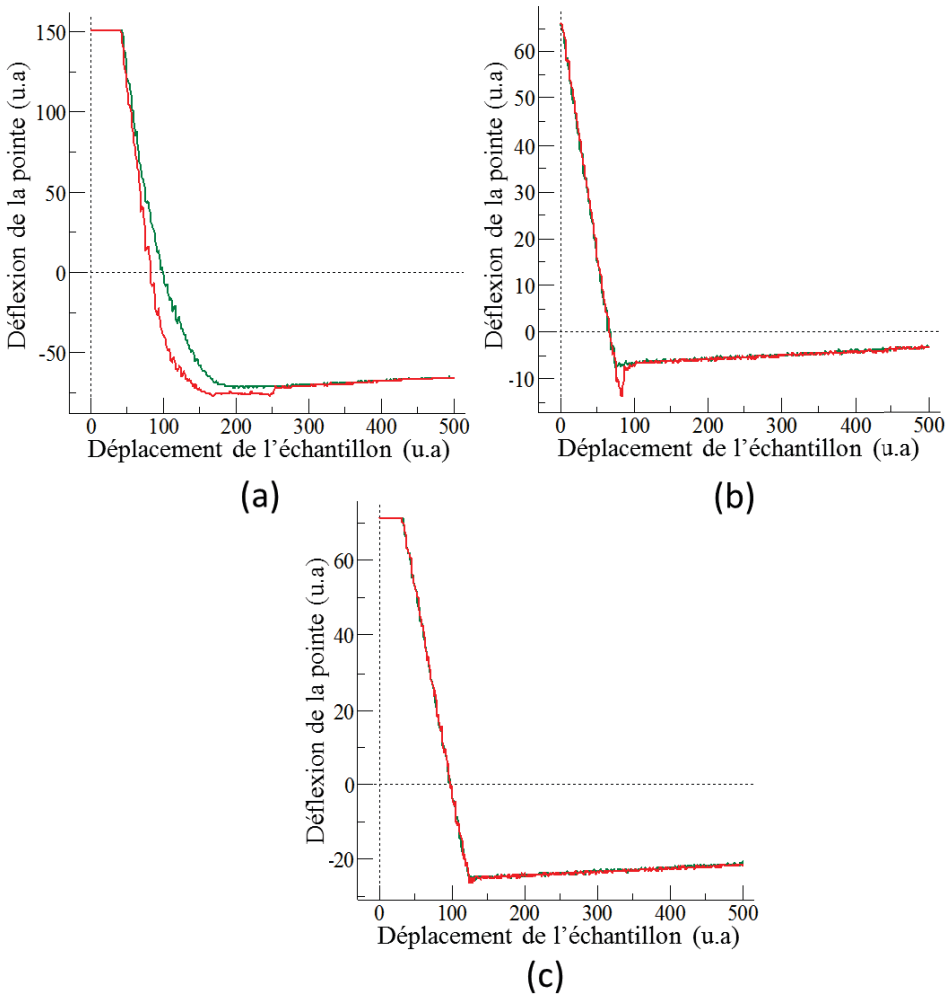


Figure 6.45: Courbes de force approche (en bleu) - retrait (en rouge) effectuées sur une monocouche de PS-b-PAA transférée sur substrat solide à 14 mN/m avant et après le changement *in situ* du pH de la sous-phase (a) à pH = 9, (b) à pH = 2 et (c) retour à pH = 9.

Pour résumer, le passage de pH = 9 à pH = 2 a changé radicalement la structure du film de copolymères à l'interface solide-liquide, pour les deux pressions de surface étudiées.

6.1.2.2.4 Discussion

Les expériences de GISAXS démontrent que, même en présence de fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées, les copolymères s'auto-assemblent dès les faibles pressions et forment des nanostructures composées de plusieurs chaînes de copolymères. Ces nanostructures ont une taille caractéristique constante de l'ordre de 200 Å, qui est plus faible que celle mesurée dans le cas non chargé à pH = 2 ($\sim$ 350 Å). De la même manière que pour pH = 2, nous considérons que ces nanostructures sont formées lors du dépôt et qu'elles incorporent une partie du solvant d'étalement (DMF).
La différence de taille caractéristique entre les deux pHs, provient du fait, qu'à pH = 9, les chaînes PAA chargées sont plus solvatées dans la sous-phase au moment du dépôt de la monocouche. A l'inverse, dans le cas à pH = 2, elles restent adsorbées à l'interface ce qui induit plus facilement leur auto-association. On suppose qu'à basse pression de surface, les fortes interactions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées sont négligeables. En revanche, ces interactions électrostatiques interviennent fortement dans la réorganisation du système et rendent le film de copolymères très peu compressible lors de sa compression.

Par ailleurs, les mesures de réflectivité de neutrons comme celles de GISAXS, montrent qu'une partie des nanostructures présentes à la surface, est transférée de l'interface vers le volume sous l'effet de l'augmentation de la pression. Cependant, les mesures des courbes de GISAXS lors de la compression/décompression de la monocouche de copolymères, indiquent que cette transition des nanostructures vers le volume est réversible.
Ce phénomène de réversibilité laisse penser que, sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface, et sous l'effet des fortes répulsions électrostatiques au sein du film de copolymères, ce dernier se déforme en créant des invaginations entre l'interface et le volume. En effet, si cette expulsion était définitive, on aurait une perte importante de matière, ce qui se traduirait par une non réversibilité des spectres de GISAXS et des isothermes à la compression et à l'expansion.
Contrairement au cas non chargé, la combinaison des mesures d'AFM et de GISAXS, nous a permis de donner une morphologie précise des agrégats de surface. Ces mesures confirment la formation à la surface, d'une phase qui est l'équivalent dans le plan de coupe 2D d'une phase bicontinue 3D ou d'une décomposition spinodale. Celle-ci serait composée de deux phases différentes : une phase constituée principalement de PS et de DMF et une autre de PAA et d'eau.
Pour décrire le comportement de ce copolymère dans le cas chargé (à pH = 9), nous proposons un modèle basé à la fois sur l'expulsion du solvant de dépôt (DMF) présent à l'intérieur des chaînes de PS comme dans le cas à pH = 2, ainsi que sur l'expulsion d'une partie des nanostructures de copolymères présents à la surface, de l'interface vers le volume. Ce phénomène est induit d'une part par l'augmentation de la pression de surface lorsque la monocouche de copolymère est comprimée, et d'autre part par les fortes interactions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées.
Toutefois, l'expulsion de ces deux constituants n'est pas définitive, car lors de la décompression de la monocouche, le DMF réintègre à nouveau la surface et regonfle les chaînes de PS. En parallèle,

la décompression du film de copolymères permet à celui-ci de s'étaler à nouveau à l'interface et donc aux nanostructures contraintes sous la surface de remonter à la surface. Comme à faible pH, la quantité du DMF est très grande dans la sous-phase aqueuse par rapport à celle contenue au sein de la monocouche.

Des schémas récapitulatifs du modèle proposé sont représentés sur la figure 6.47.

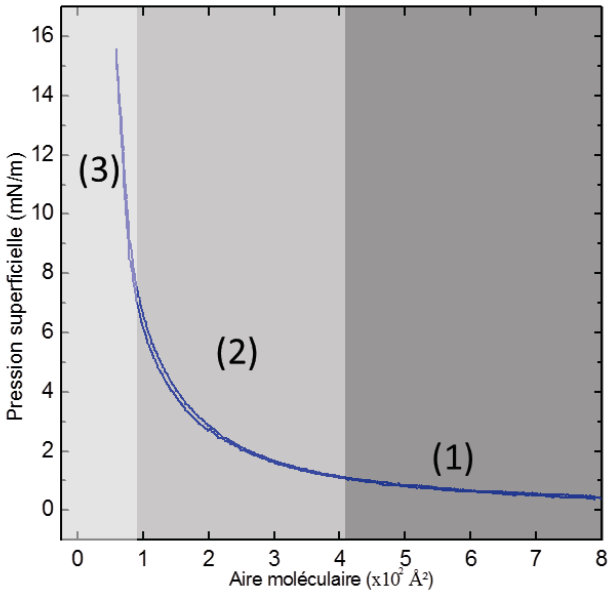


Figure 6.46: Isotherme de compression réalisée sur une monocouche de copolymères à pH = 9. Les zones de couleurs délimitent les régions notées (1), (2) et (3),auxquelles nous faisons référence sur la figure 6.47 et dans sa légende.

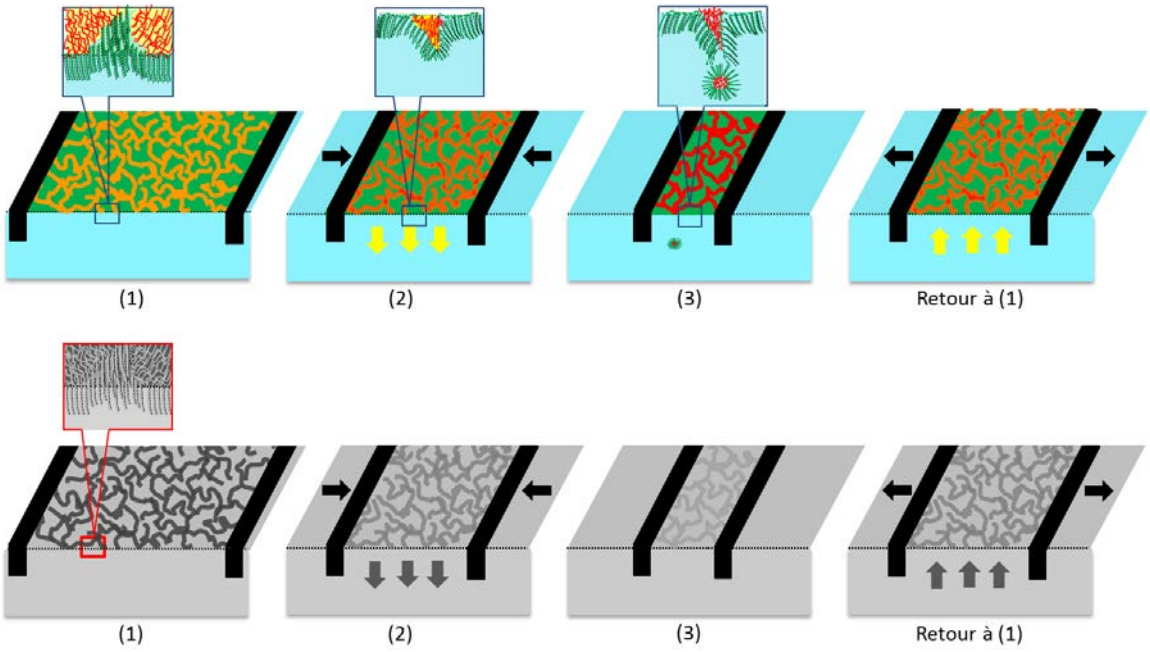


Figure 6.47: Représentation schématique du modèle avancé pour illustrer l'auto-organisation des copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau à pH = 9 en fonction de la pression de surface : (1) à basse pression (à grande aire moléculaire), (2) à une pression intermédiaire (sur le plateau) et (3) A haute pression (à faible aire moléculaire).
Pour les schémas en couleurs : les chaînes PS sont représentées dans des domaines rouges et les chaînes de PAA dans des domaines verts. Les flèches noires indiquent le déplacement des barrières et les flèches jaunes indiquent le mouvement du DMF. La couleur des domaines de PS change avec la pression 2D, car elle dépend de la quantité de DMF présente à l'intérieur de la monocouche.
Les schémas en noir et blanc représentent la variation du contraste électronique en fonction de la pression de surface liée à la différence de densités de diffusion électroniques des quatres composants de la couche PS, PAA, DMF et l'eau.

6.1.3 Effet de la température

Nous avons postulé que le pseudo-plateau caractéristique de l'isotherme à faible pH est lié à l'expulsion vers le volume du solvant présent initialement dans la monocouche et donc qu'il ne correspond pas à une transition de premier ordre entre le régime champignon et le régime brosse. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence d'un autre paramètre, différent de la force ionique et du pH de la sous-phase, il s'agit de la température.
Pour étudier l'effet de la température sur ces films de copolymères, nous avons réalisé à l'interface air-eau des séries d'isothermes à faible pH (pH = 2) en variant *in situ* la température de la sous-phase de T = 10 °C à T = 40 °C. Dans cette étude, nous considérons que la température de la monocouche est identique à celle de la sous-phase qui est thermalisée par un bain thermostaté. En raison de différentes contraintes techniques, cette étude n'a pas pu être réalisée à des températures supérieures à T = 40 °C. En effet, au-delà de cette valeur, le phénomène d'évaporation est trop rapide, induisant deux effets qui perturbent le bon déroulement de nos expériences. D'une part, l'évaporation induit un phénomène de condensation de la vapeur d'eau sur le capot de la cuve, qui, en refroidissant, retombe sous forme de gouttelettes à la surface de la cuve de Langmuir. Cela entraîne une pollution de la monocouche à l'interface rendant les résultats obtenus inexploitables. D'autre part, cette évaporation importante modifie le niveau d'eau de la sous-phase de la cuve, ce qui entraîne une variation non négligeable de la pression superficielle mesurée, liée au principe de la mesure.

Afin de pouvoir comparer rigoureusement les isothermes obtenues à différentes températures, nous avons travaillé avec une seule monocouche. Compte-tenu du fait que la tension superficielle de l'eau dépend de la température (voir tableau 1.1), il a fallu utiliser pour ces expériences quatre modules électroniques de mesure de la pression de surface, préalablement calibrés pour chacune des quatre températures étudiées. A une température d'étude donnée, un seul module est utilisé. Pour changer *in situ* la température de la sous-phase, nous avons à chaque fois utilisé le même protocole. Après chaque cycle de compression-expansion, nous changeons la consigne de température du bain thermostaté, puis, lorsque cette température est stabilisée, nous attendons 30 minutes afin que la température de la sous-phase devienne uniforme. Nous changeons alors le module de mesure et effectuons le nouveau cycle d'isothermes.

La figure 6.48 représente les isothermes de compression obtenues à pH = 2 en variant la température de la sous-phase de T = 10 °C à 40 °C par palier de 10 °C.

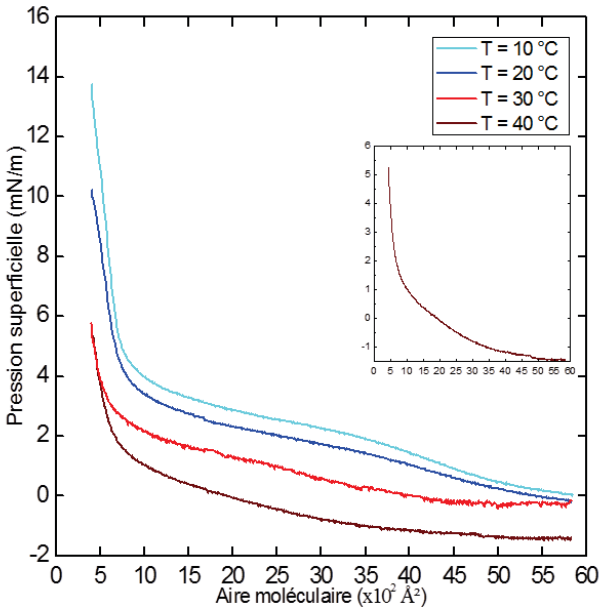


Figure 6.48: Isothermes de compression d'une monocouche de PS-b-PAA formée à pH = 2 et à différentes températures.

Pour les températures de 10, 20 et 30 °C, on remarque clairement la présence d'un pseudo-plateau, dont la largeur diminue nettement à 30 °C. A une température de 40 °C, on peut considérer que ce pseudo-plateau a disparu complètement ou alors que sa pente a augmenté (voir insert de la figure 6.48). De plus, on constate que les isothermes ont tendance à se décaler vers les faibles pressions superficielles lorsque la température augmente. Ces observations sont surprenantes et indiquent une fois de plus que notre pseudo-plateau n'est pas un plateau de transition du 1er ordre. En effet, si cela était le cas, nous observerions une élévation de la pression du plateau avec une diminution de sa largeur jusqu'à sa disparition à une température critique.[37,38] Or, nous nous observons l'effet inverse.

Par ailleurs, nous avons également réalisé une mesure de réversibilité en température consistant à revenir à la température initiale de 10 °C après avoir augmenté cette température jusqu'à 40 °C. La figure 6.49 représente les isothermes de compression obtenues à pH = 2 en variant la température de la sous-phase de T = 10 °C à 40 °C, puis de T = 40 °C à 10 °C.

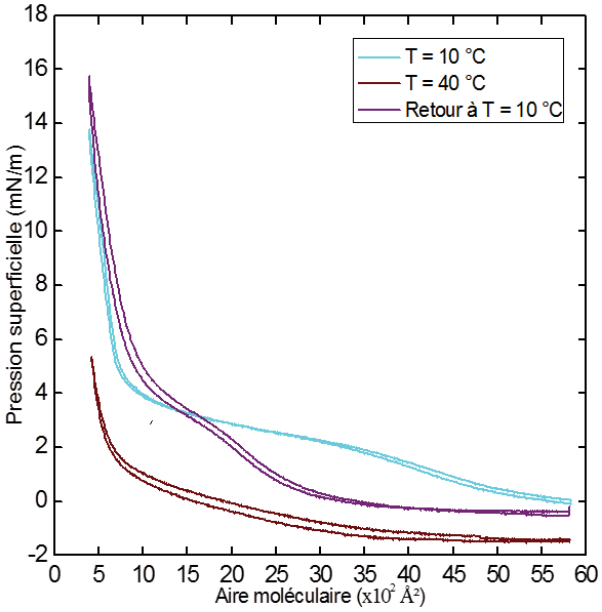


Figure 6.49: Mesure de réversibilité d'isothermes réalisée sur une même monocouche de PS-b-PAA formée à pH = 2 en variant la température de la sous-phase de T = 10 °C à 40 °C, puis de T = 40 °C à 10 °C.

Nous observons que les deux isothermes obtenues à T = 10 °C, avant et après la montée à 40 °C, ne sont pas identiques. En effet, après le retour à 10 °C, nous avons à nouveau la présence d'un pseudo-plateau, situé autour de la pression superficielle de 3 mN/m, mais dont la largeur a considérablement diminué par rapport à l'isotherme initiale à 10 °C. Par ailleurs, nous constatons que l'aire moléculaire des phases denses de ces deux isothermes est quasiment la même, ce qui signifie que le nombre de molécules à la surface est identique. Ces résultats montrent de nouveau que le pseudo-plateau n'est pas la signature d'une transition champignon-brosse car, si c'était le cas, la largeur de ce dernier devrait être identique sur les deux courbes.

Cette diminution de la largeur du plateau peut s'expliquer par une évaporation d'une partie du solvant de la sous-phase lors de l'augmentation de la température. De plus, la pente de ce pseudo-plateau a fortement augmenté, ce qui montre que le film est beaucoup moins compressible qu'avant, en accord avec la présence d'une plus faible quantité de DMF dans ce film.
L'évaporation partielle du solvant de la sous-phase modifie donc la quantité de DMF présent dans la monocouche puisqu'il existe un équilibre entre le DMF adsorbé à la surface et celui dissous dans la sous-phase.

Ces mesures thermodynamiques à différentes températures, nous permettent de confirmer l'hypothèse que le pseudo-plateau a pour origine l'expulsion du solvant présent initialement dans la monocouche. Les résultats sont cohérents avec les mesures structurales étudiées précédemment.

6.1.4 A forte force ionique et à différents taux d'ionisation de la partie hydrophile (PAA)

Nous avons vu dans la partie 6.1.1 que l'isotherme à pH = 11 diffère nettement de celles obtenues à des pHs compris entre pH = 7 et pH = 10. Puisque les chaînes PAA sont complétement ionisées pour tous ces pH, nous avons attribué cette différence à un effet lié à la force ionique bien que nous ayons obtenu un effet inverse à celui attendu dans le cas d'un simple écrantage des interactions électrostatiques au sein de la couche (isotherme décalée vers les grandes aires moléculaires).
Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié l'influence de l'augmentation de la force ionique sur la monocouche de copolymère PS-b-PAA dans les deux cas : lorsque les chaînes PAA sont neutres (à pH = 2) et lorsqu'elles sont chargées (à pH = 9) par l'ajout de sel et la variation de sa concentration. Nous ajoutons dans la sous-phase le sulfate de sodium (Na_2SO_4) sous forme solide. Le choix de ce sel est motivé par le fait que dans la partie consacrée à la métallisation, nous utiliserons du sulfate d'argent (Ag_2SO_4). Nous voulons ainsi comparer l'influence de la nature chimique du cation monovalent. Rappellons que pour régler le pH de la sous-phase à 2 nous rajoutons de l'acide nitrique (HNO_3) et pour pH = 9 de l'hydroxyde de sodium (NaOH).

6.1.4.1 L'effet de sel à faible pH (pH = 2)

La figure 6.50 représente trois cycles d'isothermes de compressions-expansions réalisés à pH = 2 et à température T = 18 °C avec ou sans la présence de sel (Na_2SO_4) dans la sous-phase. Les concentrations de sel utilisées sont C = 5 10^{-4} mol/L et C = 5 10^{-3} mol/L.

.

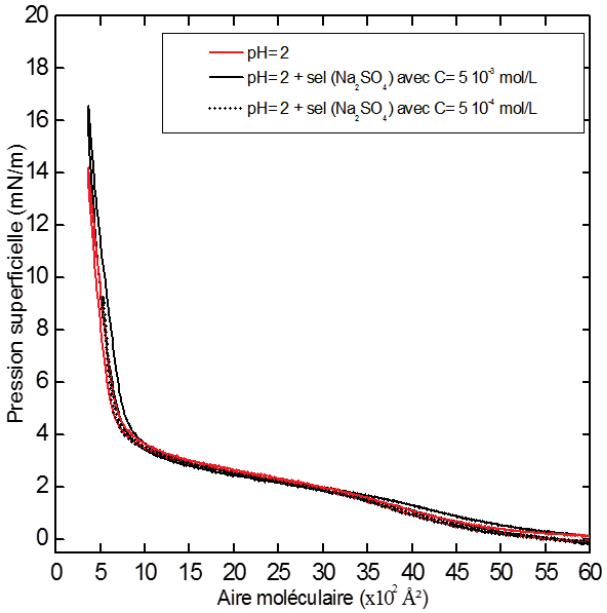


Figure 6.50: Cycles d'isothermes de compression-expansion réalisés sur une monocouche de PS-b-PAA formée à pH = 2 et à T = 18 °C sans ou avec la présence de sel (Na_2SO_4) dans la sous-phase.

On observe que l'allure de ces courbes est pratiquement la même avec ou sans l'ajout de sel et ce quelle que soit la concentration de sel utilisée. Ce résultat est cohérent avec le fait que le copolymère est totalement neutre à ce pH, et qu'il n' y a pas d'interactions entre les ions présents dans la sous-phase et les chaînes hydrophiles.

6.1.4.2 L'effet de sel à haut pH (pH = 9)

De la même manière que pour pH = 2, la figure 6.51 présente des isothermes de compressions-expansions réalisées à pH = 9 pour différentes concentrations de sel. Les résultats sont comparés avec l'isotherme réalisée à pH = 11 sans sel ajouté, présentée dans la partie 6.1.1

.

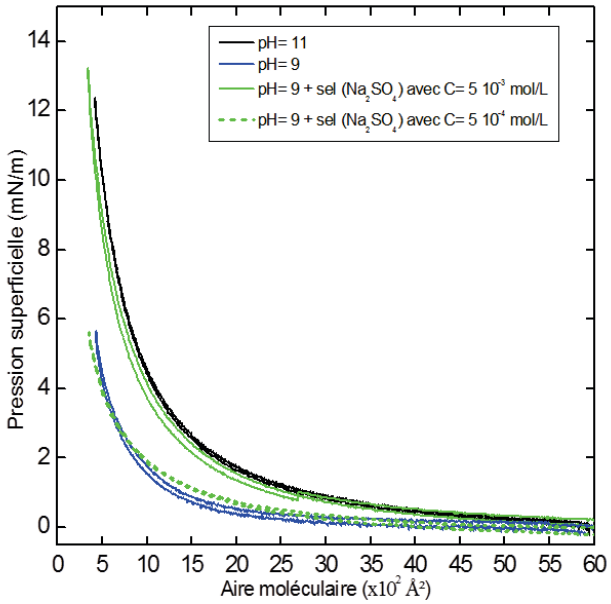


Figure 6.51: Comparaison de cycles d'isothermes de compression-expansion réalisés sur une monocouche de PS-b-PAA formée à pH = 9 et à T = 18 °C sans ou avec la présence de sel (Na_2SO_4) dans la sous-phase. Un cycle d'isotherme à pH = 11 est également représenté.

Contrairement au cas non chargé, l'ajout de sel a une influence sur l'allure des isothermes obtenues. A faible concentration (5 10^{-4} mol/L), l'apport de sel dans la sous-phase est sans effet notable, par contre à plus forte concentration (5 10^{-3} mol/L), l'isotherme est modifiée. Elle est décalée vers les grandes aires moléculaires et atteint donc des pressions de surface plus élevées. De plus, on remarque que la courbe à pH = 9 en présence de sel Na_2SO_4, de concentration égale à 5 10^{-3} mol/L, est très proche de celle obtenue à pH = 11. Cette similitude est peut être liée au fait que les deux sous-phases correspondantes ont la même force ionique (de l'ordre de $\sim 10^{-3}$ mol/L).
Néanmoins le décalage de ces deux isothermes (pH = 11 et pH = 9 + sel à C = 5 10^{-3} mol/L) vers les grands aires moléculaires est très surprenant, car en présence d'une forte concentration

en ions Na^+ dans la sous-phase, cette dernière devrait jouer un rôle d'écrantage des charges négatives du copolymère induisant une diminution des répulsions électrostatiques entre les chaînes PAA. Le film de copolymères devrait donc être plus compressible que dans le cas à pH = 9 sans sel et on s'attendrait à avoir un décalage des isothermes vers les faibles aires moléculaires plutôt que vers les grandes aires moléculaires. Ce décalage peut s'expliquer de deux façons différentes : (i) soit au moment du dépôt initial de la monocouche, il y a eu moins de perte de matière dans la sous-phase, et donc plus de chaînes de copolymères à l'interface, (ii) soit l'organisation des copolymères à l'interface air-eau a complètement changé sous l'effet de l'écrantage des interactions électrostatiques entre les chaînes PAA. Or, lorsque nous avons réalisé, sur une même monocouche de copolymères, l'étude de la réversibilité en fonction du pH de la sous-phase, en le faisant varier *in situ* de 2 à 9 (voir figure 6.8), nous avons observé le même phénomène de décalage de l'isotherme vers les grandes aires moléculaires, bien que la quantité de matière soit restée constante. La première hypothèse semble donc très peu probable.

Par ailleurs, nous avons montré précédemment, dans la partie 6.1.2, que les copolymères s'auto-assemblent à l'interface air-eau et forment des nano-objets de tailles variables en fonction du pH de la sous-phase. A pH = 9, lorsque les chaînes PAA sont chargées, nous avons constaté que la taille caractéristique de l'auto-assemblage est gouverné simultanément par deux effets distincts : d'une part par les interactions électrostatiques entre les chaînes PAA et d'autre part par la variation de la concentration du solvant de dépôt (DMF) à l'interface. En conséquence, si les interactions électrostatiques sont écrantées partiellement cela devrait induire une variation de la taille des nano-objets formés à l'interface et donc une variation d'aire moléculaire (voir les dessins de la figure 6.52).

Ces mesures thermodynamiques sont en accord avec les mesures structurales réalisées précédemment (voir partie 6.1.2), elles mettent à nouveau de mettre en évidence le comportement assez complexe de ces monocouches à l'interface air-eau et font apparaître la force ionique comme un paramètre physicochimique supplémentaire influant sur la taille des nano-objets formés à l'interface.

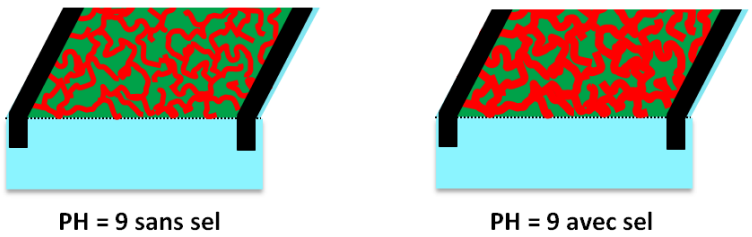


Figure 6.52: Schémas récapitulatifs du comportement des monocouches de copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau et à pH = 9 sans ou avec la présence de sel (Na_2SO_4) dans la sous-phase.

Discussion générale : comportement des monocouches de copolymères PS-b-PAA à l'interface air-eau

Dans cette première partie de ce travail, nous avons étudié par différentes techniques de caractérisation et dans une large gamme de conditions expérimentales l'organisation des copolymères diblocs PS-b-PAA au sein des films de Langmuir. Cette étude nous a permis de remettre en question l'interprétation usuelle des isothermes de compression de ces copolymères en fonction du pH et de mettre en évidence le rôle majeur joué par le solvant de dépôt dans l'auto-assemblage de ces derniers à la surface de l'eau.

Dans le cas non chargé (pH $<$ pKa$_{PAA}$), nous avons montré que le plateau à pression non nulle caractéristique de l'isotherme des copolymères PS-b-PAA, habituellement interprété[56–59] comme le passage d'un régime champignon où les chaînes PAA sont collapsées à l'interface vers un régime brosse où elles sont étirées dans la sous-phase, ne peut pas être considéré comme étant la signature d'une transition du premier ordre. En effet, nous avons montré par des mesures de réflectivité de neutrons que les chaînes de PAA restent toujours collapsées à l'interface et ne transitent donc jamais vers la conformation de brosses, et ce quelle que soit la pression de surface. Par ailleurs, les mesures de GISAXS indiquent que dès les faibles densités de surface, les copolymères forment des nanostructures de surface dont la taille caractéristique augmente en fonction de la pression superficielle. Dans le cas chargé (pH $>$ pKa$_{PAA}$), lorsque les chaînes PAA sont ionisées, nous avons montré que la disparition du plateau dans l'isotherme ne peut pas être simplement expliquée par la formation de brosses de PAA étirées à n'importe quelle pression de surface.[56] En effet, les mesures de GISAXS montrent que, même en présence de fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées, les copolymères forment des nanostructures dont la taille reste constante en fonction de la pression de surface. Nous remarquons que la taille de ces nanostructures est deux fois plus petite que la taille de celles formées dans le cas non chargé. De plus, nous avons observé par les mesures de SNR que lorsque le film est comprimé, une partie de ces nanostructures est transférée vers le volume. **La présence de ces nanostructures dès les faibles pressions de surface nous indique que ces dernières sont probablement formées au moment du dépôt.** Pour expliquer le mécanisme de leur formation nous proposons un mécanisme similaire à celui décrit par Wang *et al*[59] basé sur l'influence du solvant d'étalement (DMF) sur la dynamique des chaînes PS et PAA, et donc sur leur auto-assemblage. La structure de surface, déterminée conjointement par GISAXS et par l'imagerie AFM (à pH = 9 et à la pression de 3.8 mN/m, figure 6.40a) est réminiscente de celle obtenue lors d'une démixion de type "décomposition spinodale". Il est donc possible que cette séparation de phase de surface induite par le solvant d'étalement entre régions riches en DMF et régions sans DMF se fasse selon ce type de processus, ce qui pourrait expliquer pourquoi la taille caractéristique des domaines est aussi bien définie.

Par ailleurs, une fois les nanostructures formées lors du dépôt, nous supposons que le solvant

d'étalement ne diffuse pas totalement de l'interface vers la sous-phase, comme décrit Wang et al,[59] mais au contraire qu'une partie de ce dernier reste incorporée au sein du film et qu'il régisse ainsi la compressibilité du film lors de sa compression, le solvant se désorbant continûment de l'interface vers le volume à partir du moment où une pression superficielle critique est atteinte. Cette dernière correspond, dans le cas non chargé (à faible pH), au début du pseudo-plateau caractéristique de l'isotherme. A la fin de ce pseudo-plateau, nous considérons que le DMF est complètement expulsé de la monocouche. La présence de ce pseudo-plateau dans l'isotherme correspond donc à un régime de forte compressibilité du système liée à la phase d'expulsion du solvant de l'interface vers la sous-phase. Puisque le film devient très compressible dans ce régime, les nanostructures de copolymères peuvent se réorganiser très aisément en surface. Cependant, cette expulsion du solvant n'est pas définitive, car lors de la décompression du film, celui-ci remonte à nouveau à la surface et regonfle les chaînes de PS, d'où la superposition des isothermes de compression et d'expansion, ainsi que la reproductibilité des mesures de GISAXS à la compression ou à la décompression de la monocouche.

Lorsque les chaînes PAA sont ionisées, le comportement de phase est toujours régi par la présence de solvant d'étalement piégé présent dans la monocouche mais aussi par les répulsions électrostatiques entre ces dernières. L'absence de pseudo-plateau visible sur l'isotherme montre qu'il n'y a plus de régime pour lequel le film de copolymères devient plus compressible. Cette diminution de la compressibilité de la monocouche est liée à la présence de fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes chargées et solvatées, qui empêchent ainsi la réorganisation des nanostructures formées à la surface de l'eau. La taille caractéristique des domaines n'évoluent ainsi pratiquement pas sous l'effet de l'augmentation de la pression superficielle. Le système ne pouvant se réorganiser dans le plan, une partie de ces nanostructures plongent alors de l'interface vers le volume lorsque l'aire par molécule est abaissée. Nous considérons donc que nous avons l'expulsion simultanée du solvant présent dans la monocouche et d'une partie des nanostructures de copolymères vers le volume.

L'hypothèse que le pseudo-plateau ait pour origine l'expulsion du solvant présent dans la monocouche nous a permis de mieux comprendre les résultats de nos études thermodynamiques relatives à la réversibilité des isothermes en fonction du pH de la sous-phase et à l'influence de la température. Lors de l'étude de la réversibilité des isothermes en fonction du pH de la sous-phase, nous avons fait varier *in situ* ce dernier afin de passer d'un état chargé à pH = 9 à un état neutre à pH = 2. L'isotherme alors obtenue était caractérisée par un pseudo-plateau situé à la même pression que celui habituellement observé à pH = 2 mais dont la largeur avait diminué de moitié. Notre interprétation du pseudo-plateau nous permet d'expliquer cette variation par la diminution de la quantité de solvant au sein de la monocouche. En effet, nous considérons que cette quantité dépend de la taille des nanostructures formées, cette dernière étant plus petite dans le cas chargé (pH = 9) que dans le cas non chargé (pH = 2). Ainsi, lorsque l'on passe *in situ* de l'état chargé à l'état neutre, la taille des nanostructures, en l'absence des interactions électrostatiques entre les chaînes PAA, va probablement augmenter, sans pour autant que la

quantité de solvant présent en surface n'augmente. Cette diminution de la largeur du pseudo-plateau a également été observée sur l'allure des isothermes en fonction d'une augmentation de la température. Ce phénomène peut dans ce cas s'expliquer par la simple évaporation d'une partie du solvant présent dans la monocouche lors de l'élévation de la température. Ces deux études complémentaires montrent que la quantité de solvant dans la monocouche peut varier en fonction du pH ou de la température de la sous-phase, ce qui permet d'expliquer la forme de toutes les isothermes présentées dans ce chapitre.

En conclusion, nous avons montré que le solvant d'étalement choisi pour former la monocouche, le DMF dans notre cas, joue un rôle fondamental dans le comportement des monocouches PS-b-PAA puisqu'il est à l'origine de la formation des nanostructures lors du dépôt et qu'il est un paramètre régissant la compressibilité des monocouches lors de la compression, en plus des paramètres physicochimiques modulant les interactions électrostatiques (pH, force ionique) et la température. La taille des nanodomaines de surface peut ainsi être finement contrôlée par tous ces paramètres indépendamment les uns des autres, ce qui donne à ce système un fort potentiel comme moule pour la formation de nanostructures 2D de taille contrôlée.

Chapitre 7

Formation et caractérisation des nanostructures métalliques

Ce chapitre est dédié à l'élaboration des nanostructures métalliques au voisinage de monocouches de copolymères PS-b-PAA et à leur caractérisation. Il est organisé en deux parties distinctes. La première partie, est consacrée à l'étude de l'influence des ions métalliques sur le comportement des films de copolymères à l'interface air-eau en réalisant des mesures thermodynamiques et des mesures structurales de réflectivité de neutrons en présence d'ions argent dans la sous-phase avant réduction de ces derniers. Dans la seconde partie, nous étudions de façon détaillée la réduction des ions argent par radiolyse *via* des rayons x et par photochimie *via* l'illumination par de la lumière blanche.

7.1 Effet du sel métallique (sulfate d'argent Ag_2SO_4) sur les monocouches de copolymères à l'interface air-eau sans illumination

Afin d'étudier l'effet des ions argent sur le comportement des monocouches de copolymères à l'interface air-eau, nous avons réalisé des isothermes de compression-expansion en présence du sel Ag_2SO_4 dans la sous-phase ainsi que des mesures de réflectivité de neutrons *in situ* sur une cuve de Langmuir à différentes pressions de surface. Nous nous sommes limités à ces deux techniques car les mesures utilisant les rayons x modifient notre système du fait que ces derniers réduisent les ions argent.

7.1.1 Etude thermodynamique

Nous avons observé dans la partie 6.1.4 que l'effet des sels n'intervient que lorsque les chaînes PAA sont chargées, c'est pourquoi nous avons commencé par l'étude à pH = 9. La concentration des ions argent dans la sous-phase, égale à 10^{-4} mol/L, est identique à celle des ions Na^+ des expériences précédentes de la partie 6.1.4.

Pour mener à bien cette étude, il a fallu protéger la sous-phase de la lumière durant toute la durée de l'expérience, afin d'éviter la réduction des ions Ag^+.
La figure 7.1a présente les cycles d'isothermes de compression-expansion d'une monocouche de copolymères PS-b-PAA déposée sur quatre sous-phases différentes à pH = 9. Pour trois de ces sous-phases, nous avons ajouté un des sels suivants : Ag_2SO_4, K_2SO_4, Na_2SO_4. La 4ième sous-phase est à pH = 9 sans ajout de sel.
En présence d'ions Ag^+ dans la sous-phase, on constate que l'allure de l'isotherme est différente de celle des autres isothermes. Cette courbe se caractérise par une forte variation de la pression de surface pour une faible variation d'aire à partir d'une aire inférieure à 800 $Å^2$. Cela montre que le film de copolymères est très peu compressible à l'interface air-eau. Par ailleurs, durant la compression de la monocouche, on observe visuellement une forte rigidité de cette dernière qui se manifeste par une inclinaison de la lame de Wilhelmy. Cette inclinaison induit une erreur sur mesure de la pression de surface qui doit être en réalité plus élevée.
Bien que nous ayons utilisé deux types de cuves avec des modes de compressions différents (une barrière ou deux barrières mobiles) et que nous ayons essayé différentes vitesses de compression, nous n'avons pas réussi à nous affranchir de l'inclinaison de la lame. De plus, sur certains essais nous avons assisté à un phénomène de "flambage" de la couche, entraînant, à hautes pressions de surface, un débordement de la sous-phase.

La figure 7.1b montre une irréversibilité à l'échelle macroscopique du comportement de la monocouche de copolymères, déposée sur une sous-phase à pH = 9 et contenant des ions Ag^+. En effet, contrairement au cas à pH = 9 avec ou sans ions K^+ ou Na^+ dans la sous-phase, les

courbes d'isothermes de compressions-expansions en présence d'ions Ag^+ ne se superposent plus et présentent un phénomène d'hystérésis. Cet hystérésis est plus important pour le 1er cycle que pour les cycles suivants (2ième et 3ième). De plus, on remarque que ces deux derniers cycles se superposent mais qu'ils sont décalés vers les faibles aires moléculaires par rapport au 1^{er}cycle. Cela peut s'expliquer par une perte de matière définitive de l'interface vers le volume lors du 1er cycle de compression du film de copolymères.

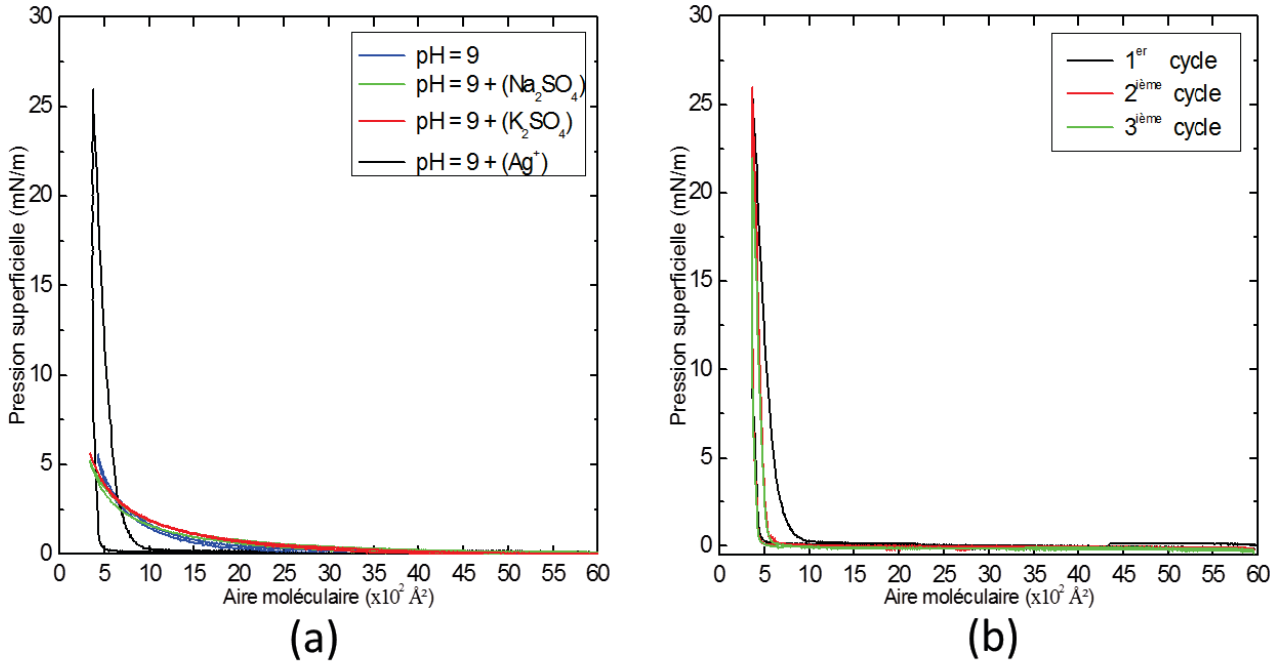


Figure 7.1: (a) Comparaison des cycles d'isothermes obtenus à pH = 9 sans ou avec des sels (Ag_2SO_4, K_2SO_4, Na_2SO_4 à 10^{-4} mol/L) dans la sous-phase. (b) Cycles d'isothermes de compression-expansion réalisés sur une monocouche de PS-b-PAA déposée sur une sous-phase à pH = 9, à T = 18 °C et contenant des ions Ag^+.

En faisant varier la concentration d'ions argent dans la sous-phase, on remarque sur la figure 7.2 que les courbes ont toutes la même allure. Néanmoins, on constate un décalage de l'isotherme vers les faibles aires moléculaires lorsque la concentration d'ion Ag^+ diminue. En outre, l'effet des ions Ag^+ n'est plus visible en-deçà d'une concentration de 10^{-6} mol/L. On retrouve alors le comportement de la monocouche à pH = 9 sans ajout de sel d'argent.

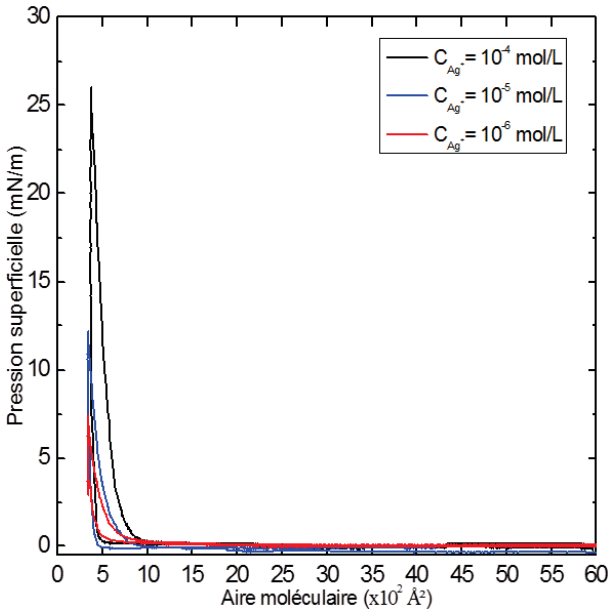


Figure 7.2: Comparaison des cycles d'isothermes de compression-expansion réalisés sur une monocouche de PS-b-PAA formée à pH = 9 + (Ag^+) et à T = 18 °C pour différentes concentrations d'ions argent dans la sous-phase.

L'ensemble de ces résultats montre que les ions argent ont un effet non attendu et spécifique sur le comportement de la monocouche de copolymères lorsque les chaînes hydrophiles sont chargées. Cet effet apparaît dès les très faibles concentrations en Ag^+ dans la sous-phase (10^{-5} mol/L).

Afin de vérifier si cette influence est liée à l'interaction des ions Ag^+ avec les chaînes PAA et non avec le DMF, nous avons réalisé des cycles de compression-expansion à pH = 2 (les chaînes PAA sont neutres), en présence ou pas d'ions argent dans la sous-phase (figure 7.3).

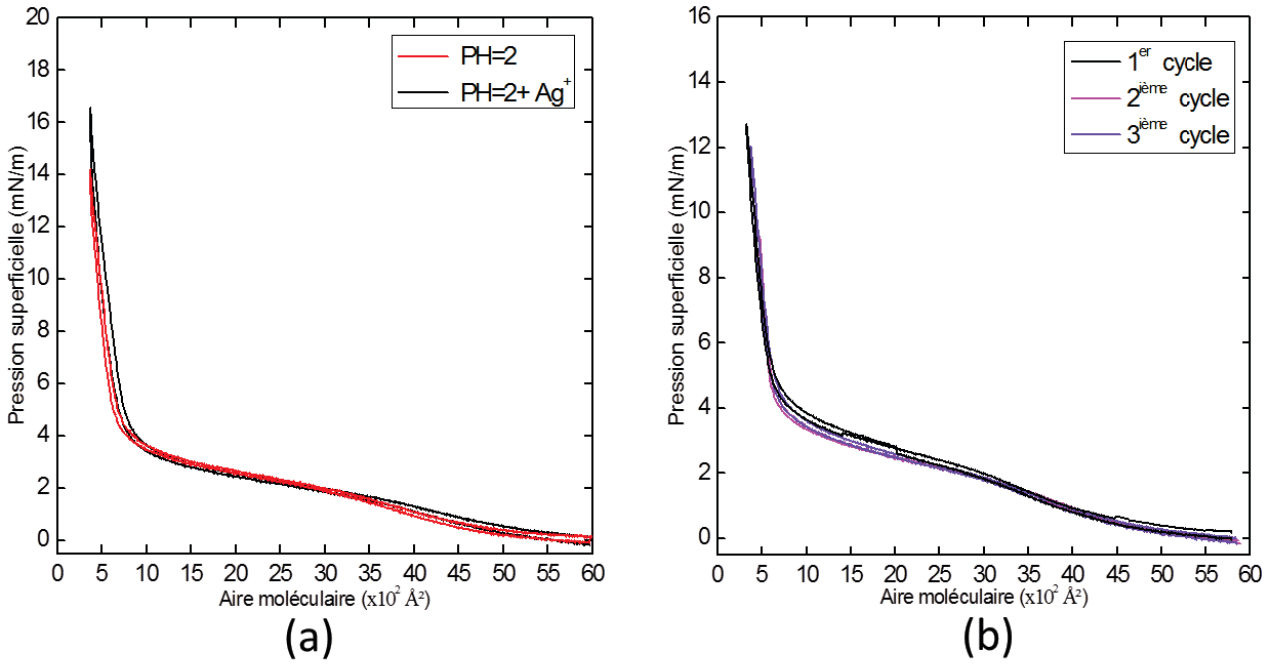


Figure 7.3: (a) Comparaison des cycles d'isothermes obtenus à pH = 2 en présence ou non de sel Ag_2SO_4 dans la sous-phase. (b) Cycles d'isothermes de compression-expansion réalisées sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 2 + (Ag^+) et à T = 18 °C.

Sur la figure 7.3a, les deux courbes se superposent parfaitement, ce qui signifie que l'effet spécifique des ions Ag^+ n'est pas présent à pH = 2. Cela est confirmé par l'étude de la réversibilité du système en fonction de la pression de surface en réalisant différents cycles de compression-expansion sur une même monocouche (voir figure 7.3b). En effet, le phénomène d'hystérésis présent à pH = 9 n'est pas observé à pH = 2 et les cycles successifs se superposent comme dans le cas d'une sous-phase sans Ag^+. Ces résultats confirment que l'effet des ions argent sur la monocouche existe uniquement lorsque les chaînes de PAA sont chargées.

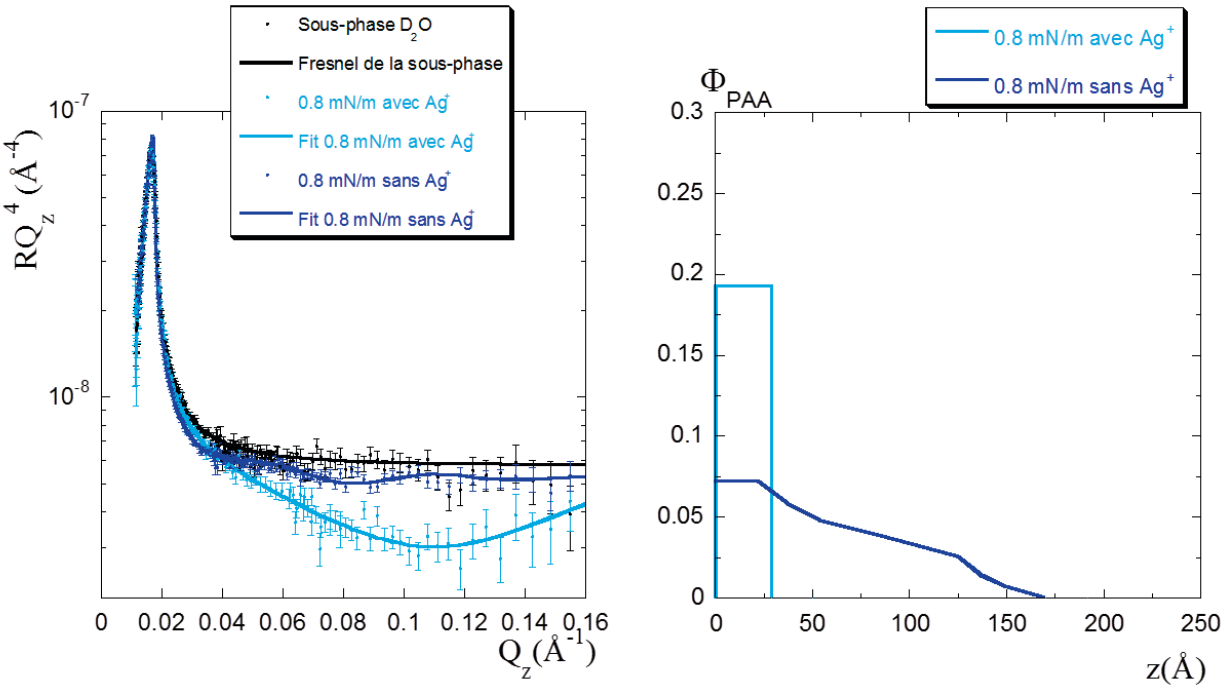
On peut donc conclure que l'effet des ions Ag^+ est singulier par rapport aux autres ions, non métalliques, étudiés. Il entraîne un changement radical de la thermodynamique du système à l'interface air-eau avec une rigidité importante de la monocouche. Nous tenterons par la suite d'expliquer ce phénomène.

7.1.2 Etude structurale par réflectivité de neutrons

Dans le but de déterminer la structure perpendiculaire au plan de la monocouche de copolymères en présence d'ions argent dans la sous-phase, nous avons réalisé des mesures de réflectivité de neutrons (SNR) à différentes pressions de surface : 0.8 mN/m, 5.5 mN/m et 10 mN/m. Pour toutes les mesures, la concentration en ions argent est de C = 10^{-4} mol/L.
Toutes ces mesures ont été effectuées *in situ* à l'interface air-eau dans une cuve de Langmuir montée directement sous le faisceau de neutrons.

Compte-tenu du fait qu'en présence d'ions argent dans la sous-phase, les isothermes ne sont plus réversibles en fonction de la pression de surface, nous avons choisi de réaliser les mesures de SNR durant la première compression du film de copolymères, et non pas après un cycle complet de compression-expansion comme pour pH = 9 sans ions d'argent (partie 6.1.2.2.1).

De la même manière que précédemment, nous avons sondé la conformation de chaque partie des copolymères (les chaînes de PAA et celles de PS_D) séparément. Nous avons donc utilisé deux contrastes différents de la sous-phase : 100 % de D_2O et 67 %/33 % H_2O/D_2O dont les densités de longueur de diffusion neutronique N_B respectives sont égales à 6.37 10^{-6} $Å^{-2}$ et à 1.7 10^{-6} $Å^{-2}$. La courbe de réflectivité de neutrons de chacune de ces sous-phases en présence d'ions argent est systématiquement mesurée avant le dépôt de la monocouche. Les courbes de réflectivité de neutrons sont tracées en $R(Q_Z)Q_Z^4$ en fonction de Q_Z dans la représentation de Fresnel, elles sont comparées à la courbe de Fresnel qui correspond à la mesure de la sous-phase seule avant le dépôt de la monocouche.



(a) (b)

Figure 7.4: (a) Comparaison de mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase à pH = 9, composée d'un mélange de 100 % D_2O avec ou sans la présence d'ions d'argent. Celle-ci est recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à 0.8 mN/m. Les traits pleins correspondent aux résultats d'ajustement. (b) Profil de la fraction volumique de chaînes PAA perpendiculairement à l'interface correspondant aux courbes de SNR ajustées sur la figure (a).

La figure 7.4 présente les résultats obtenus en utilisant 100 % de D_2O comme sous-phase aqueuse. Nous rappelons que dans ce contraste, seul le signal provenant des chaînes hydrophiles (PAA) est mesurable, celui des chaînes hydrophobes (PS_D) étant quasiment éteint et celui des ions argent est négligeable (N_B = 3.47 10^{-6} $Å^{-2}$) . Sur cette figure, sont représentées les courbes de

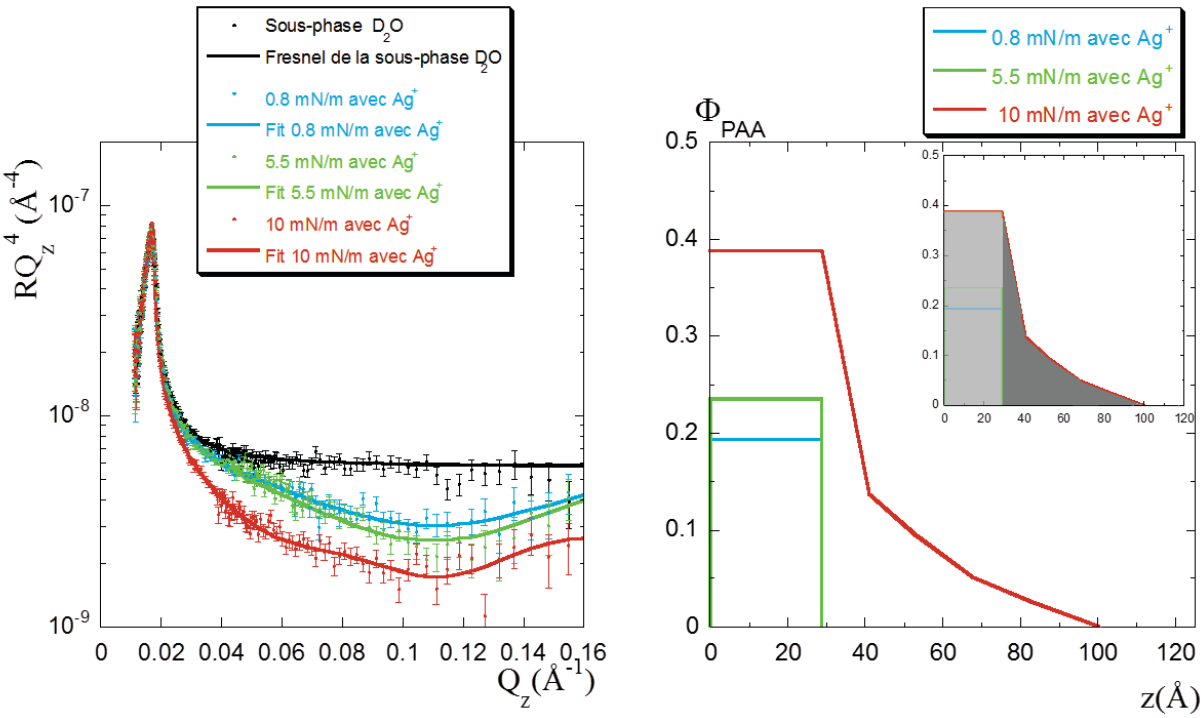
réflectivité de neutrons (SNR) d'un film de copolymères comprimé à 0.8 mN/m avec ou sans la présence d'ions d'argent dans la sous-phase.
En présence d'ions argent dans la sous-phase, on remarque un changement radical de la conformation des chaînes de PAA par rapport au cas sans argent présenté dans la partie 6.1.2.2.1. En effet, la courbe de réflectivité de neutrons est caractérisée par une frange d'interférences bien marquée, située à grands Q_z ($Q_z = 0.15$ Å^{-1}), indiquant la formation d'une couche de PAA fine avec une densité surfacique très importante. Au contraire, sans les ions argent, la courbe de SNR est caractérisée par des franges d'interférences peu marquées situées à plus faibles Q_z, montrant la présence d'une couche de PAA épaisse et très peu dense.

La courbe de SNR en présence d'ions argent a pu être ajustée par un modèle à une seule couche. La position bien définie en Q_z de la frange d'interférence nous permet d'obtenir par l'ajustement une valeur univoque de l'épaisseur de la couche de PAA. Cette dernière est égale à 29 Å avec un N_B de 5.16 10^{-6} Å^{-2}, soit une fraction volumique $\phi_{PAA} \sim 0.19$ (voir figure 7.4b).

Nous avons voulu nous assurer que la grande différence de résultats entre les deux cas avec et sans ions argent dans la sous-phase ne provient pas d'une variation importante de la quantité de matière au sein de la monocouche après le dépôt ou lors de la compression du film, sachant que nous avons utilisé la même solution de dépôt pour les deux expériences. Pour ce faire, nous avons calculé dans ces deux cas Γ l'excès de masse à la surface, qui est proportionnel à $\int_0^\infty \Phi_{PAA}(z)d(z)$. nous obtenons $\Gamma = 5.94$ pour le cas avec les ions argent, et $\Gamma = 6.44$ sans ions argent. Ces résultats montrent que la quantité de copolymères à l'interface est pratiquement la même et que la différence des courbes de SNR est bien liée à un changement de conformation des chaînes de PAA et non à une variation de la quantité de copolymères présente à l'interface.

Lorsque la couche de copolymères est comprimée en présence d'ions argent jusqu'à la pression de surface de 5.5 mN/m, on obtient une courbe de SNR très proche de celle à 0.8 mN/m. En effet, la position de la frange d'interférence n'a pas changé, ce qui indique que la couche de PAA garde toujours la même épaisseur. En revanche, l'écartement de la courbe par rapport au Fresnel a légèrement augmenté, ce qui s'explique par une légère densification de la couche à l'interface. Cette courbe a pu également être ajustée par un modèle à une seule couche, d'épaisseur égale à 29 Å avec un N_B de 5.28 10^{-6} Å^{-2}, soit une fraction volumique $\phi_{PAA} \sim 0.24$ (voir figure 7.5).

Compte-tenu du fait que lors de la compression de la monocouche de copolymères entre la pression de surface de 0.8 mN/m et de 5.5 mN/m, il y a conservation de la matière à l'interface ($\Gamma_{0.8} = \Gamma_{5.5}$), et que l'épaisseur mesurée de la couche de PAA est la même ($e_{0.8} = e_{5.5}$), le rapport des fractions volumiques de la couche de PAA, $\frac{\Phi_{5.5}}{\Phi_{0.8}}$, à ces deux pressions de surface, doit être égal au rapport des aires moléculaires relevées sur l'isotherme $\frac{S_{0.8}}{S_{5.5}}$. La mesure de $\frac{S_{0.8}}{S_{5.5}}$ donne une valeur de 1.3, ce qui est en effet proche du rapport $\frac{\Phi_{5.5}}{\Phi_{0.8}} = 1.21$, ce qui démontre la cohérence de notre modélisation.



(a) (b)

Figure 7.5: (a) Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase 100 % de D_2O en présence d'ions argent à pH = 9. Celle-ci est recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à différentes pressions de surface. Les traits pleins correspondent aux résultats d'ajustement. (b) Profil de la fraction volumique des chaînes PAA perpendiculairement à l'interface correspondant aux courbes de SNR ajustées sur la figure (a).

A haute pression de surface $\prod = 10$ mN/m, l'allure générale de la courbe de SNR est différente de celles obtenues à 0.8 mN/m et à 5.5 mN/m. En effet, elle s'écarte davantage de la courbe de Fresnel, et la frange d'interférences située à $Q_z = 0.15$ Å^{-1} est plus marquée. De plus, il apparaît une seconde frange à faibles Q_z. Ces résultats montrent que l'épaisseur et la densité de la couche de PAA à l'interface a augmenté.

Cette courbe a pu être ajustée avec un modèle constitué de deux parties distinctes : une première partie, correspondant à une couche fine et dense de même épaisseur que la couche présente aux pressions 0.8 mN/m et 5.5 mN/m (29 Å) et dont le N_B est égal à 4.6 10^{-6} Å^{-2}soit une fraction volumique $\phi_{PAA} \sim 0.39$, et une seconde partie épaisse s'étendant sur 83 Å, et moins dense dont le N_B moyen est de 5.85 10^{-6} Å^{-2}, soit $\phi_{PAA} \sim 0.025$.

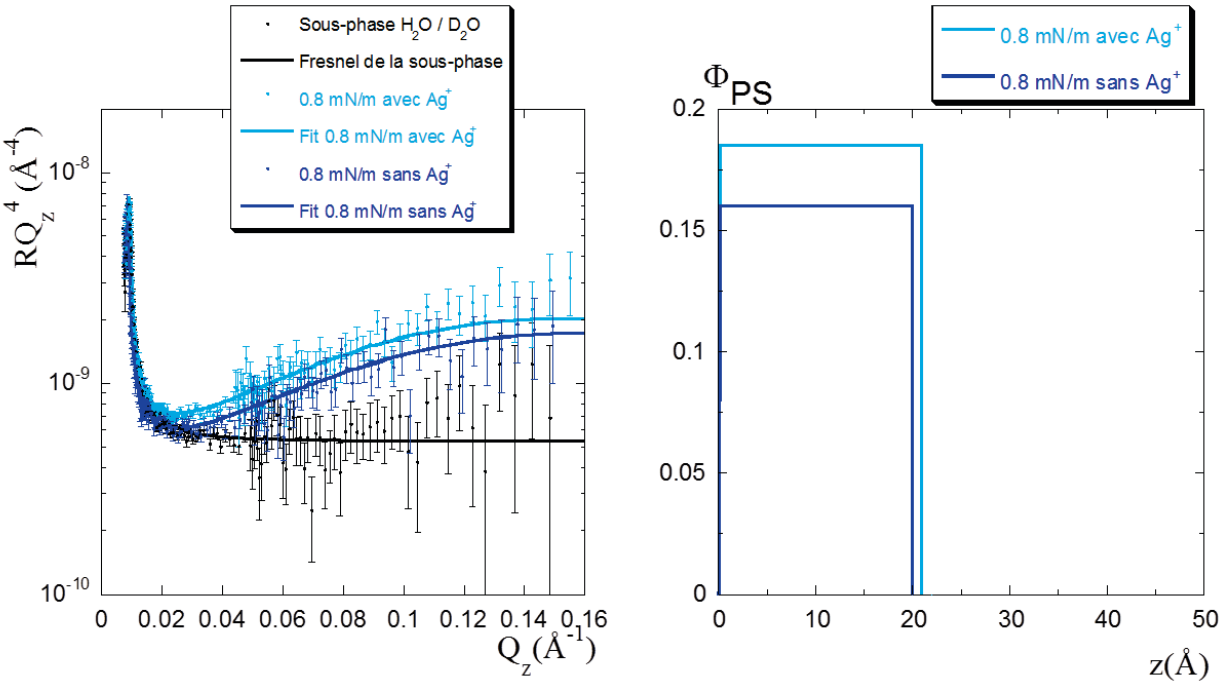
Nous avons pu estimer, à partir de ces résultats d'ajustement de la première couche et de la deuxième partie du profil, les pourcentages de quantités de matière présente à l'interface et transférée vers la sous-phase. Nous obtenons 79 % pour la première couche (à l'interface) et 21 % pour la seconde (voir l'insert de la figure 7.5b).

L'ensemble de ces mesures réalisées dans le contraste PS montre qu'en présence d'ions argent et bien que les chaînes PAA soient chargées à pH = 9, ces dernières sont effondrées à l'interface et ce dès les faibles pressions de surface. Ce résultat est en accord avec les mesures d'isothermes

montrant qu'en présence d'ions argent le film de copolymères est moins compressible.

Par ailleurs, ces mesures de SNR mettent en évidence que lorsque la pression augmente et atteint une certaine valeur limite comprise entre $\prod = 5$mN/m et $\prod = 10$ mN/m, une partie des copolymères est transférée de l'interface vers le volume sous la première couche présente quelle que soit la pression de surface. Cet effet ne semble pas être détecté par les mesures d'isothermes.

Nous avons ensuite déterminé le comportement de la partie PS_D du copolymère par des mesures de réflectivité de neutrons en utilisant un mélange de 67 %/33 % H_2O/D_2O comme sous-phase aqueuse en présence d'ions argent et pour les mêmes pressions de surface que pour caractériser la partie PAA. Sur la figure 7.6, sont représentées les courbes de réflectivité de neutrons (SNR) d'un film de copolymères comprimé à 0.8 mN/m avec ou sans la présence d'ions d'argent dans la sous-phase.

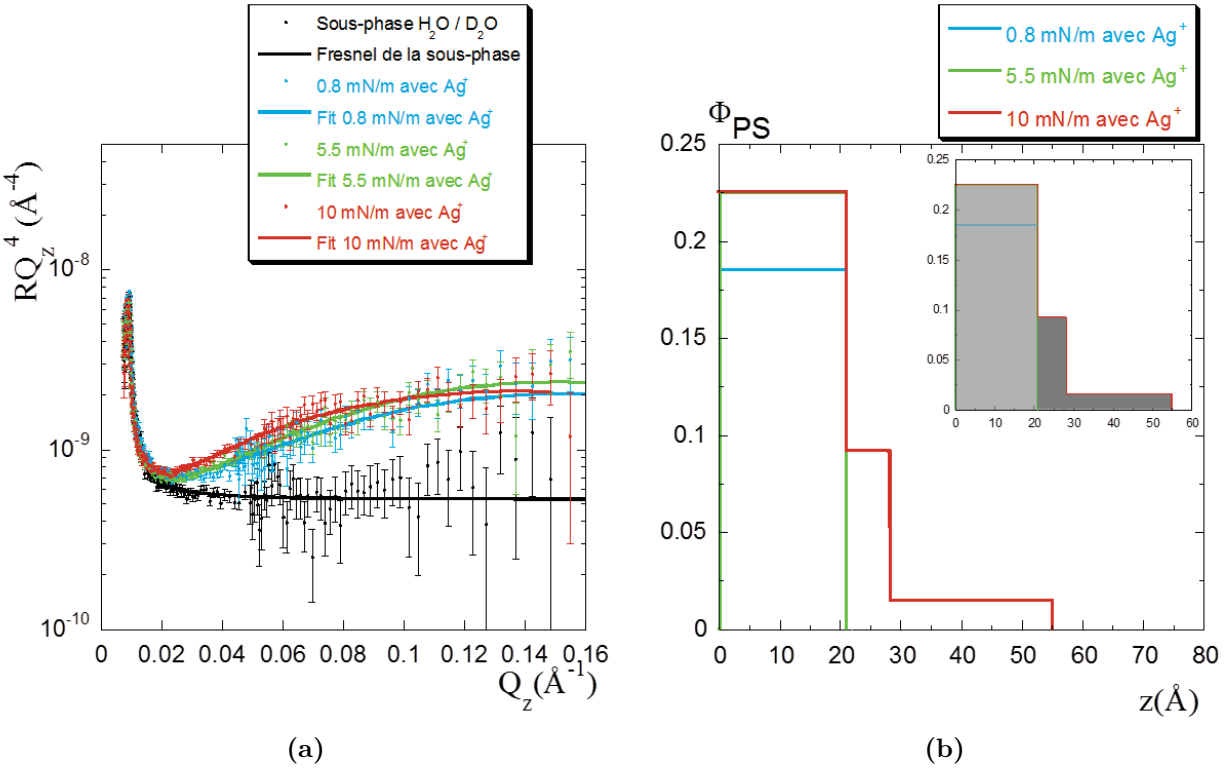


(a) (b)

Figure 7.6: (a) Comparaison de mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase à pH = 9, composée d'un mélange de 67 %/33 % H_2O/D_2O avec ou sans la présence d'ions argent. Celle-ci est recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à 0.8 mN/m. Les traits pleins correspondent aux résultats d'ajustement. (b) Profil de la fraction volumique des chaînes PS perpendiculairement à l'interface correspondant aux courbes de réfléctivité ajustées sur la figure (a).

A faible pression de surface, on observe une courbe de SNR très similaire à celle obtenue sans argent dans la sous-phase. Celle-ci est ajustée avec une couche fine de PS, d'épaisseur égale à 21 Å, avec un N_B de 2.69 10^{-6} $Å^{-2}$, soit une fraction volumique $\phi_{PS} \sim 0.185$. De la même manière que pour la partie PAA, nous avons vérifié que la quantité de copolymères à l'interface est pratiquement la même avec et sans ions argent.

A $\prod = 5.5$ mN/m, l'allure de la courbe de SNR est très semblable à celle obtenue pour $\prod = 0.8$ mN/m avec une très légère augmentation de l'intensité (figure 7.7). Ce résultat indique que la couche de PS se densifie à l'interface tout en gardant la même épaisseur. Cette courbe a également été ajustée par un modèle à une seule couche de PS, d'épaisseur 21 Å avec un N_B de 2.8 10^{-6} Å^{-2}, soit une fraction volumique $\phi_{PS} \sim 0.225$. Par ailleurs, on constate que la partie PS a le même comportement que celui de la partie PAA car les rapports des fractions volumiques de la partie PAA et de la partie PS sont les mêmes pour les deux pressions de surface $\prod = 0.8$ mN/m et $\prod = 5.5$ mN/m. En effet, on obtient $\frac{\Phi(PAA)_{5.5}}{\Phi(PAA)_{0.8}} = 1.21$ et $\frac{\Phi(PS)_{5.5}}{\Phi(PS)_{0.8}} = 1.2$. Ce résultat est satisfaisant et montre la cohérence de notre analyse.



(a) (b)

Figure 7.7: (a) Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) sur une sous-phase à pH = 9, composée d'un mélange de 67 %/33 % H_2O/D_2O en présence d'ions argent. Celle-ci est recouverte d'une monocouche de copolymères comprimée à différentes pressions de surface. Les traits pleins correspondent aux résultats d'ajustement. (b) Profil de la fraction volumique des chaînes PS perpendiculairement à l'interface correspondant aux courbes de réfléctivité ajustées sur la figure (a).

Lorsque la monocouche de copolymères est comprimée à $\prod = 10$ mN/m, l'intensité de la courbe de SNR n'augmente que très peu par rapport aux autres pressions de surface et sa forme n'est que légèrement modifiée. Cette courbe peut se modéliser par une seule couche d'épaisseur (26 Å) quasi-similaire à celle observée à $\prod = 0.8$ mN/m et $\prod = 5.5$ mN/m (21 Å), dont le N_B est égal à 2.66 10^{-6} Å^{-2}, soit une fraction volumique $\phi_{PS} \sim 0.2$. Néanmoins, étant donné que nous avons observé le même comportement pour les blocs PS et PAA aux pressions de surface de 0.8 mN/m et de 5.5 mN/m, nous avons choisi de modéliser le système par le même type de profil que celui obtenu pour les chaînes PAA à $\prod = 10$ mN/m. Ce profil est composé d'une couche fine et dense,

de même épaisseur que celle présente aux pressions précédentes (21 Å) et dont le N_B est égal à 2.78 10^{-6} $Å^{-2}$, soit une fraction volumique de $\phi_{PS} \sim 0.225$, et par une "queue" plus épaisse (55 Å) et peu dense dont le N_B est égal à 1.78 10^{-6} $Å^{-2}$soit $\phi_{PS} \sim 0.015$ (voir l'insert de la figure 7.7b). De la même manière que pour la partie PAA, nous avons calculé la quantité de PS dans la première couche présente à l'interface et celle de la deuxième partie (queue) transférée en volume sous l'interface. Nous obtenons 80 % pour la première, et 20 % pour la deuxième.

Grâce à ces mesures de réflectivité de neutrons, on peut conclure que les blocs de PAA et de PS se comportent de la même façon à l'interface air-eau et que leur organisation perpendiculairement au plan est similaire. On remarque toutefois une légère différence d'épaisseur de chacune des deux parties entre les chaînes PAA et les chaînes PS. L'épaisseur est plus grande pour les parties des chaînes PAA que pour celles des chaînes PS. Cela peut provenir de la différence des tailles des blocs.

Par ailleurs, lorsque la pression de surface est très élévée, on constate qu'une partie des chaînes de PAA et PS est transférée sous l'interface comme dans le cas à pH = 9 sans argent. Sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface, une faible partie des copolymères est certainement expulsée vers la sous-phase de façon définitive. Cela est compatible avec l'allure générale de l'isotherme et la non réversibilité des courbes de compression et d'expansion (voir figure 7.1b).

Des schémas récapitulatifs représentant le comportement des deux blocs à l'interface air-eau, en présence d'ions argent et à différentes pressions de surface sont regroupés sur la figure 7.8.

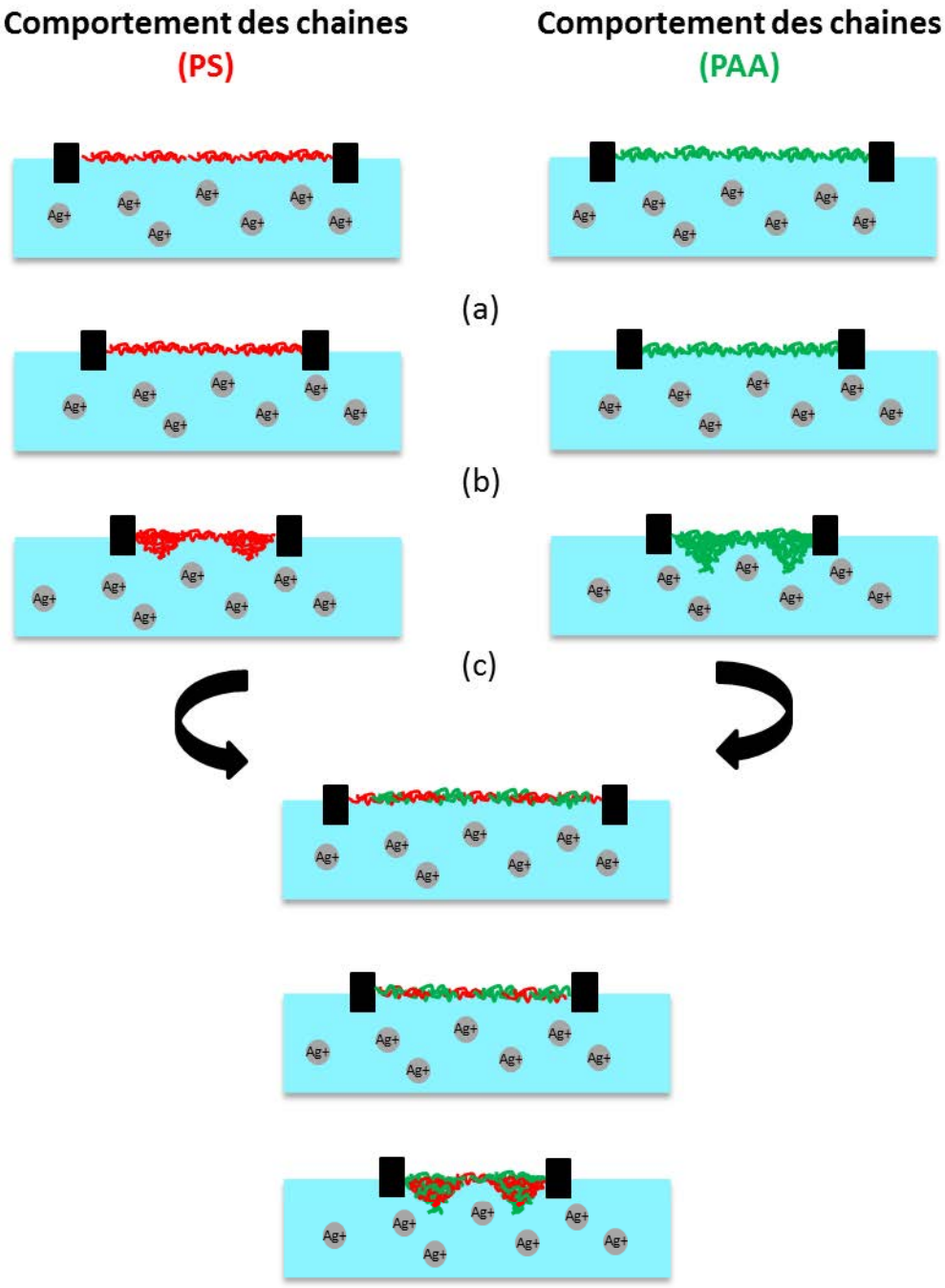


Figure 7.8: Schémas récapitulatifs de l'organisation perpendiculaire au plan de chacun des blocs PS et PAA à l'interface air-eau, à pH = 9 en présence d'ions Ag^+ dans la sous-phase et à différentes pressions de surface : (a) à $\prod = 0.8$ mN/m, (b) à $\prod = 5.5$ mN/m et (c) à $\prod = 10$ mN/m.

7.1.3 Discussion

L'ensemble des mesures thermodynamiques et structurales de réflectivité de neutrons montre qu'en présence d'ions argent dans la sous-phase aqueuse et lorsque les chaînes PAA sont *a priori* chargées (pH = 9), ces dernières ne sont plus solvatées dans le volume mais effondrées près de l'interface. Elles adoptent une conformation similaire à celles des blocs PS avec lesquels elles forment une couche mixte de faible épaisseur (environ 25 Å). A ce stade, il ne nous est pas possible de déterminer si cette couche mixte est homogène ou composée de domaines de taille nanométrique respectivement riches en PS ou en PAA, comme en l'absence d'argent, puisque nous n'avons pas fait d'expériences permettant de résoudre la structure dans le plan. L'effondrement des chaînes PAA rend le film très peu compressible et il peut flamber pour des hautes pressions de surface. Ce phénomène de flambage est précédé par le transfert d'une partie des chaînes sous la couche mince sous l'effet de la compression, ce qui est probablement la signature de l'apparition de fluctuations dans la couche qui mènent à sa déstabilisation macroscopique.

Nous avons montré que cet effet est spécifique aux ions argent car en travaillant avec la même concentration en ions sodium (Na^+) ou potassium (K^+) dans la sous-phase avec le même anion ($SO_4{}^{2-}$), et donc à la même force ionique puisque tous ces cations sont monovalents, nous n'avons pas observé le même comportement. Cela indique que ce phénomène n'est pas lié à des effets d'écrantage électrostatiques des charges des chaînes PAA. Cet effet ne peut également pas être expliqué par une simple neutralisation des chaînes PAA induite par une éventuelle liaison des ions Ag^+ avec les groupements carboxyliques ionisés (COO^-), car, si cela se produisait, on devrait retrouver une isotherme semblable à celle à pH = 2. Cette isotherme à pH = 2 est d'ailleurs insensible à la concentration d'ions Ag^+ dans la sous-phase, ce qui montre que le comportement des chaînes PAA neutres n'est pas affecté par la présence d'ions argent.

La solubilité du sel Ag_2SO_4 au voisinage de la monocouche est un paramètre permettant peut-être d'expliquer ce comportement particulier. Ce sel est en effet non soluble dans le DMF et peu soluble dans l'eau (à la limite de solubilité), contrairement aux sels Na_2SO_4 et K_2SO_4 qui sont comparativement très solubles dans l'eau bien qu'également non solubles dans le DMF. On peut donc penser, que le DMF ne voudra pas diffuser dans sous-phase aqueuse contenant des ions Ag^+ et préfèrera rester entièrement à l'interface dans la monocouche lorsque cette dernière est comprimée, ce qui rendrait le film peu compressible puisque le DMF est un liquide peu compressible. Néanmoins, cette hypothèse n'explique pas pourquoi les chaînes PAA sont effondrées à l'interface en présence d'ions Ag^+ dans la sous-phase alors qu'elles devraient être chargées à pH = 9.

Une dernière hypothèse peut être avancée. En effet, dans la communauté des films de Langmuir, il existe un fort débat sur la possibilité d'avoir une différence de pH entre le volume de la sous-phase et le voisinage de l'interface air-eau. Dans ce cadre, on peut imaginer que la présence d'ions argent abaisse fortement le pH de l'interface ce qui neutralise les chaînes PAA. Dans le cas présent, la disparition du pseudo-plateau dans l'isotherme pourrait s'expliquer par une forte

diffusion initiale du DMF dans la sous-phase au moment du dépôt.

Au final, nous n'avons cependant pas expliqué de façon certaine l'origine de cet effet spécifique des ions métalliques d'argent sur le comportement des monocouches de PS-b-PAA à l'interface air-eau, ceci reste une question ouverte. Nous sommes donc preneurs de toute suggestion...

7.2 Métallisation du moule organique à l'interface air-eau

7.2.1 Isothermes

Dans cette partie, nous allons étudier la thermodynamique des monocouches de PS-b-PAA après la réduction des ions argent de la sous-phase. Etant donné que dans la partie 7.1 nous avons observé que les ions argent ont un effet sur le comportement des copolymères à l'interface air-eau qui ne se manifeste que lorsque les chaînes PAA sont chargées, cette étude ne sera donc réalisée qu'à pH = 9.

Pour réduire les ions métalliques de la sous-phase, nous utilisons un protocole de photo-réduction précédemment utilisé à l'INSP. Il s'agit d'illuminer la cuve de Langmuir à l'aide d'une lampe de lumière blanche. Afin de s'assurer de la réduction complète des ions argent, la durée de l'illumination est d'environ 16 heures. A la fin de cette phase d'éclairement, nous remarquons une coloration de la lame de Wilhelmy en papier, blanche au départ, qui devient de couleur grisâtre.

Cette irradiation a été réalisée à deux pressions superficielles distinctes : à faible pression de surface ($\sim$ 0.8 mN/m) et à haute pression de surface en comprimant le film de copolymères jusqu'à $\prod = 10$ mN/m. Le système n'est illuminé qu'à la fin de la compression du film et aucune régulation de la pression n'est réalisée pendant ces expériences, les barrières de la cuve restant immobiles.

La figure 7.9 montre trois cycles de compression-expansion d'une monocouche de copolymères, à pH = 9 en présence d'ion Ag^+ dans la sous-phase : un cycle réalisé sans temps de repos et les deux autres après 16 heures de repos, avec ou sans illumination du film. Les 16 heures de repos sont réalisées après compression de la monocouche à une pression de surface de 0.8 mN/m.

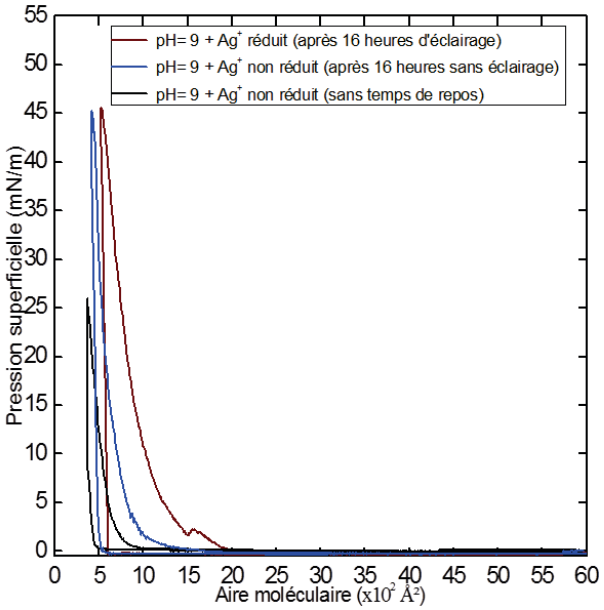


Figure 7.9: Comparaison des cycles d'isothermes à pH = 9 + (Ag^+) sans temps de repos et après 16 heures de repos avec ou sans illumination, le film ayant été comprimé à une pression de 0.8 mN/m.

On remarque que l'allure générale de ces trois isothermes est similaire. Cependant, après une durée de 16 heures, les deux isothermes se décalent vers les grandes aires moléculaires. Ce décalage est plus important dans le cas de la monocouche illuminée. Lors de toutes ces compressions nous avons observé une inclinaison de la lame de Wilhelmy.

Ces mesures démontrent que le film de copolymères est également peu compressible même après la réduction des ions d'argent. Cette faible compressibilité est due à une augmentation de la rigidité du film qui pourrait provenir du collapse des chaînes PAA à l'interface, phénomène observé par les mesures SNR en présence d'ions argent non réduits (voir partie 7.1.2). De plus, le décalage vers les grandes aires moléculaires des isothermes après 16 heures, éclairée ou pas, est probablement lié à deux effets différents.

Pour le cas des mesures sans éclairage, correspondant au décalage le plus faible, on peut penser que cela est dû, (i) soit à un phénomène de réorganisation des molécules à la surface, (ii) soit à une adsorption à l'interface de quelques chaînes de copolymères initialement solubilisées dans la sous-phase lors du dépôt. Cette dernière hypothèse est cependant peu probable car lors de la mesure de la stabilité du film, nous n'avons pas remarqué d'augmentation significative de la pression de surface au cours du temps (voir figure 7.10).

Pour le cas des mesures avec éclairage, où le décalage est le plus important, cela pourrait être lié à la formation de nanostructures inorganiques au voisinage des chaînes hydrophiles (PAA) en surface.

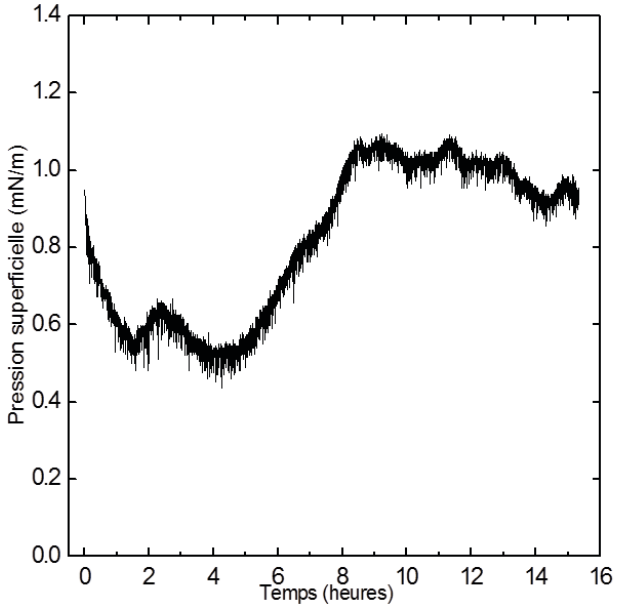


Figure 7.10: Stabilité temporelle d'une monocouche de PS-b-PAA non éclairée, initialement comprimée à $\prod = 0.8$ mN/m sur une sous-phase à pH = 9 + (Ag^+) et à T = 18 °C.

Nous avons effectué sur une même monocouche de copolymères trois cycles successifs de compressions-expansions après la photo-réduction des ions argent (voir figure 7.11).

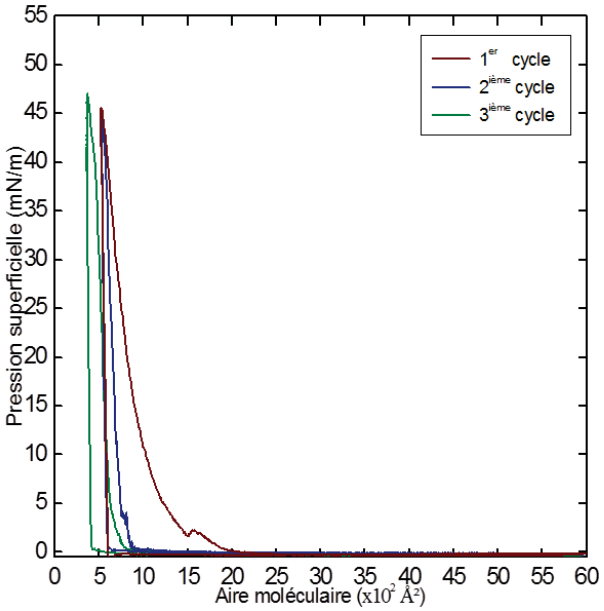


Figure 7.11: Cycles d'isothermes de compressions-expansions réalisés sur une même monocouche de PS-b-PAA à pH = 9 + (Ag^+) et à T = 18 °C après 16 heures d'illumination.

Contrairement au cas où la monocouche n'a pas été éclairée (voir 7.1b), les 2ième et le 3ième cycles d'isothermes ne se superposent pas mais se décalent vers les faibles aires moléculaires. On peut interpréter cela par une perte de matière à chaque cycle. Cette matière perdue peut être d'origine organique (copolymères) et/ou d'origine inorganique (nanostructures métalliques formées).

Nous avons réalisé les mêmes expériences que précédemment sur une monocouche intialement comprimée à une pression plus élevée d'environ 10 mN/m. Après avoir comprimé le film, les barrières de la cuve sont immobilisées durant 16 heures, temps pendant lequel nous avons mesuré l'évolution de la pression superficielle en fonction du temps (figure 7.12). Au bout de ces 16 heures, nous avons décomprimé totalement la monocouche pour ensuite effectuer un cycle complet de compression-expansion.

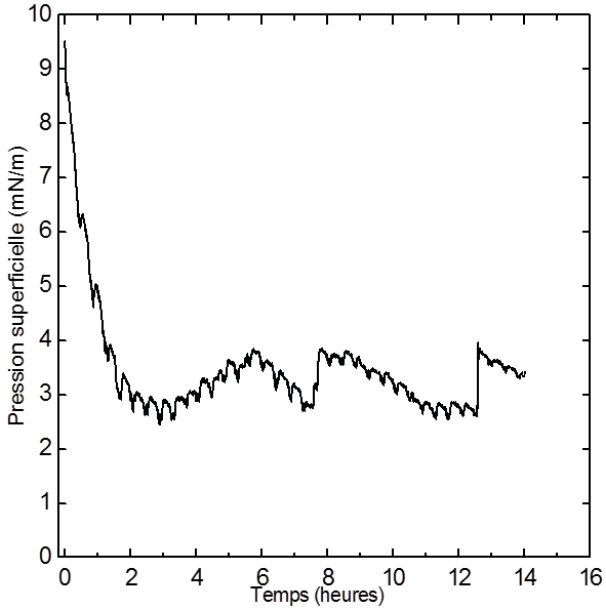


Figure 7.12: Stabilité temporelle d'une monocouche de PS-b-PAA éclairée et initialement comprimée à $\prod$ = 10 mN/m sur une sous-phase à pH = 9 + (Ag^+) et à T = 18 °C.

Sur la figure 7.12, on constate une décroissance de la pression superficielle de 10 mN/m à 3 mN/m en deux heures de temps sous éclairement. Après cette décroissance, la pression se stabilise autour de $\prod$ = 3 mN/m jusqu'à la fin de l'expérience. Cette relaxation de la pression peut être associée à la réorganisation spontanée des molécules de la monocouche et sa stabilisation autour d'une valeur non nulle montre que ces dernières ne se désorbent pas (ou pas totalement) de l'interface vers la sous-phase.

La figure 7.13 représente trois cycles complets d'isothermes effectués soit sans temps de repos, soit après 16 heures de repos avec ou sans illumination de la monocouche. Les 16 heures d'attente sont réalisées à une pression de surface initiale de 10 mN/m.

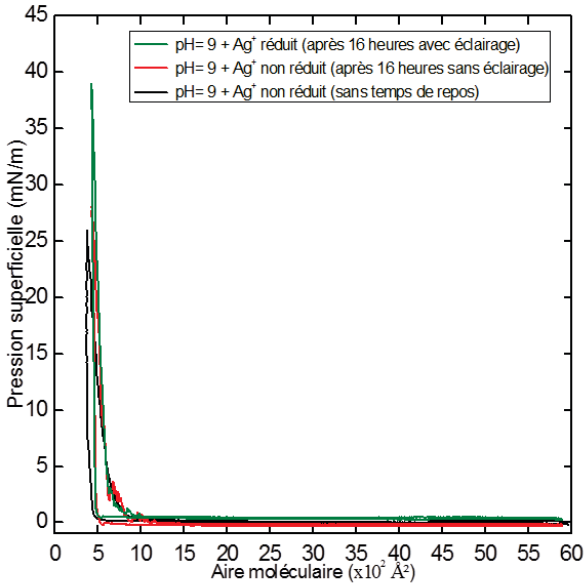


Figure 7.13: Comparaison des cycles d'isothermes à pH = 9 + (Ag^+) sans temps de repos, et après 16 heures de repos avec ou sans illumination de la sous-phase, le film ayant été préalablement comprimé à pression initiale de 10 mN/m.

Contrairement aux courbes obtenues à basse pression de surface (à 0.8 mN/m), présentées sur la figure 7.9, les trois cycles d'isothermes se superposent quasiment. En particulier, on n'observe aucun décalage des isothermes vers les grandes aires moléculaires après 16 heures de repos avec ou sans réduction des ions d'argent. Néanmoins, la rigidité du film est toujours importante.

Cette absence de décalage nous permet d'exclure deux phénonèmes qui ont pu avoir lieu à basse pression de surface (0.8 mN/m). Dans le cas présent, il ne peut y avoir ni adsorption à l'interface de copolymères "perdus" dans la sous-phase lors du dépôt initial du film, ni formation de nanostructures inorganiques au voisinage des chaînes hydrophiles (PAA). En effet, à l'exception d'une réorganisation des chaînes de copolymères à l'interface, il n'y a pas assez de place pour que ces deux phénomènes puissent se produire car les barrières de la cuve sont arrêtées durant toute la phase de repos et le film reste toujours comprimé (à une pression supérieure à 3 mN/m). On peut donc supposer que les nanostructures inorganiques sont formées uniquement sous la couche de PAA.

7.2.2 Diffraction et réflectivité des rayons x et fluorescence

7.2.2.1 Mesures de GISAXS et suivi *in situ* de la croissance de l'argent par fluorescence

Pour sonder les structures métalliques formées par la réduction des ions argent au voisinage de la couche de copolymères, nous avons réalisées, *in situ*, des mesures de GISAXS à l'interface air-eau. Le film de copolymères est déposé à l'interface d'une solution aqueuse à pH = 9 contenant des ions argent avec une concentration de 10^{-4} mol/L. Celui-ci est irradié une première fois à une pression de surface de 0.5 mN/m puis comprimé à différentes pressions de surface.

Lors de cette expérience, nous avons installé un détecteur de fluorescence x directement sur le capot de la cuve de Langmuir. Cela nous a permis de suivre *in situ* l'évolution de la densité des ions d'argent proche de l'interface *via* l'irradiation du faisceau de rayons x, en mesurant la fluorescence x des atomes Ag (figure 7.14).

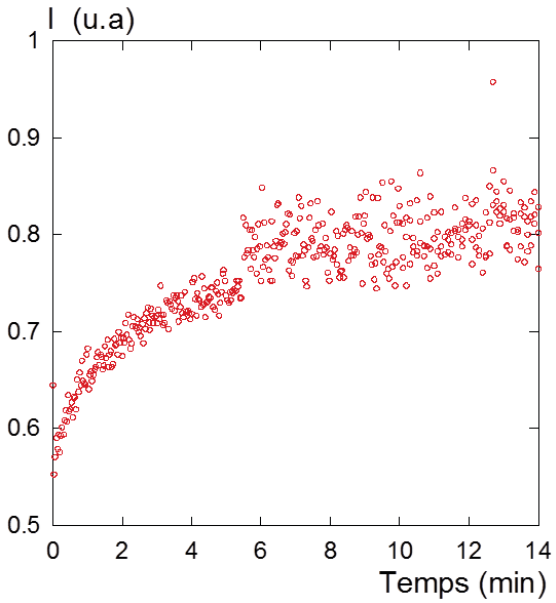


Figure 7.14: Suivi *in situ* de l'évolution temporelle de la quantité des atomes d'argent à l'interface par la mesure de la fluorescence de l'atome d'argent (à 3.1 Kev).

La figure 7.14 montre l'accroissement de l'intensité de la fluorescence de l'atome argent en fonction du temps à aire moléculaire constante correspondant à une pression de surface de 0.5 mN/m. On remarque, qu'après 10 minutes d'irradiation du système par les rayons x, l'intensité de la fluorescence x est constante. Nous pouvons donc considérer que tous les ions argent présents dans la zone irradiée sont réduits sous forme d'argent métallique.
Seules les courbes de GISAXS obtenues après la saturation de l'intensité du spectre de fluorescence d'argent seront présentées dans cette partie. Ce choix est motivé par le fait que, lors de cette expérience, nous avons utilisé un détecteur linéaire 1D qui mesure l'intensité I(Q_z) pour un seul Q_{xy}. L'acquisition d'un spectre 2D (Q_{xy} , Q_z) nécessite donc un balayage angulaire. Le temps caractéristique d'un tel balayage, lors de nos mesures, était d'environ 15 à 20 minutes. Si, lors de l'acquisition, l'échantillon avait physiquement évolué, la mesure aurait donc été faussée puisque les différents points auraient été mesurés à des temps différents.
Lors des mesures sur les échantillons irradiés, les intensités I(Q_{xy}) des spectres, intégrées selon (Q_Z) de $Q_Z = 0$ jusqu'à 0.8 $Å^{-1}$, sont très supérieures à celles des moules organiques, présentées dans le chapitre précédent (6.1.2.2.2). L'augmentation de cette intensité s'explique par le très fort contraste électronique des nanostructures d'argent par rapport à celle des éléments légers constituant les copolymères. Nous avons donc tout d'abord cherché à estimer les contributions respectives de la partie organique et des objets inorganiques à l'intensité diffusée à l'interface air-eau. Pour une comparaison rigoureuse, il aurait fallu pouvoir mesurer l'intensité de la couche

de copolymères en présence d'ions argent, ce qui n'est pas possible, du fait de la réduction des ions d'argent par le faisceau de rayons x. Nous avons alors choisi de comparer nos spectres avec l'intensité diffusée par le moule organique sans ions argent dans la sous-phase. Bien que les conformations des chaînes de copolymères soient différentes (voir partie 7.1.2), les intensités doivent être du même ordre de grandeur car les pré-facteurs de contraste sont les mêmes. Ces intensités diffusées par la couche de copolymères étaient d'ailleurs du même ordre de grandeur pour toutes les pressions de surface sans ions argent.

Sur la figure 7.15, nous représentons deux spectres de GISAXS d'une monocouche de copolymères à pH = 9, comprimée à une même pression de surface de 3 mN/m, sans (courbe bleue) ou en présence d'ions argent réduits (courbe grise).

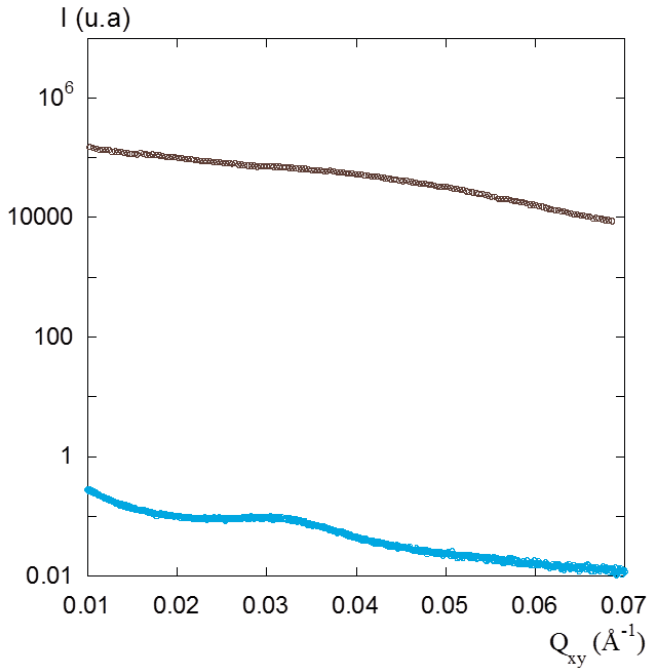


Figure 7.15: Spectres de GISAXS d'une monocouche de copolymères à pH = 9, comprimée à une même pression de surface de 3 mN/m, sans (courbe bleue) ou en présence d'ions argent réduits (courbe grise).

On constate que l'intensité diffusée de la courbe grise est supérieure d'environ 5 décades à celle de la courbe bleue. Compte-tenu de cette grande différence d'intensité, on peut considérer que la contribution de la partie organique est négligeable, et que l'on observe uniquement le signal de la partie inorganique du système.

Sur la figure 7.16a, nous présentons les différentes courbes de GISAXS réalisées sur une monocouche donnée de copolymères, déposée sur une sous-phase aqueuse à pH = 9 contenant des ions argent, et comprimée à différentes pressions de surface. Cette couche est initialement irradiée par le faisceau rayons x à une faible pression de surface de 0.5 mN/m.

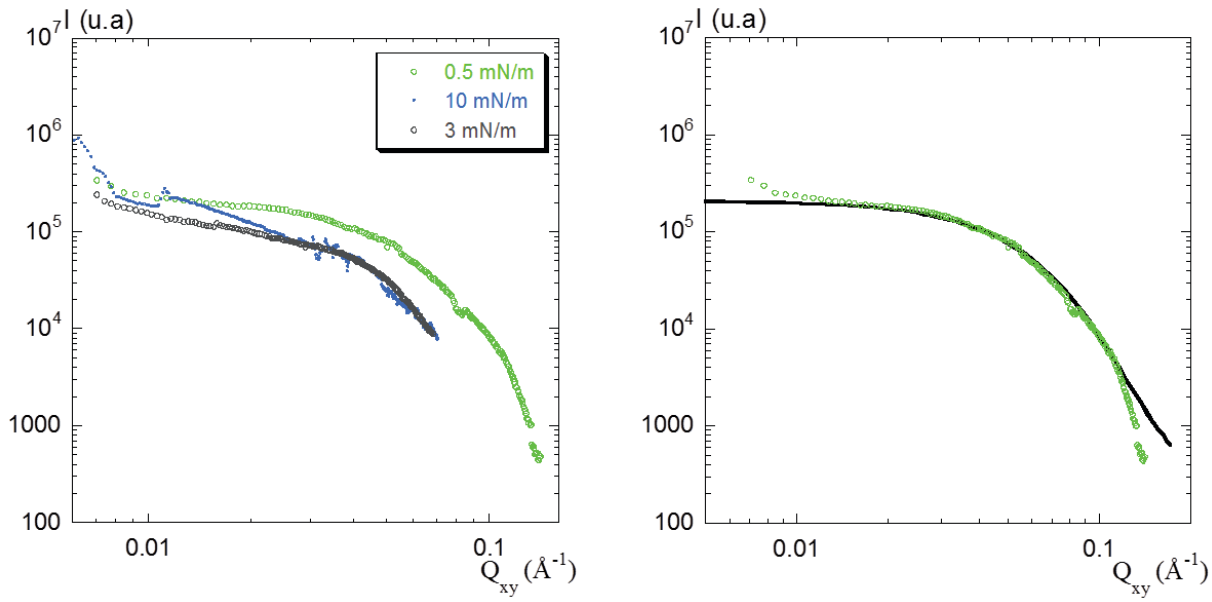


Figure 7.16: Spectres de GISAXS d'une monocouche de copolymères à pH = 9 en présence d'ions argent réduits obtenus à différentes pressions de surface. (a) à $\prod$ = 0.5 mN/m, à $\prod$ = 10 mN/m et à $\prod$ = 3 mN/m (b) à $\prod$ = 0.5 mN/m et ajusté avec le facteur de forme de boules poly-disperses dans l'approximation de Born.

La forme de la courbe obtenue à la pression de 0.5 mN/m est caractéristique d'un facteur de forme de nanostructures 3D : elle présente un plateau de Guinier à petits vecteurs de diffusion (Q_{xy}), suivi d'une cassure de pente et d'une décroissance en Q^{-4} à grands Q_{xy}. Le spectre ne présente pas les extinctions caractéristiques d'un facteur de forme de sphères. Cette absence ne pouvant s'expliquer par la résolution expérimentale, l'allure du spectre peut donc correspondre soit à celle d'objets 3D non parfaitement sphériques, soit à celle de sphères présentant une certaine poly-dispersité en taille.

Nous avons choisi d'ajuster cette courbe par le facteur de forme de sphères poly-disperses, dans l'approximation de Born, avec une distribution en taille lognormale. Les résultats donnent un rayon de sphères de r_0 = 25 Å avec un sigma de 0.3, soit une valeur moyenne de rayon r_{moyen} = 28.5 Å (figure 7.16b).

Ce résultat montre que les structures métalliques formées par irradiation au voisinage du moule organique sont des colloïdes d'argent de quelques nanomètres. A ce stade, il n'est pas possible de déterminer s'ils sont formées d'argent métal pur ou d'oxyde d'argent. Par ailleurs, compte-tenu des résultats de SNR, il est probable que ces colloïdes soient situés sous la couche de copolymères effondrée à l'interface.

Lorsque l'on comprime le film jusqu'à $\prod$ = 10 mN/m, on remarque que la courbe obtenue présente des fluctuations importantes en intensité dans la gamme de Q_{xy} étudiée (voir figure 7.16a). A cette pression, le film de copolymères est extrêmement rigide (voir partie isotherme 7.11). Il est probable que ce film soit formé de domaines constitués de colloïdes d'argent qui se réorganisent au cours du temps. Il est donc possible que le nombre de domaines irradié fluctue au cours du

temps, ce qui donne lieu à ces fluctuations d'intensité.
Néanmoins, bien que celle-ci soit bruitée, sa forme ressemble fortement à celle obtenue à faible pression de surface 0.5 mN/m. En revanche, on remarque que l'intensité diffusée a diminué d'un facteur 2 après la compression du film. Cela peut s'expliquer par une expulsion très importante d'une partie des nanostructures métalliques, de l'interface vers la sous-phase, sous l'effet de l'augmentation de la pression de surface. En effet, si la taille et le contraste des nanostructures n'évoluent pas, l'intensité est directement proportionnelle au nombre d'objets à l'interface. Ainsi s'il n'y avait pas eu d'expulsion vers la sous-phase, l'intensité aurait augmenté puisque la densité d'objets dans le plan aurait été supérieure.
Cette hypothèse d'expulsion d'une partie des nanostructures métalliques lorsque l'on comprime le film à 10 mN/m, est en accord avec les résultats des mesures de réflectivité de neutrons (SNR) montrant qu'une partie des chaînes de PS et de PAA plongent sous l'interface.

Après la décompression de la couche à $\prod = 3$ mN/m, on retrouve de nouveau une courbe non bruitée comme celle obtenue à $\prod = 0.5$ mN/m (courbe grise sur la figure 7.16a). Ce résultat confirme que les fluctuations observées à haute pression sont directement liées à la rigidité du film à l'interface. Cette courbe ressemble également au facteur de forme d'objets 3D. En effet, elle est caractérisée par un plateau de Guinier, suivi d'une cassure de pente avec une décroissance en Q^{-4} (figure 7.17). On remarque que cette cassure de pente est décalée vers les petits Q_{xy}, par rapport à celle observée à 0.5 mN/m et que l'intensité du plateau est similaire à celle mesurée à 10 mN/m. Ces résultats indiquent, d'une part, que la taille des objets à l'interface augmente, et d'autre part, que l'expulsion des nanostructures sous l'effet de la pression de surface est définitive. Aux plus petits Q_{xy}, l'intensité présente une remontée quand $I(Q_{xy})$ tend vers 0, ce qui est la signature d'une agrégation des nanostructures formées par irradiation dans le plan, probablement induite par la compression de la monocouche.

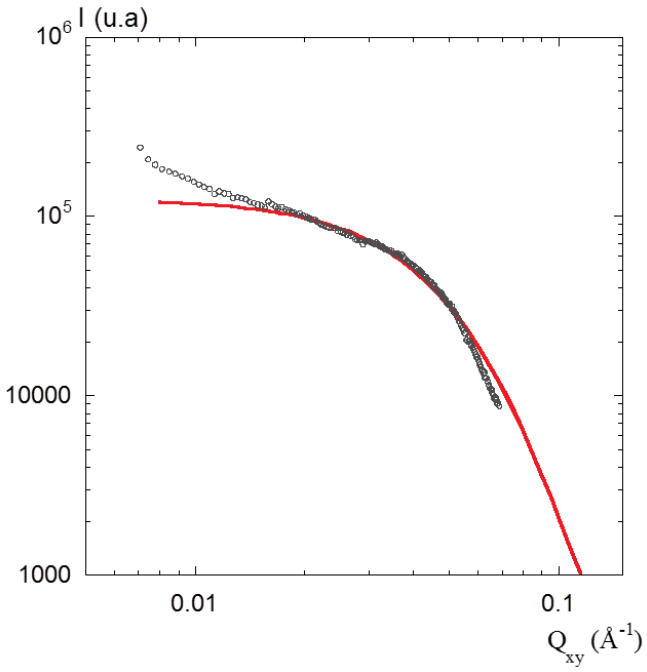


Figure 7.17: Spectre de GISAXS d'une monocouche de copolymères à pH = 9 en présence d'ions argent réduits et comprimée à $\prod = 3$ mN/m. Elle est ajustée avec le facteur de forme de boules poly-disperses dans l'approximation de Born.

La figure 7.17 montre l'ajustement du spectre GISAXS obtenu à 3 mN/m par un facteur de forme de sphères avec une poly-dispersité lognormale, dans l'approximation de Born, donnant un rayon r_0 de 30 Å et un sigma de 0.3, soit une valeur moyenne de rayon moyen $r_{moyen} = 35$ Å. L'augmentation de la taille des objets à l'interface peut être due à différents mécanismes. Parmi les scénarii possibles, on peut supposer que lorsque nous continuons à irradier avec le faisceau de rayons x une zone donnée de l'échantillon, cela peut induire un accroissement de la taille des colloïdes adsorbés sous la surface, ou alors, qu'au fur et à mesure, ces derniers coalescent et forment des objets plus gros. A la fin de ce chapitre nous discuterons de manière plus détaillée des interprétations possibles.

Il est amusant de mentionner qu'à la fin de chaque expérience de rayons x, nous observons un fil métallique flottant à l'interface air-eau (voir figure 7.18a). Ce dernier représente l'empreinte du faisceau incident des rayons x qui a réduit les ions argent adsorbés au voisinage de la couche de copolymères. Nous avons déposé ce fil sur un substrat solide par transfert Schaefer afin de le caractériser par microscopie AFM (voir figure 7.18b).

Cette image AFM réalisée sur une zone du fil montre la présence d'agrégats de forme sphérique organisés en phase bi-continue. Ces agrégats correspondent probablement aux colloïdes métalliques formés après la réduction des ions argent, comme le montrent les mesures de GISAXS décrites ci-dessus. Notons que cette organisation en phase bi-continue a été précédemment observée sur une monocouche de copolymères formée à basse pression (à 3.8 mN/m) et à pH = 9 sans la présence d'ions argent (voir figure 6.40a). Nous pouvons alors déduire que cette organisation est liée au copolymère et non pas à la formation des colloïdes d'argent. Toutefois, nous remarquons

que la taille des domaines de cette phase a augmenté en présence des colloïdes métalliques.

Cette étude par microscopie AFM nous permet de constater que la structure dans le plan des chaînes de copolymères n'a pas été influencée par la présence d'ions argent bien que la structure perpendiculaire au plan ait varié, comme le montrent les mesures de réflectivité de neutrons. Par ailleurs, cette étude met en évidence la présence de nanostructures métalliques de forme sphérique, ce qui est en accord avec les mesures GISAXS.

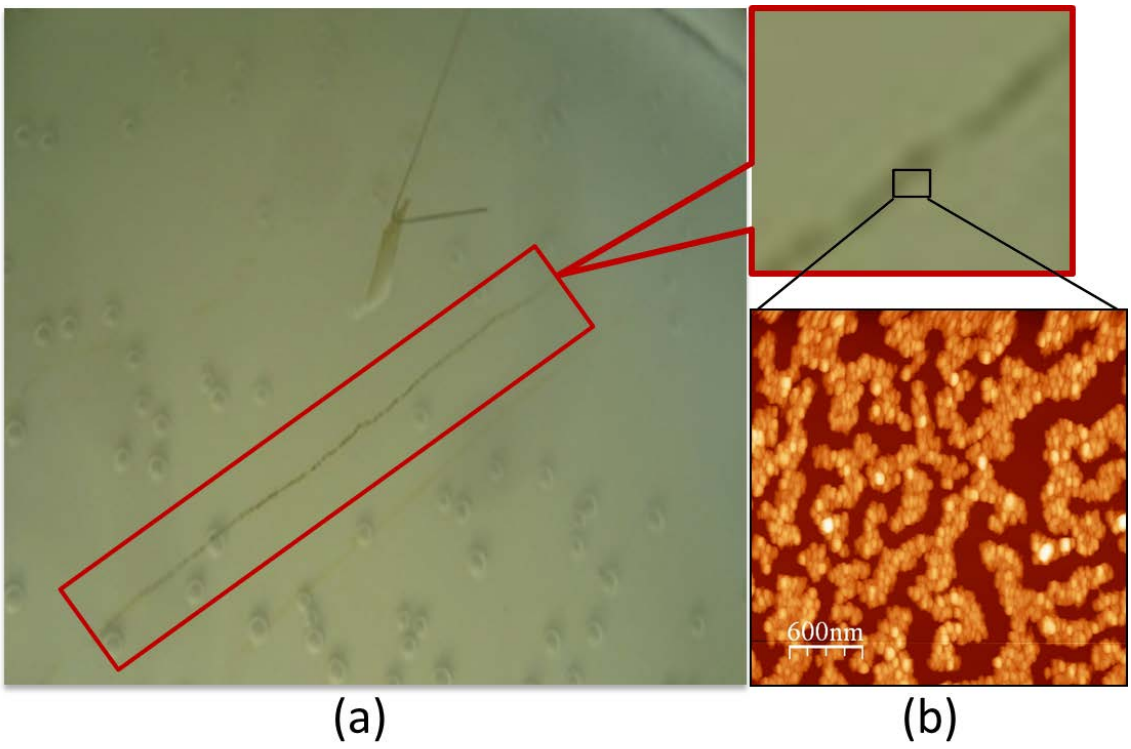


Figure 7.18: (a) Photo du fil métallique formé à l'interface air-eau dans la zone irradiée. (b) Image AFM (3 µm*3 µm) de topographie en milieu liquide du fil métallique déposé sur un substrat solide.

7.2.2.2 Mesures de GIXD

Les mesures de GISAXS présentées précédemment sur une monocouche de copolymères à pH = 9 en présence d'ions d'argent dans la sous-phase montrent la formation de nanostructures inorganique. Afin de déterminer précisément la structure, la nature chimique (métal, oxyde ou alliage) et la taille de ces dernières, nous avons réalisé des mesures structurales de diffraction de rayons x en incidence rasante (GIXD). Ces mesures ont été effectuées *in situ* à l'interface air-liquide dans les mêmes conditions que pour les mesures de GISAXS : le film de copolymères est initialement légèrement comprimé à une pression de 0.5 mN/m puis irradié sous faisceaux de rayons x. Rappelons que pendant l'irradiation de la monocouche les barrières de la cuve sont immobiles, la pression de surface n'est donc pas régulée.

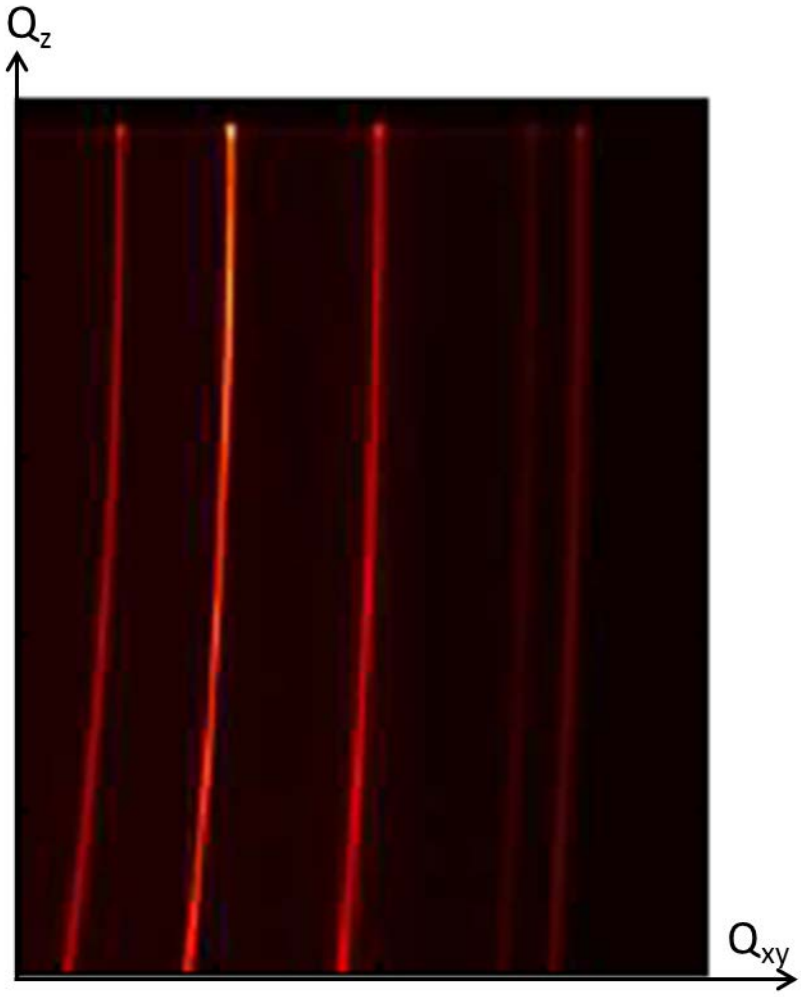


Figure 7.19: Spectre de diffraction 2D d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide à pH = 9 + Ag^+, comprimée initialement à $\prod = 0.5$ mN/m puis irradiée sous faisceau rayons x pendant une durée de 10 heures environ.

La figure 7.19 représente le spectre d'intensité diffractée 2D en fonction de Q_z et Q_{xy}, les composantes hors du plan et dans le plan du vecteur $\overrightarrow{Q}$, d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide à pH = 9 + Ag^+, comprimée initialement à $\prod = 0.5$ mN/m puis irradiée pendant environ 10 heures. Cette figure met en évidence la présence d'anneaux qui tournent en fonction de Q_{xy}. Ces anneaux indiquent que le signal observé provient d'objets désorganisés en volume (anneaux de poudre). On peut supposer que cela est lié à la présence de colloïdes métalliques formés au voisinage de la monocouche par la réduction d'ions argent par le faisceau de rayons x. Ce résultat serait alors en accord avec les mesures de GISAXS présentées précédemment (voir partie 7.2.2.1).
La figure 7.20 représente l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy}, après 10 heures d'irradiation de la monocouche. Ce spectre montre la présence de plusieurs pics de diffraction que nous avons numérotés de 1 à 9 pour plus de clarté. L'ordre de la numérotation des pics a été choisi dans le sens des Q_{xy} croissants.

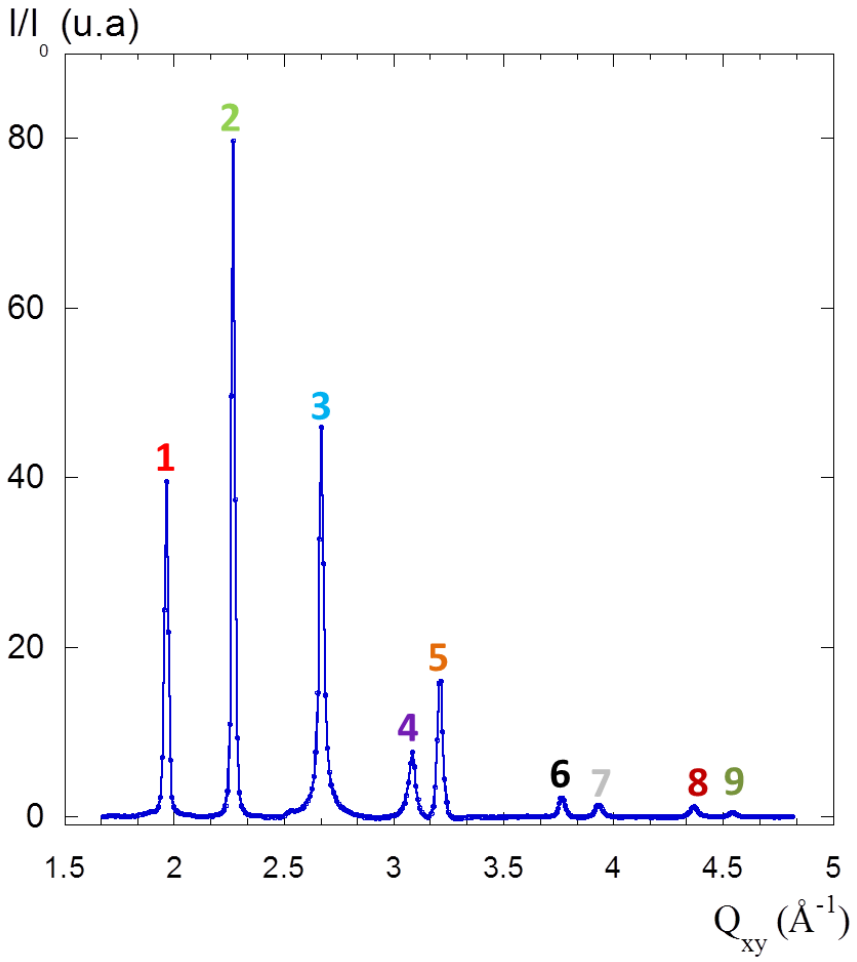


Figure 7.20: Evolution de l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan du vecteur de diffusion (en géométrie GIXD) d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide pH = 9 + Ag^+, comprimée initialement à $\prod = 0.5$ mN/m puis irradiée sous faisceau rayons x pendant une durée de 10 heures.

Afin de déterminer l'origine des pics de diffraction, nous avons ajusté chacun de ces derniers par une fonction gaussienne afin d'extraire précisément leur position (Q^*_{xy}), la valeur de leur intensité I(Q^*_{xy}) et leur largeur à mi-hauteur (voir figures 7.21, 7.22 et 7.23). Nous avons alors pu indexer la majorité de ces pics et identifier les structures qui leur sont associées. Le tableau 7.2 regroupe l'ensemble des résultats obtenus.

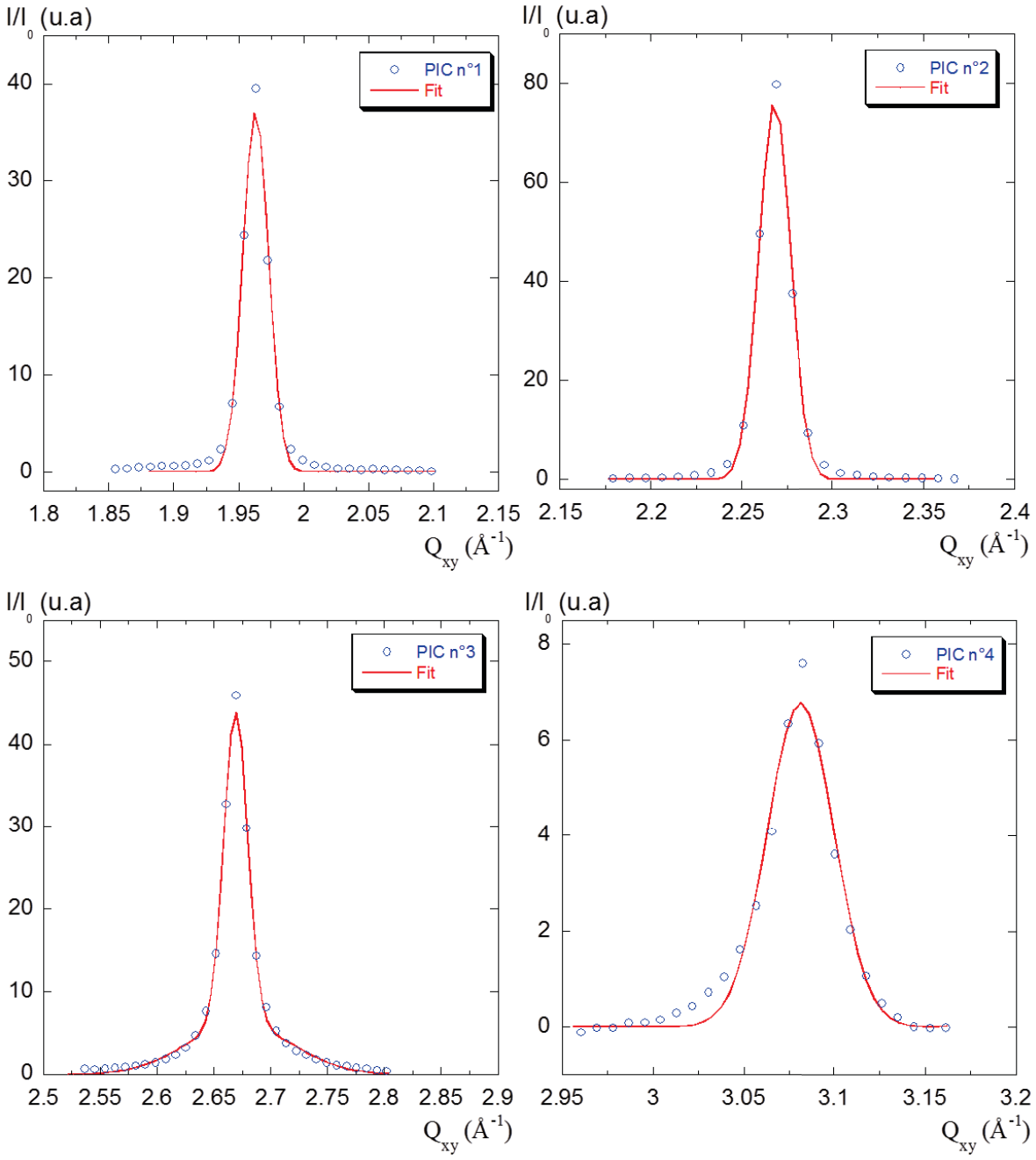


Figure 7.21: Pics de diffraction (1, 2, 3 et 4) de la figure 7.20 ajustés chacun par une fonction gaussienne.

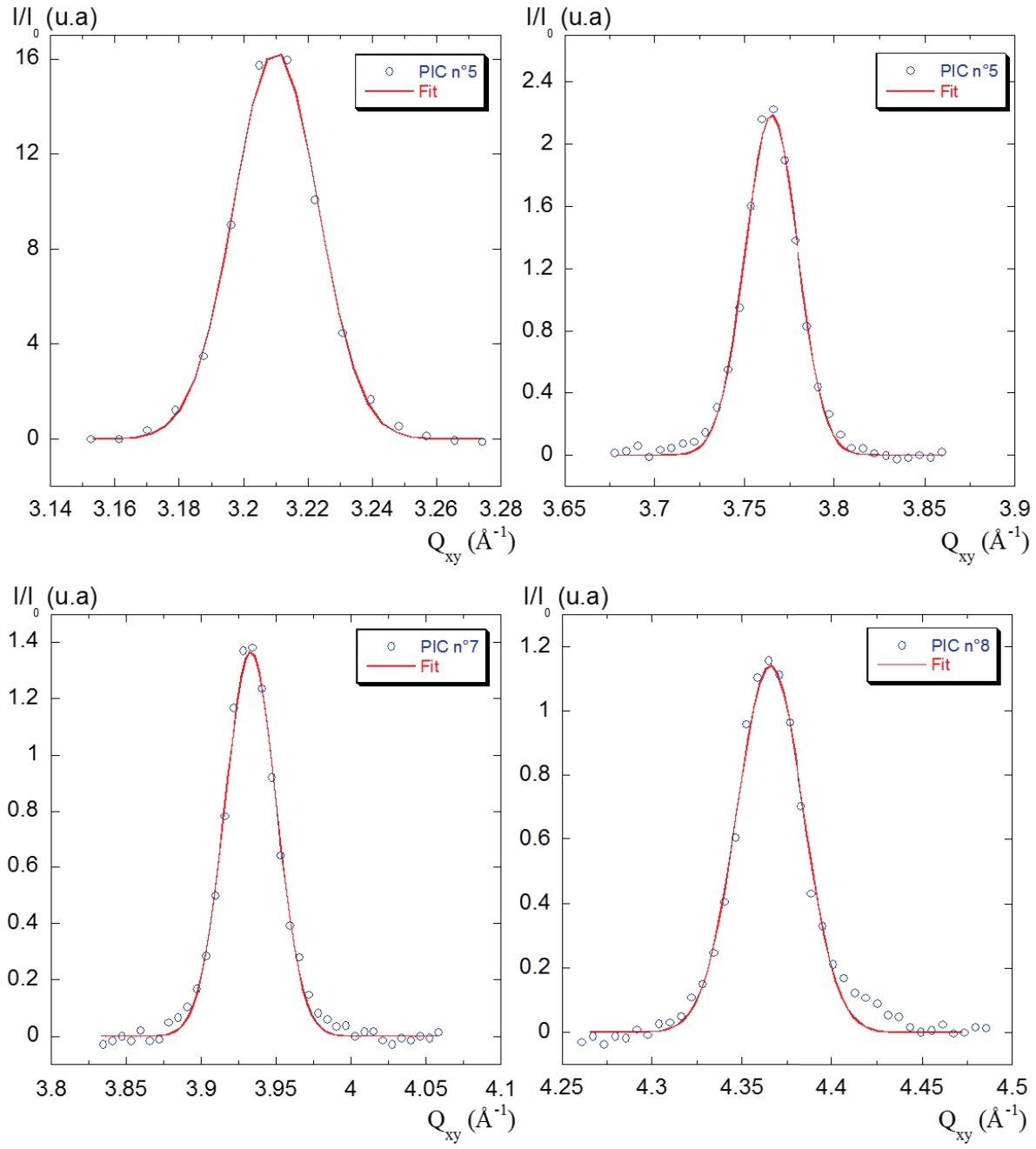


Figure 7.22: Pics de diffraction (5, 6, 7 et 8) de la figure 7.20 ajustés chacun par une fonction gaussienne.

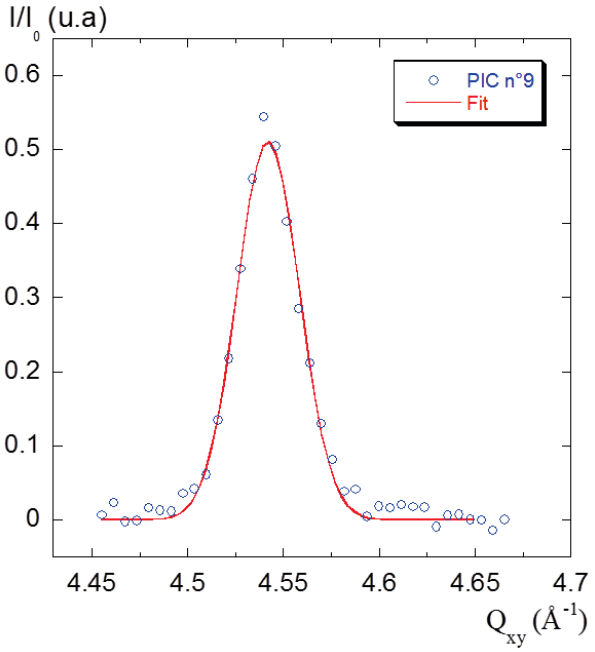


Figure 7.23: Pic de diffraction (9) de la figure 7.20 ajustés chacun par une fonction gaussienne.

Pour l'indexation nous nous sommes basés sur les tables de cristallographie (fiches STM)[123] et sur les références suivantes.[124,125]
Les pics 2 et 6, correspondent respectivement aux raies des plans de symétrie {111} et {220} de l'oxyde d'argent Ag_2O. La structure de cet oxyde est cubique Pm-3m dont les paramètres de maille sont a = b = c = 4.72 Å.

Les pics 4 et 8 représentent respectivement les raies des plans cristallographiques {200} et {220} de l'argent métallique Ag. Ce dernier a une structure cubique Fm-3m, dont les paramètres de maille sont a = b = c = 4.077 Å.

Le pic 3, correspond à la raie {200} de Ag_2O, mais aussi à la raie {111} de Ag. Ces dernières étant confondues puisque des pics structuraux de Ag_2O et de Ag ont pu être identifiés, il est raisonnable de penser que le pic 3 provient de ces deux espèces.
Afin de déterminer la proportion de chacune des espèces, nous avons calculé l'intensité respective de la raie {111} de Ag et de la raie {200} de Ag_2O. Nous supposons que le rapport d'intensités théoriques des raies {200} et {111} de Ag obtenues grâce aux tables,[123] est égal au rapport d'intensités expérimentales obtenues grâce aux ajustements des pics 3 et 4. Nous obtenons : $\left[\frac{I(Ag\{111\})}{I(Ag\{200\})}\right]_{th}$= 1.5.
L'intensité expérimentale de la raie {111} de Ag doit être alors égale à : $I_{exp}(Ag\,\{111\}) = 1.5 \times I_{exp}(Ag\,\{200\}) = 1.5 \times 7 = 10.5$ u.a.
De même, l'intensité expérimentale de la raie{220} de Ag_2O est égale à $I_{exp}(Ag_2O\,\{200\}) = 0.4 \times I_{exp}(Ag_2O\,\{111\}) = 0.4 \times 76 = 30.4$ u.a.
La somme de ces deux intensités $I_{exp}(Ag\,\{111\}) + I_{exp}(Ag_2O\,\{200\})$ est égale à 40.9 u.a. Ce résultat est en très bon accord avec l'intensité expérimentale du pic 3 obtenue par l'ajustement du pic ($I(Q_{xy}) = 38$ u.a).

On peut donc conclure que le pic 3 est associé à la présence de 75 % ($= \frac{30.4}{40.9}$) de $Ag_2O\{200\}$ et de 25 % ($= \frac{10.5}{40.9}$) de Ag $\{111\}$.

En revanche, les pics 1, 7, 5 et 9 ne correspondent pas à des raies de Ag ou de Ag_2O. Nous remarquons que la position Q^*_{xy} du pic 1 est deux fois celle du pic 7 et que la position Q^*_{xy} du pic 5 est égale à $\sqrt{2}$ de celle du pic 9, cela signifie que les pics 1 et 7 comme les pics 5 et 9 peuvent être associés à des espèces identiques que l'on nommera respectivement Espèce 1 et Espèce 2.

Pour tenter d'indexer ces pics, nous avons vérifié toutes les raies des autres espèces possibles que peut former l'ion argent Ag^+ avec les constituants de la sous-phase aqueuse à pH = 9 : H_3O^+, OH^-, Na^+, SO_4^{-2}. Ces espèces sont : AgO, Ag_2O_2, Ag_2O_3, Ag_3O_4.

espèces	Position du 1er pic de diffraction le plus intense Q^*_{xy} (Å^{-1})	Observé	Position du 2ième pic de diffraction le plus intense Q^*_{xy} (Å^{-1})	Observé
AgO	2.27	Oui (pic 2)	2.60	Non
Ag_2O_2	2.27	Oui (pic 2)	2.60	Non
Ag_2O_3	1.88	Non	2.29	Non
Ag_3O_4	2.34	Non	1.96	Oui (pic 1)

Table 7.1: Tableau regroupant les positions des pics de diffraction les plus intenses des espèces chimiques présentées ci-dessus. Les valeurs sont obtenues grâce aux fiches STM.[123–125]

Il apparaît que pour toutes ces espèces contenant de l'argent, il manque toujours au moins une des deux raies les plus intenses. Il n'y a donc aucune de ces espèces présentes dans la solutions.

Pour indexer les pics 1, 7, 5 et 9 et après de nombreuses recherches bibliographiques, il semblerait qu'il soit possible de considérer le composé Ag_xS.[126] En effet, ce dernier contient de l'argent et du soufre dont la composition stœchiométrique entre Ag et S peut varier très fortement. La structure de ce composé n'est de ce fait pas très bien définie dans la littérature, et il serait possible que ces pics soient liés à ce dernier. Il est également possible que ces pics (1, 7, 5 et 9) soient associés à une structure dont la composition chimique ne contient pas d'argent et/ou à une impureté présente dans la sous-phase.

Numéro du pic	Indexation des pics de diffraction	Position du pic de diffraction Q^*_{xy} (Å^{-1})	Largeur à mi-hauteur ΔQ (Å^{-1})	Intensité du pic de diffraction I(Q_{xy}) [u.a]
1	Espèce 1 ?	1.96 ± 0.0002	0.01 ± 0.0002	37 ± 0.9
2	Ag_2O {111}	2.27 ± 0.00021	0.009 ± 0.0001	76 ± 1.3
3	Ag_2O {200} et Ag {111}	2.67 ± 0.00025	0.01 ± 0.0003	38 ± 0.95
4	Ag{200}	3.08 ± 0.0009	0.018 ± 0.0008	7 ± 0.3
5	Espèce 2 ?	3.21 ± 0.0004	0.013 ± 0.0003	16 ± 0.5
6	Ag_2O {220}	3.76 ± 0.0002	0.015 ± 0.0002	2.2 ± 0.03
7	Espèce 1 ?	3.93 ± 0.00023	0.017 ± 0.0003	1.5 ± 0.02
8	Ag {220}	4.36 ± 0.0003	0.018 ± 0.0003	1.2 ± 0.02
9	Espèce 2 ?	4.54 ± 0.0006	0.016 ± 0.0005	0.5 ± 0.01

Table 7.2: Position et indexation des pics de diffraction obtenus sur une monocouche de PS-b-PAA à pH = 9+ Ag^+ et à $\prod$ = 0.5 mN/m qui a été irradiée sous faisceau rayons x pendant une durée de 10 heures.

Nous avons également réalisé sur une seule et même monocouche des mesures cinétiques de diffraction de rayons x. Le but de cette étude est de suivre l'évolution des pics de diffraction (figure 7.24) en fonction du temps d'irradiation afin de connaître la cinétique de formation des structures créées. Pour des raisons pratiques liées au fait que nous avons travaillé avec un détecteur 1D, il n' a pas été possible pour nous de réaliser des mesures temporelles sur toute la gamme de Q_{xy}. En effet, étant donné la relative finesse des pics, il a fallu utiliser une grande résolution et donc des temps de mesure longs. Ces différentes contraintes antogonistes nous ont conduit à effectuer des mesures sur de faibles gammes de Q_{xy}.

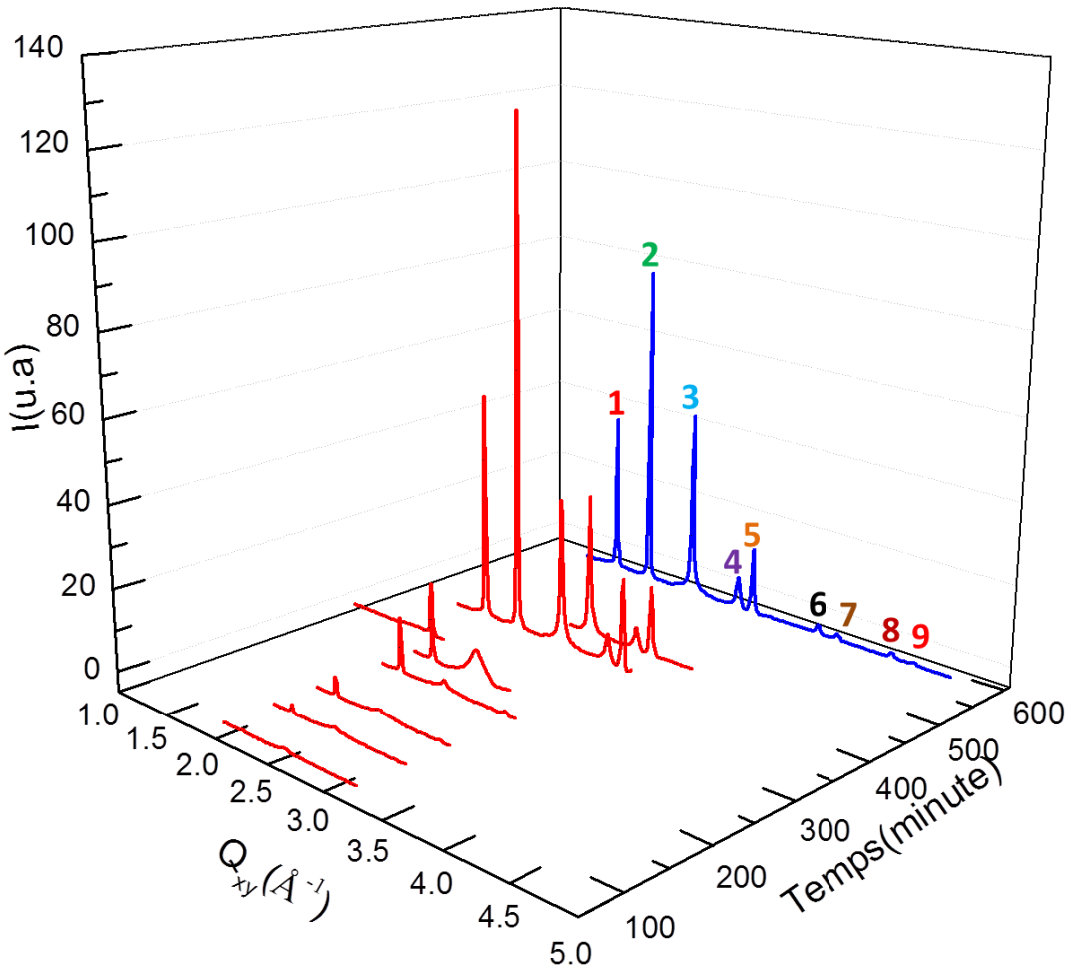


Figure 7.24: Evolution de l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan du vecteur de diffusion (en géométrie GIXD) et en fonction du temps d'irradiation d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide à pH = 9 + Ag^+, comprimée initialement à $\prod$ = 0.5 mN/m puis irradiée sous faisceau de rayons x.

La figure 7.24 représente l'ensemble des courbes de GIXD obtenues en traçant l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy} et en fonction de la durée d'irradiation de la monocouche. Ces courbes sont caractérisées par l'apparition progressive de pics de diffraction dont l'intensité et la largeur à mi-hauteur évoluent en fonction du temps.

Nous avons ajusté ces différents pics par des fonctions gaussiennes. Les résultats de ces ajustements nous ont permis de tracer les figures 7.25 et 7.26 montrant respectivement l'évolution de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur de chacun des pics (1 à 5) en fonction du temps d'irradiation.

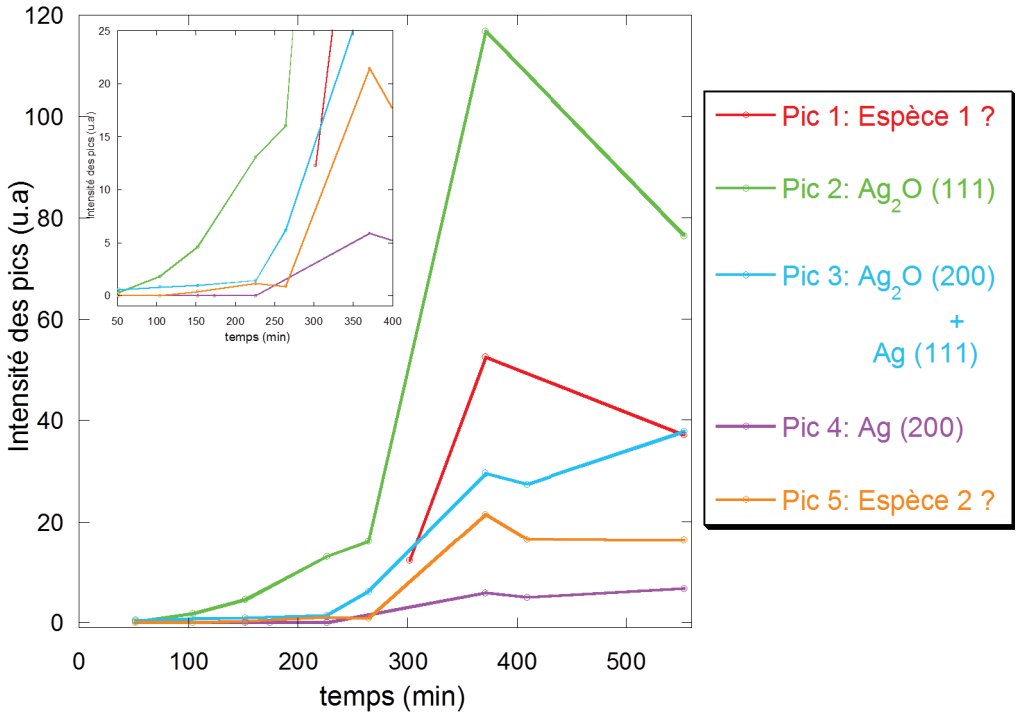


Figure 7.25: Evolution de l'intensité des différents pics de diffraction en fonction du temps d'irradiation d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide à pH = 9 + Ag^+, comprimée initialement à $\prod = 0.5$ mN/m puis irradiée sous faisceau de rayons x.

Sur la figure 7.25, nous remarquons que les pics 1 et 2 correspondant respectivement à l'Espèce 1 inconnue et à la structure $Ag_2O\{111\}$ évoluent de la même manière. En effet, leur intensité augmente (jusqu'à 371 minutes) puis diminue. Cependant le pic 2 a une intensité deux fois plus importante et il apparaît dès la première mesure (1er spectre). Pour le pic 1, nous ne pouvons pas préciser le moment de son apparition car nous avons effectué des mesures dans la gamme de Q_{xy} où il se situe qu'à partir de 300 minutes d'irradiation.

Par ailleurs, le pic 3 correspondant aux deux structures Ag_2O {200} et Ag {111} apparaît au même moment que le pic 2, mais contrairement aux pics 1 et 2, son intensité ne fait qu'augmenter entre 52 et 553 minutes d'irradiation. Néanmoins, nous remarquons que l'intensité du pic 3 croît moins rapidement que celle des pics 1 et 2.

Pour le pic 4 correspondant à la structure Ag{200}, il n'apparaît qu'après 370 minutes d'irradiation et il a une intensité qui est plus faible que celle des autres pics (1, 2, 3 et 5).

Pour le pic 5 associé à l'espèce 2 inconnue, il apparaît après 152 minutes d'irradiation, son intensité augmente puis sature à partir de 410 minutes. Nous constatons que son intensité croît, entre 260 et 370 minutes d'irradiation, selon une pente similaire à celle du pic 3 (Ag_2O {200} et Ag {111}).

Pour les autres pics 6, 7, 8 et 9, correspondant respectivement aux structures $Ag_2O\{220\}$, Espèce 1, Ag{220} et Espèce 2, ils n'ont été observés qu'une seule fois, lorsque nous avons réalisé une dernière mesure sur une large gamme de Q_{xy}. Cela correspond à la courbe représentée sur la figure 7.24.

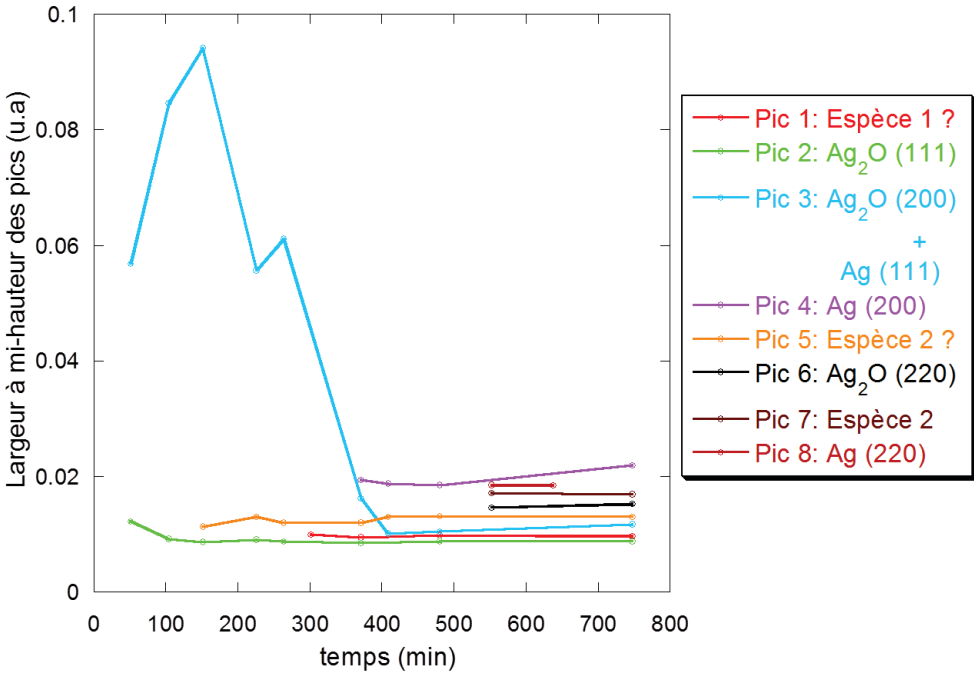


Figure 7.26: Evolution de la largeur à mi-hauteur des différents pics de diffraction en fonction du temps d'irradiation d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide à pH = 9 + Ag^+, comprimée initialement à $\prod$ = 0.5 mN/m puis irradiée sous faisceau de rayons x.

Concernant la largeur à mi-hauteur de ces pics, nous observons sur la figure 7.26 que seul le pic 3 ($Ag_2O\{200\}$ + $Ag\{111\}$) a une largeur à mi-hauteur qui varie de façon significative en fonction du temps d'irradiation. En effet, cette dernière augmente de 0.057 $Å^{-1}$ (à 52 minutes) à 0.094 $Å^{-1}$ (à 152 minutes), puis décroît jusqu'à une valeur de 0.012 $Å^{-1}$. Cette valeur finale est du même ordre de grandeur que celles des autres pics. Par ailleurs, nous remarquons que cette décroissance de la largeur à mi-hauteur du pic 3 coïncide avec l'augmentation de son intensité et celle des autres pics.
Ce résultat peut être expliqué par le fait que le pic 3 est en fait constitué de deux pics, un lié à l'argent métallique $Ag\{111\}$ et un autre à l'oxyde d'argent $Ag_2O\{200\}$ et que ces deux espèces ne se forment pas à la même vitesse. L'étude de l'évolution temporelle de l'intensité des pics de diffraction nous permet de conclure que l'argent métallique se forme très lentement comparativement à l'oxyde de l'argent qui se forme rapidement.

Sur cette même monocouche nous avons également réalisé des mesures de réflectivité de rayons x, que nous présenterons plus loin, afin de mesurer l'épaisseur des nanostructures métalliques formées. Ces mesures ont duré environ 2 heures. Nous avons été amenés ensuite à refaire des mesures de GIXD, car les mesures de réflectivité de rayons x nécessitent une pénétration du faisceau dans le volume plus importante et donc induisent éventuellement une augmentation de la réduction des ions argent présents dans la sous-phase.

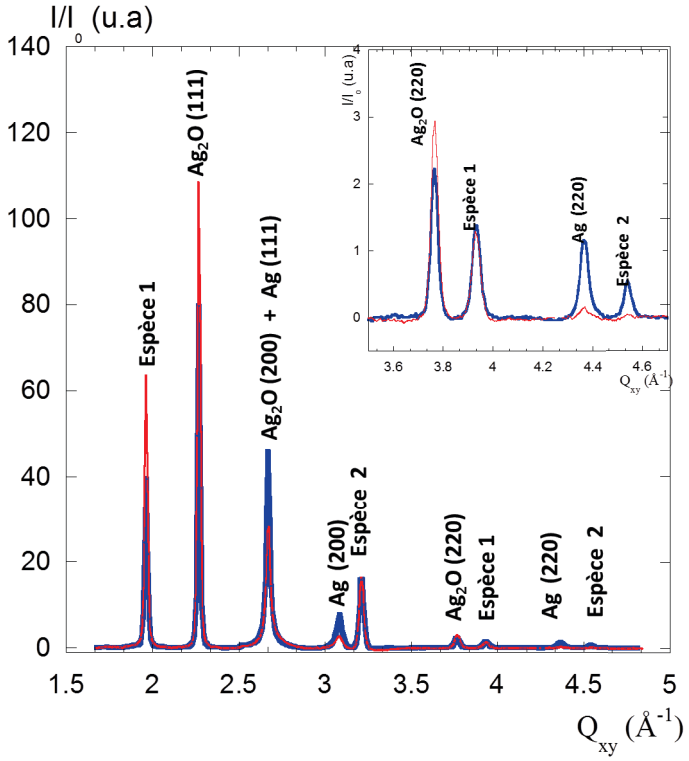


Figure 7.27: Evolution de l'intensité diffractée en fonction de Q_{xy} la composante dans le plan du vecteur de diffusion (en géométrie GIXD) d'une monocouche de PS-b-PAA formée à l'interface air-liquide à pH = 9 + Ag^+, et à $\prod$ = 0.5 mN/m avant (courbe bleue) et après (courbe rouge) les mesures de réflectivité de rayons x.

Sur la figure 7.27 nous représentons les courbes des mesures de GIXD effectuées avant et après les mesures de réflectivité de rayons x. En comparant ces deux courbes, nous remarquons que, après les mesures de réflectivité de rayons x, les intensités des pics 1, 2 et 6 ont augmenté, alors que celles des pics 3, 4 et 8 ont très fortement diminué. Les intensités des pics 5 et 7, n'ont pratiquement pas changé. Par contre, l'intensité du pic 9 a quasiment disparue.

En résumé, ces observations obtenues après les mesures de réflectivité de rayons x montrent que l'oxyde d'argent (Ag_2O) continue à se former au détriment de l'argent métallique (Ag). Pour expliquer ce résultat nous supposons que sous l'irradiation des rayons x, l'argent métallique formé se transforme en oxyde d'argent.

7.2.3 Réflectivité des rayons x

Des mesures de réflectivité des rayons x ont été également réalisées sur la monocouche étudiée précédemment par diffraction des rayons x (voir ci-dessus). Le but de cette étude est de sonder la structure perpendiculaire au plan de l'interface des agrégats formés par réduction des ions métalliques (Ag^+) au voisinage des chaînes de copolymères chargées. Dans cette géométrie de mesure, nous travaillons très au-dessus de l'angle critique Q_c, les rayons x pénètrent dans la sous-phase avec une profondeur de l'ordre de 10 µm. La profondeur de pénétration des rayons x est donc très grande comparativement à celle de l'onde évanescente des mesures de GISAXS-GIXD

(100 Å), nous ne pouvons donc pas établir de comparaison entre les épaisseurs des nanostructures créées dans ces deux géométries.

La figure 7.28 représente la courbe de réflectivité de rayons x réalisée pendant une durée de 3 heures sur un film de copolymères PS-b-PAA formé à l'interface air-eau à pH = 9 en présence d'ions Ag^+. Nous rappellons que cette monocouche est préalablement comprimée à une pression de surface de 0.5 mN/m puis irradiée par le faisceau de rayons x durant 550 min, lors des mesures de GIXD présentées précédemment. La courbe de SNR est tracée en $R(Q_Z)Q_Z^4$ en fonction de Q_Z, dans la représentation de Fresnel afin de s'affranchir du signal de la sous-phase qui lui décroît en Q_Z^{-4}. Nous remarquons que cette courbe est caractérisée par des franges d'interférences bien marquées. L'espacement ($\triangle Q_z$) entre les minima de ces dernières est toujours constant, ce qui nous permet de déduire qu'il y a une seule couche dont l'épaisseur e est calculée à partir de la relation suivante :

$$e = \frac{2\Pi}{\triangle Q_z}$$

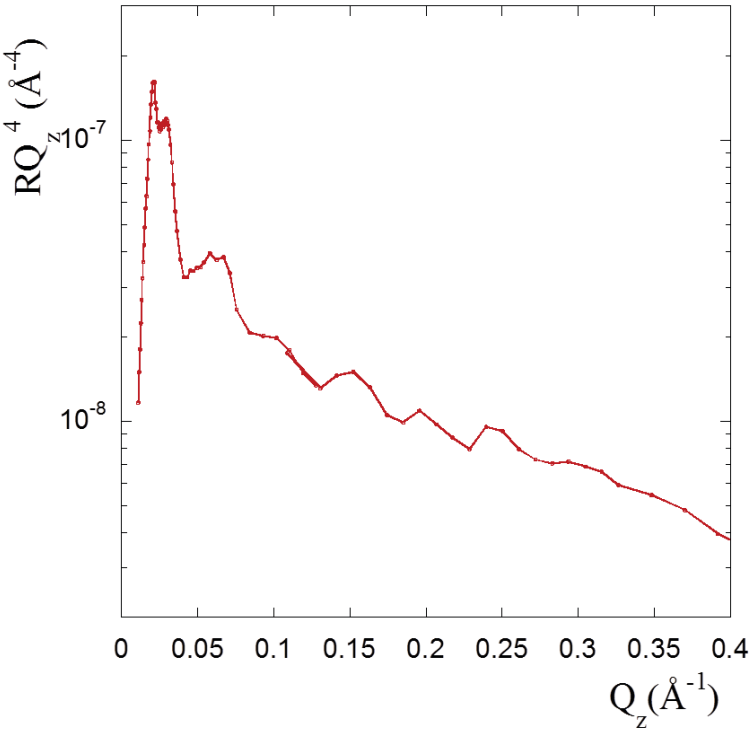


Figure 7.28: Mesure de réflectivité de rayons x sur une monocouche de copolymères PS-b-PAA formée à l'interface air-eau à pH = 9 en présence d'ions Ag^+, comprimée à $\prod = 0.5$ mN/m et irradiée préalablement sous faisceau de rayons x durant 550 min.

L'épaisseur obtenue est égale à environ 160 Å ($\triangle Q_z \sim 0.03$ Å^{-1}). Nous remarquons que cette valeur est environ cinq fois plus grande que l'épaisseur du film de copolymères mesurée par réflectivité de neutrons en présence d'ions argent avant illumination. Ce résultat montre que les nanostructures inorganiques créées ne proviennent pas que de la réduction des ions argent au sein du film de copolymères mais également de la réduction de ces derniers sous le film de copolymères.

Pour savoir si cette épaisseur de la couche métallique correspond à la réduction d'ions Ag^+ initialement présents dans le volume irradié, nous avons réalisé les calculs suivants :

Pour une concentration d'ions Ag^+ dans la sous-phase égale à 10^{-4} mol/L, le nombre d'ions Ag^+ disponibles sur une surface de 1 cm² (= 10^{16} Å²) et sur une épaisseur de 10 µm (= 10^5 Å) est égal à 6 10^{13}. Pour simplifier nos calculs, nous supposons que la couche inorganique de 160 Å est uniquement fomée d'atomes d'argent métalliques dont le paramètre de maille est d'environ 4 Å et dont le volume est donc égal à 64 Å^3 approximativement. Cette dernière valeur nous permet de déduire que pour une surface de 1 cm² de la couche d'argent formée, nous avons 2.5 10^{16} atomes d'argent réduits (= $\frac{160 \times 10^{16}}{64}$). Ce nombre montre qu'il y a environ 400 fois (= $\frac{2.5\,10^{16}}{6\,10^{13}}$) plus d'atomes d'argent réduits dans la couche métallique à l'interface air-liquide, que d'ions Ag^+ initialement disponibles dans le volume irradié.

Ces résultats indiquent que la couche inorganique à l'interface air-liquide n'est pas uniquement formée d'ions argent initialement présents dans le volume irradié. Cela peut s'expliquer par une migration vers l'interface puis la réduction d'ions argent provenant de tout le volume de la sous-phase. Il semble donc que la couche inorganique de 160 Å présente à l'interface soit essentiellement due à la formation de colloïdes en volume qui migrent vers la surface.

7.2.4 Réflectivité des neutrons après réduction d'ions argent par photochimie

Après avoir déterminé la structure des copolymères perpendiculaire au plan de la monocouche en présence d'ions argent, nous avons souhaité déterminer si cette dernière varie ou non après l'étape de réduction des ions métalliques. Pour ce faire, nous avons effectué des mesures de réflectivité de neutrons (SNR) *in situ* à l'interface air-eau aux mêmes pressions de surface (0.8 mN/m, 5.5 mN/m et 10 mN/m) que celles étudiées précédemment (7.1.2). Le montage expérimental ne permettant pas l'irradiation par des rayons x, la réduction des ions argent est réalisée par photochimie. Le protocole d'illumination est similaire à celui utilisé pour l'établissement des isothermes lors de l'étude thermodynamique : la monocouche est d'abord comprimée dans le noir jusqu'à la pression souhaitée puis elle est illuminée par une lampe de lumière blanche pendant une durée d'environ 16 heures. Ces expériences de SNR ont donc nécessité des durées d'acquisition longues ainsi que le dépôt de trois monocouches différentes de copolymères.
Lors de ces expériences, nous avons remarqué que la lame de Wilhelmy, de couleur blanche au départ, devient toujours grise après les 16 heures d'illumination, ce qui montre que des colloïdes d'argent ont été formés et qu'ils ont été en partie absorbés par cette dernière. Toutefois, nous ne pouvons pas certifier si ces derniers proviennent du volume ou de l'interface puisque la lame est immergée de 1 à 2 mm dans la sous-phase.

A l'instar des mesures de SNR présentées jusqu'à présent, nous avons réalisé des mesures de SNR dans deux contrastes de sous-phases différents pour sonder la conformation des chaînes PAA et PS à l'interface air-eau : 100 % de D_2O ($N_B = 6.37\ 10^{-6}$ Å^{-2}) et 67 %/33 % H_2O/D_2O

($N_B = 1.7\ 10^{-6}$ Å^{-2}).

Les densités de longueur de diffusion des espèces potentiellement formées avec l'argent sont intermédiaires entre ces deux contrastes : $N_B = 3.47\ 10^{-6}$ Å^{-2} pour Ag et $N_B = 3.28\ 10^{-6}$ Å^{-2} pour Ag_2O, en postulant que les espèces formées avec l'argent par photochimie sont les mêmes que par radiolyse.

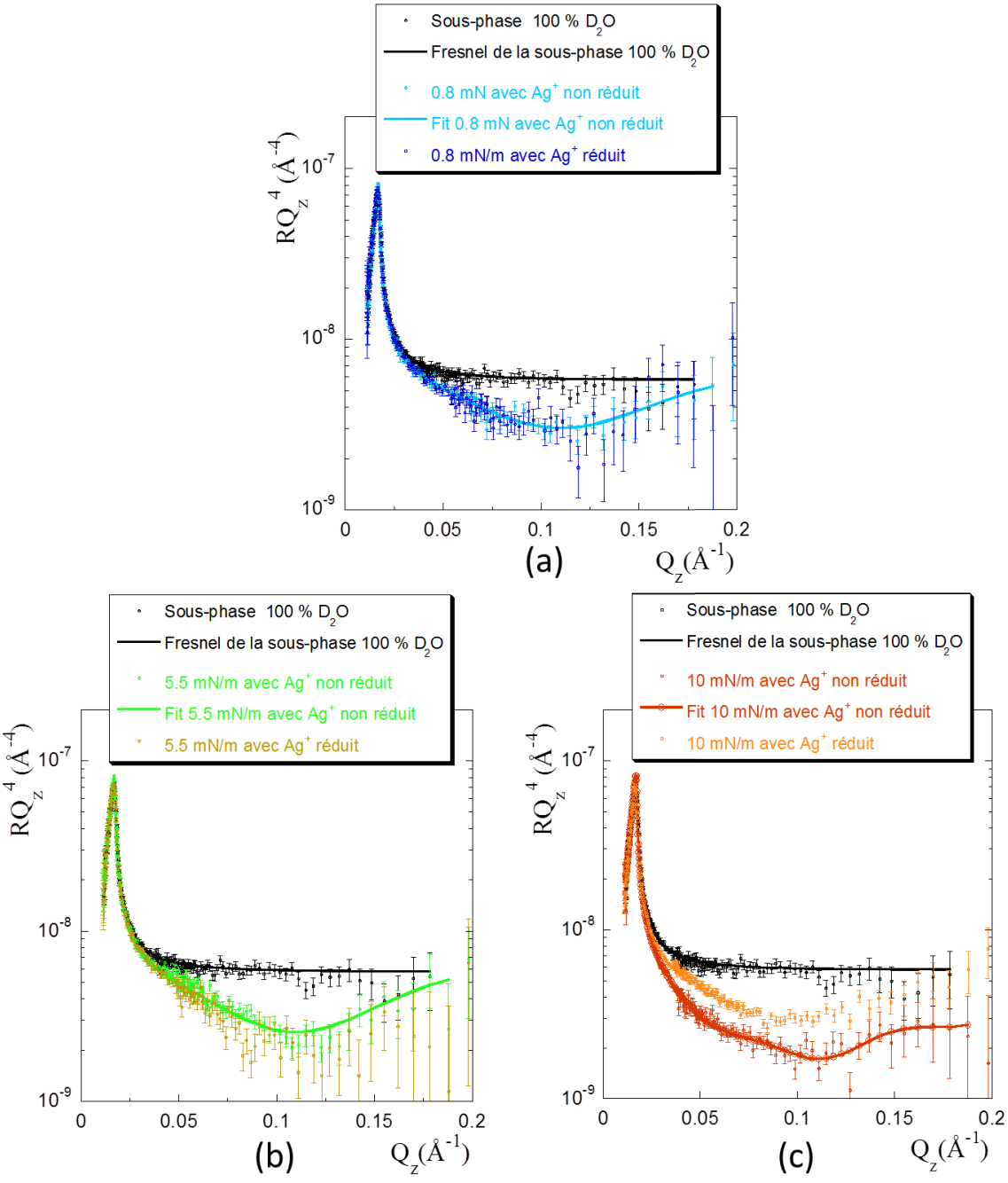


Figure 7.29: Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) de trois monocouches de copolymères formées à l'interface d'une sous-phase aqueuse à pH = 9 en présence d'ions Ag^+, composée de 100 % D_2O. Chacune de ces monocouches est comprimée jusqu'à une pression donnée puis illuminée pendant 16 heures pour réduire les ions argent. (a) $\prod$ = 0.8 mN/m, (b) $\prod$ = 5.5 mN/m et (c) $\prod$ = 10 mN/m.

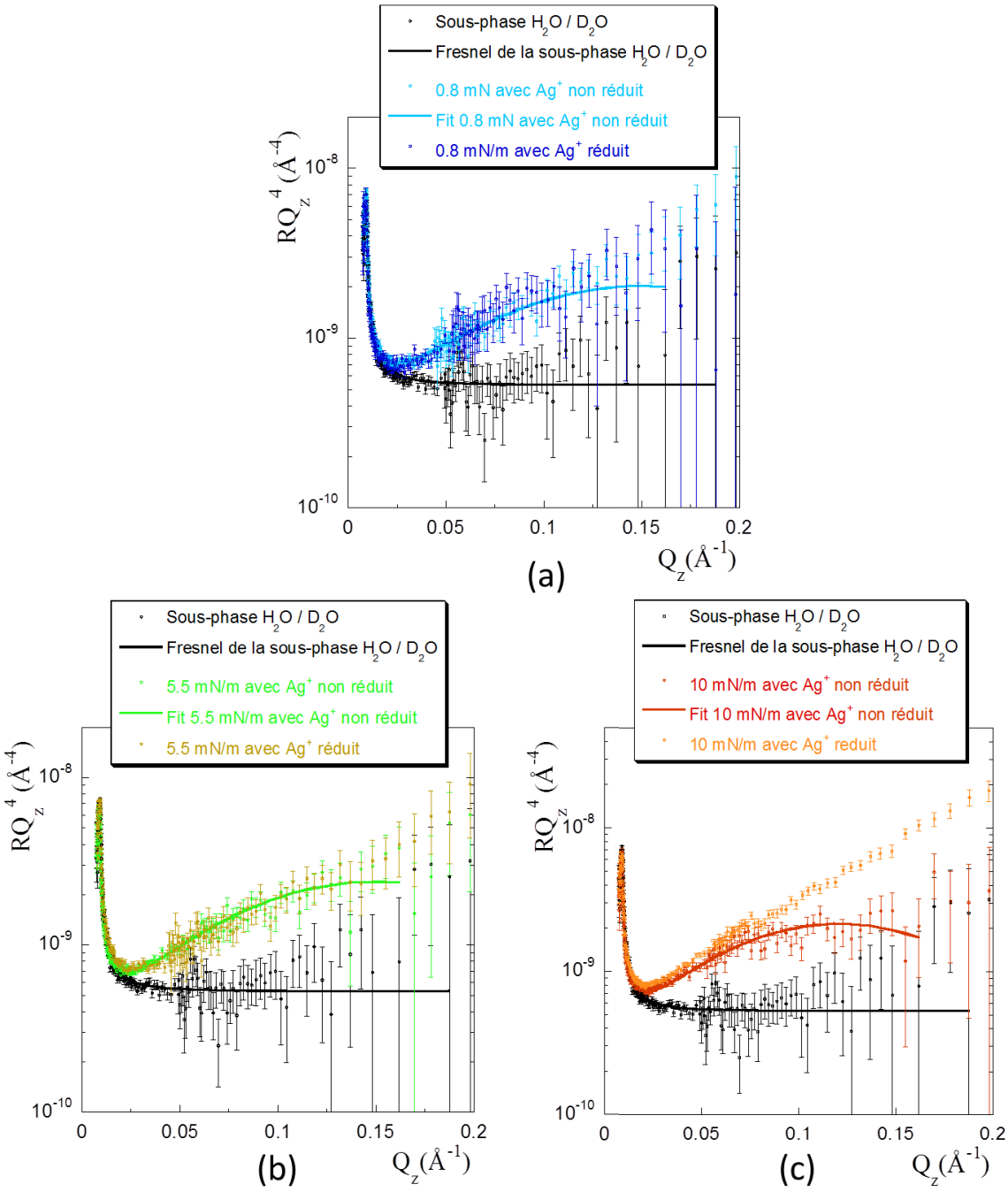


Figure 7.30: Mesures de réflectivité de neutrons (SNR) de trois monocouches de copolymères formées à l'interface d'une sous-phase aqueuse à pH = 9 en présence d'ions Ag^+, composée d'un mélange 67 %/33 % H_2O/D_2O. Chacune de ces monocouches est comprimée jusqu'à une pression donnée puis illuminée pendant 16 heures pour réduire les ions argent. (a) $\prod$ = 0.8 mN/m, (b) $\prod$ = 5.5 mN/m et (c) $\prod$ = 10 mN/m

Les figures 7.29 et 7.30 représentent les courbes de réflectivité de neutrons (SNR) de la monocouche de copolymères formée à l'interface air-eau sur une sous-phase aqueuse à pH = 9 en présence d'ions Ag^+, pour chaque pression étudiée, **avant et après l'illumination de la couche**, et pour les deux contrastes. Les courbes sont comparées à la courbe de Fresnel correspondant à la mesure da la sous-phase en présence d'argent avant dépôt de la monocouche.

Pour les deux pressions étudiées les plus basses de 0.8 mN/m et de 5.5 mN/m, nous constatons

que toutes les courbes de SNR obtenues avant et après la réduction des ions argent sont identiques dans les barres d'erreur pour les deux contrastes. Cette similitude des courbes de SNR obtenues à la pression de surface de 0.8 mN/m et de 5.5 mN/m avant et après la réduction des ions argent indique que la conformation perpendiculaire à la surface des chaînes PAA et PS n'a pas été influencée par la formation des nanostructures métalliques au voisinage de la monocouche à l'interface air-eau. Ainsi, nous n'avons pas cherché à ajuster les courbes de SNR obtenues après la réduction des ions argent par un modèle autre que celui proposé avant la réduction. Pour mémoire, ce modèle consiste en la formation d'une couche fine de PS (21 Å) et de PAA (29 Å) qui se densifie lorsque la pression superficielle est augmentée de 0.8 mN/m à 5.5 mN/m. Ces résultats signifient que les chaînes PAA et PS restent effondrées à l'interface air-eau même après la réduction d'ions argent.

Cette absence de signature structurale après réduction pourrait suggérer que la photochimie a induit la réduction des ions argent uniquement dans le volume, et donc mené à la formation de colloïdes métalliques dispersés dans la sous-phase. Cependant, cette hypothèse ne peut pas être valable car elle ne peut pas expliquer le décalage important en aire des isothermes du film de copolymères après la réduction des ions argent par photochimie. Nous supposons donc que des nanostructures inorganiques sont adsorbées sous l'interface. Elles ne peuvent en effet pas être adsorbées au sein de la couche puisque la conformation des chaînes n'est pas affectée. Cette adsorption semble par ailleurs logique puisque la couche effondrée doit présenter des domaines hydrophobes accessibles et que les colloïdes d'argent sont hydrophobes. Puisque les densités de longueur de diffusion de l'argent Ag ou de l'oxyde d'argent Ag_2O sont significativement différentes de celles des sous-phases, il apparaît que la densité de la couche de colloïdes adsorbés doit être extrêmement faible, soit sous forme d'agrégats isolés, soit sous forme d'agrégats lâches extrêmement solvatés (voir figure 7.31).



Figure 7.31: Représentation schématique de l'organisation perpendiculaire au plan de l'interface des nanostructures inorganiques formées après la photo-réduction d'ions argent présents dans la sous-phase à pH = 9. (a) Agrégats isolés et (b) agrégats lâches solvatés près de l'interface.

Lorsque la pression est de 10 mN/m, les courbes de réflectivité de neutrons obtenues dans les deux contrastes après la réduction des ions argent diffèrent significativement de celles obtenues avant réduction (voir figures 7.29c et 7.30c). En effet, la réflectivité augmente dans les deux contrastes. En conséquence, ces courbes ne peuvent pas être ajustées par le modèle à deux couches établi avant la réduction des ions argent. Or, dans le cas présent, l'ajustement des courbes de SNR

après la réduction des ions argent est difficile car on ne connait pas la composition chimique exacte du système et qu'il y a toujours a minima deux espèces présentes non éteintes par le solvant (nanoparticules d'argent/ oxyde d'argent et PS en contraste «PAA» et nanoparticules d'argent/oxyde d'argent et PAA en contraste «PS»).
Par crainte d'une surinterprétation, nous avons choisi de ne pas établir de modèle du système à la pression de surface de 10 mN/m en présence d'ions argent réduits. Toutefois, nous remarquons que ces courbes ne sont pas caractérisées par des franges d'interférences. Cela montre que les nanostructures métalliques, supposées être adsorbées sous l'interface, ne forment pas une couche d'épaisseur bien définie mais certainement une couche très rugueuse. Ce résultat est l'inverse de ce que nous avons obtenu pour la réduction des ions argent par radiolyse via les rayons x. En effet, les mesures de réflectivité de rayons x montrent la formation de nanostructures inorganiques avec une épaisseur assez homogène de l'ordre de 160 Å. Ceci met en évidence que le processus de réduction photochimique des ions argent dans la sous-phase en présence d'une couche de copolymères à l'interface air-eau est différent du processus de réduction par voie radiolytique *via* les rayons x. Dans le cas de la photochimie, notons que l'illumination se fait en effet sur tout le volume de la sous-phase

Il est enfin intéressant de noter que la signature structurale de la couche de nanostructures formées n'apparaît expérimentalement en SNR qu'à haute pression de surface, c'est-à-dire dans un régime pour lequel la monocouche présente des hétérogénéités et donc une surface spécifique beaucoup plus importante. Ceci permet l'adsorption d'une quantité beaucoup plus importante de colloïdes inorganiques.

7.2.5 Discussion

Le système de moule organique que nous avons choisi s'est finalement révélé peu heureux pour la métallisation des ions argent. En effet, les mesures couplées de thermodynamique et de SNR en présence de ces ions avant illumination indiquent qu'ils induisent l'effondrement des chaînes PAA à l'interface air-eau, bien que les chaînes de copolymères soient déposées sur une sous-phase à pH = 9, ce qui rend alors le film de copolymères partiellement hydrophobe. Cela signifie que la réduction des ions argent par l'irradiation d'un faisceau de rayons x ou par de la lumière blanche ne s'effectue pas au sein d'une monocouche de copolymères solvatée mais sous une monocouche collapsée.

Nous avons cependant pu mettre en évidence des différences entre les processus de radiolyse ou de photochimie liées à la profondeur de pénétration des photons dans la sous-phase aqueuse en fonction de leur énergie et d'obtenir des indications sur le processus de formation des nanoparticules dans le cas de la radiolyse. Nous avons montré par les mesures de GISAXS et de GIXD que les nanostructures inorganiques créées sont des colloïdes sphériques dont le rayon est de l'ordre de 30 Å et composés d'argent pur (Ag) et d'oxyde d'argent (Ag_2O). Avec le temps d'irradiation, l'argent métal se transforme progressivement en oxyde d'argent, soit dans une structure homogène, soit dans une structure cœur/coquille. Nous avons également formé d'autres espèces que nous n'avons pas pu identifier. Ces espèces ne pouvant pas être associées à une espèce contenant de l'argent, hormis peut-être du Ag_xS, il est possible qu'elles proviennent d'une impureté présente dans la sous-phase.

Les mesures de réflectivité de rayons x montrent la présence de franges d'interférences bien marquées indiquant la formation à l'interface air-eau d'une couche inorganique épaisse (160 Å) bien définie quand l'irradiation est faite avec un angle d'incidence important, alors que la photochimie ne permet pas d'obtenir des nanostructures de taille finie. Or, dans les deux cas, la réduction des ions métalliques se fait à la fois au voisinage de la sous-phase mais aussi essentiellement dans le volume de la sous-phase. Outre de possibles différences liées à la nature même du processus de réduction (radiolyse *versus* photochimie), la grande différence entre les deux types d'expériences a trait à la profondeur de pénétration des photons dans la sous-phase aqueuse. Dans le cas des rayons x, cette profondeur est limitée à une dizaine de microns du fait de l'absorption par l'eau. La réduction se fait donc dans un volume limité contenant nominalement peu d'ions Ag^+. La formation de la couche de nanoparticules sous la surface serait donc contrôlée cinétiquement par les processus respectifs de diffusion des nanoparticules formées dans ces 10 microns vers la surface hydrophobe et de diffusion des ions Ag^+ de tout le volume vers cette couche de 10 microns. Au contraire, dans le cas de la lumière blanche, la réduction se faisant dans tout le volume puisque la phase aqueuse est transparente à la lumière dans le visible, ce sont probablement des agrégats de nanoparticules qui migrent vers la surface hydrophobe et ne permettent pas d'obtenir une couche bien définie sous l'interface.

Ces différents résultats nous montrent que le processus même de réduction (radiolyse *via* les

rayons x ou photochimie *via* l'illumination) n'est pas le seul paramètre modulant la couche formée puisque la profondeur de pénétration du rayonnement joue un rôle très important. Cette profondeur de pénétration peut être fixée dans le cas des rayons x par la portée de l'onde évanescente en-dessous de l'angle critique ou par l'absorption par la phase aqueuse au-dessus de l'angle critique.

Enfin, les mesures d'AFM après celles de GISAXS ont montré que les nanoparticules d'argent formées décorent la surface selon une structure bicontinue rappelant fortement la structure que forme le moule organique dans le plan lorsque les chaînes PAA ne sont pas effondrées, même si les tailles caractéristiques sont différentes. Il est donc probable que la formation de ce type de nanostructures de surface qui est liée aux mécanismes d'autorganisation des copolymères lors du dépôt, apparaisse même en présence des ions argent.

Ainsi, bien que le moule ne nous ait pas permis d'organiser les nanoparticules au sein même de la monocouche, du fait de l'effondrement des blocs PAA induits par la présence d'ions Ag^+, il nous a permis de former et d'organiser les agrégats de nanoparticules inorganiques dans le plan de la monocouche.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de ce travail était d'obtenir des nanostructures métalliques de taille et de morphologie contrôlées par réduction d'ions argent au voisinage d'un moule organique formé par une monocouche de Langmuir de copolymères diblocs PS-b-PAA. Avant l'étape de métallisation, nous avons caractérisé précisément la structure du moule organique, étape indispensable afin d'obtenir une description claire des morphologies adoptées par les copolymères à l'interface air-eau. Pour ce faire, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation et une large gamme de conditions physicochimiques (pH, force ionique et température). Cette étude nous a permis de remettre en question l'interprétation usuelle des isothermes de compression des copolymères PS-b-PAA en fonction du pH et de mettre en évidence le rôle majeur joué par le solvant de dépôt dans l'auto-assemblage de ces derniers à la surface de l'eau.
Nous avons montré d'une part, que les copolymères s'auto-assemblent lors du dépôt et forment dès les faibles pressions des nanostructures de surface avec une taille caractéristique bien déterminée qui dépend du pH et de la force ionique. D'autre part, nous avons mis en évidence que le plateau à pression non nulle caractéristique de l'isotherme de compression à faible pH n'est pas une transition du premier ordre entre le régime champignon où les chaînes PAA sont collapsées à l'interface et le régime brosse où elles sont étirées dans la sous-phase.
Pour expliquer ces résultats nous avons proposé un modèle dans lequel le solvant de dépôt joue un rôle crucial car une partie de ce solvant reste présente au sein des nanostructures de copolymères après que celles-ci se soient formées lors du dépôt. Dans le cas non chargé ($pH < pKa_{PAA}$), le pseudo-plateau de l'isotherme s'interprète alors par l'expulsion réversible du solvant de l'interface vers la sous-phase, ce qui rend le système fortement compressible et induit une réorganisation des nanostructures à la surface. Dans le cas chargé ($pH > pKa_{PAA}$), l'absence de pseudo-plateau montre qu'il y a eu une diminution de la compressibilité de la monocouche induite par la présence de fortes répulsions électrostatiques entre les chaînes hydrophiles chargées et solvatées, empêchant la réorganisation des nanostructures formées à la surface de l'eau. Le système ne pouvant se réorganiser dans le plan, une partie de ces nanostructures plongent alors avec le solvant de l'interface vers le volume lorsque l'aire par molécule est réduite.

Dans la seconde partie de ce manuscrit, nous avons étudié le comportement des films de copolymères PS-b-PAA en présence d'ions Ag^+ dans la sous-phase avant et après réduction. Nous avons montré que lorsque les blocs PAA sont chargés (à pH élevé), la conformation des chaînes perpendiculairement au plan de l'interface du système est très différente en présence ou non d'ions argent. En effet, en présence de ces derniers, les chaînes PAA ne sont plus solvatées dans le volume mais collapsées à l'interface. Ce résultat est surprenant et spécifique aux ions Ag^+ car nous n'avons pas observé le même comportement en utilisant d'autres cations monovalents (K^+ et Na^+). Ce résultat inattendu a changé partiellement le principe de ce que nous voulions faire en choisissant le PS-b-PAA comme moule, puisque nous n'avons finalement pas pu réaliser

l'étape de métallisation par réduction des ions Ag^+ au sein de la monocouche mais sous l'interface. Nous avons cependant obtenu une structure métallique originale par radiolyse puisque nous avons réussi à obtenir des agrégats de colloïdes d'argent organisés en 2D selon une structure de type «bicontinue», similaire à celle du moule organique, avec une taille caractéristique marquée. Ces colloïdes obtenus par voie radiolytique ont un rayon d'environ 40 Å et sont constitués d'argent pur et d'oxyde d'argent, l'argent se transformant progressivement en oxyde d'argent avec le temps. L'épaisseur de cette couche peut être modulée par l'angle d'incidence du rayonnement, par la portée de l'onde évanescente sous l'angle critique et par la profondeur de pénétration des photons au-dessus de l'angle critique, ainsi que par la durée d'irradiation. Par contre, la réduction par photochimie, réalisée *via* l'illumination par de la lumière blanche a donné des résultats moins probants puisque nous n'avons pas pu mettre en évidence qu'il existe une couche homogène et dense de colloïdes adsorbés. Ceci résulte probablement de l'irradiation de l'ensemble de la sous-phase qui mène à la formation de nanoparticules hydrophobes sur tout le volume, qui migrent à l'interface sous forme d'agrégats très solvatés pour former une couche très hétérogène sous la surface et de densité extrêmement faible.

Au final, il existe un certain nombre d'études que nous n'avons pas pu réaliser par manque de temps au cours de ce travail et qui amène quelques perspectives.
Premièrement, il pourrait être intéressant de se servir des nanodomaines de surface contenant le solvant de dépôt comme nanoréacteur pour former des nanostructures métalliques 2D de taille parfaitement contrôlée et modulable. Nous avons en effet montré que la taille des nanodomaines peut être finement contrôlée par plusieurs paramètres indépendamment les uns des autres (pH, force ionique et température), ce qui donne un fort potentiel au système. L'idée serait d'introduire les ions Ag^+ non pas dans la sous-phase mais par un second dépôt sur la monocouche de copolymères préalablement formée. Les ions argent seraient solubilisés dans un premier temps directement dans un solvant miscible avec le DMF et non miscible avec l'eau, comme le toluène, puis quelques gouttes de cette solution d'argent ainsi obtenue seraient déposées sur le film. La taille des nanostructures pourrait alors être fixée par la compression, puis, après un temps d'attente de quelques minutes permettant l'établissement de l'équilibre et la diffusion des ions argent au sein du film de copolymères, les ions pourraient être réduits par radiolyse ou par photochimie. Deuxièmement, il serait intéressant de refaire l'étape de métallisation avec un autre cation métallique, par exemple avec des sels d'or ou de platine. Cette étude permettrait peut-être de mieux comprendre l'effet spécifique observé avec les ions argent menant à l'effondrement de la monocouche et surtout de déterminer s'il est possible de décorer les branches PAA lorsqu'elles sont solvatées à pH élevé.
Enfin, il serait intéressant d'essayer de contrôler l'épaisseur de la couche inorganique formée par radiolyse en jouant sur des paramètres tels que le temps d'irradiation, la puissance du faisceau ou la profondeur de pénétration des rayons x. Dans ce dernier cas, il est possible d'envisager de moduler cette profondeur de pénétration par l'angle d'incidence mais aussi par l'introduction d'absorbants de neutrons dans la sous-phase aqueuse lorsque l'incidence n'est plus rasante.

Bibliographie

[1] H Hori, T Teranishi, M Taki, S Yamada, M Miyake, and Y Yamamoto. Magnetic properties of nano-particles of au, pd and pd/ni alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 226â230, Part 2(0) :1910 – 1911, 2001. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2000).

[2] Cecilia Noguez. Surface plasmons on metal nanoparticles : The influence of shape and physical environment. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(10) :3806–3819, 2007.

[3] Chengmin Shen, Chao Hui, Tianzhong Yang, Congwen Xiao, Jifa Tian, Lihong Bao, Shutang Chen, Hao Ding, and Hongjun Gao. Monodisperse noble-metal nanoparticles and their surface enhanced raman scattering properties. *Chemistry of Materials*, 20 :6939–6944, 2008.

[4] M. Mizuno and Eugene H. Kim. Electronic properties of a metallic nanoparticle coupled to a graphene nanoribbon : A single-electron field effect transistor. *Applied Physics Letters*, 94(8) :082108–082108–3, Feb 2009.

[5] Wanzhong Zhang, Xueliang Qiao, and Jianguo Chen. Synthesis of silver nanoparticles : Effects of concerned parameters in water/oil microemulsion. *Materials Science and Engineering : B*, 142(1) :1 – 15, 2007.

[6] Brian L. Cushing, Vladimir L. Kolesnichenko, and Charles J. O'Connor. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical Reviews*, 104(9) :3893–3946, 2004. PMID : 15352782.

[7] S. Sakka. *Handbook of sol-gel science and technology. 1. Sol-gel processing.* Handbook of Sol-gel Science and Technology : Processing, Characterization, and Applications. Kluwer Academic Publishers, 2005.

[8] F.Einar Kruis, Heinz Fissan, and Aaron Peled. Synthesis of nanoparticles in the gas phase for electronic, optical and magnetic applicationsâa review. *Journal of Aerosol Science*, 29(5â6) :511 – 535, 1998.

[9] J. Belloni, T. Douki, and M. Mostafavi. *Radiation chemistry.* L'Actualité Chimique Livres. EDP Sciences, 2012.

[10] V. G. Pol, H. Grisaru, and A. Gedanken. Coating noble metal nanocrystals (ag, au, pd, and pt) on polystyrene spheres via ultrasound irradiation. *Langmuir*, 21(8) :3635–3640, 2005.

[11] Dennis M. Vriezema, Marta Comellas Aragons, Johannes A. A. W. Elemans, Jeroen J. L. M. Cornelissen, Alan E. Rowan, and Roeland J. M. Nolte. Self-assembled nanoreactors. *Chemical Reviews*, 105(4) :1445–1490, 2005.

[12] Marianne Impéror-Clerc. Thermotropic cubic mesophases. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 9(6) :370 – 376, 2005.

[13] Geetarani Surendran, Gabriela Apostolescu, Myriam Tokumoto, Eric Prouzet, Laurence Ramos, Patricia Beaunier, Patricia J. Kooyman, Arnaud Etcheberry, and Hynd Remita. From self-assembly of platinum nanoparticles to nanostructured materials. *Small*, 1(10) :964–967, 2005.

[14] Tsuyoshi Kijima, Takumi Yoshimura, Masafumi Uota, Takayuki Ikeda, Daisuke Fujikawa, Shinji Mouri, and Shinji Uoyama. Noble-metal nanotubes (pt, pd, ag) from lyotropic mixed-surfactant liquid-crystal templates. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(2) :228–232, 2004.

[15] J. Attia, S. Rémita, S. Jonic, E. Lacaze, M.-C. Fauré, E. Larquet, and M. Goldmann. Radiation-induced synthesis and cryo-tem characterization of silver nanoshells on linoleate spherical micelles. *Langmuir*, 23(19) :9523–9526, 2007.

[16] S. Remita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, and M. Goldmann. Radiation induced synthesis of silver nanoshells formed onto organic micelles. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 34(1-3) :231–233, 2005.

[17] François Muller, Philippe Fontaine, Samy Remita, Marie-Claude Fauré, Emmanuelle Lacaze, and Michel Goldmann. Synthesis of nanostructured metal-organic films : Surface x-ray radiolysis of silver ions using a langmuir monolayer as a template. *Langmuir*, 20(12) :4791–4794, 2004. PMID : 15984230.

[18] Rana Farha. Nanostructures organo-métalliques : croissance par photochimie de couches inorganiques sous films de langmuir. *Unversité Pierre et Marie Curie (UPMC)*, 2007.

[19] Lifeng Zhang and Adi Eisenberg. Multiple morphologies and characteristics of "crew-cut" micelle-like aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) diblock copolymers in aqueous solutions. *Journal of the American Chemical Society*, 118(13) :3168–3181, 1996.

[20] Yisong Yu, Lifeng Zhang, and Adi Eisenberg. Morphogenic effect of solvent on crew-cut aggregates of apmphiphilic diblock copolymers. *Macromolecules*, 31(4) :1144–1154, 1998.

[21] O. Theodoly, A. Checco, and P. Muller. Charged diblock copolymers at interfaces : Micelle dissociation upon compression. *Epl*, 90(2), 2010. Times Cited : 0.

[22] H. D. Bijsterbosch, M. A. Cohen Stuart, and G. J. Fleer. Effect of block and graft copolymers on the stability of colloidal silica. *J Colloid Interface Sci*, 210(1) :37–42, 1999. Bijsterbosch Cohen Stuart MA Fleer Journal article Journal of colloid and interface science J Colloid Interface Sci. 1999 Feb 1 ;210(1) :37-42.

[23] N. B. Vargaftik, B. N. Volkov, and L. D. Voljak. International tables of the surface-tension

of water. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 12(3) :817–820, 1983. Rn326 Times Cited :138 Cited References Count :25.

[24] C. M. Knobler. Recent developments in the study of monolayers at the air-water-interface. *Advances in Chemical Physics*, 77 :397–449, 1990. Times Cited : 184.

[25] H. E. Ries and W. A. Kimball. Monolayer structure as revealed by electron microscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 59(1) :94–95, 1955. Times Cited : 51.

[26] A. Pockels. The measurement of surface tension with the balance. *Science (New York, N.Y.)*, 64(1656) :304–304, 1926. Times Cited : 2.

[27] S. Stallbergstenhagen and E. Stenhagen. A recording surface balance of the horizontal type. *Nature*, 159(4050) :814–815, 1947. Times Cited : 12.

[28] V. M. Kaganer, I. R. Peterson, R. M. Kenn, M. C. Shih, M. Durbin, and P. Dutta. Tilted phases of fatty-acid monolayers. *Journal of Chemical Physics*, 102(23) :9412–9422, 1995. Times Cited : 124.

[29] K. Kjaer, J. Alsnielsen, C. A. Helm, L. A. Laxhuber, and H. Mohwald. Ordering in lipid monolayers studied by synchrotron x-ray-diffraction and fluorescence microscopy. *Physical Review Letters*, 58(21) :2224–2227, 1987. Times Cited : 347.

[30] P. Dutta, J. B. Peng, B. Lin, J. B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos, and S. Ehrlich. X-ray-diffraction studies of organic monolayers on the surface of water. *Physical Review Letters*, 58(21) :2228–2231, 1987. Times Cited : 225.

[31] S. Henon and J. Meunier. Microscope at the brewster-angle - direct observation of 1st-order phase-transitions in monolayers. *Review of Scientific Instruments*, 62(4) :936–939, 1991. Times Cited : 653.

[32] D. Honig and D. Mobius. Direct visualization of monolayers at the air-water-interface by brewster-angle microscopy. *Journal of Physical Chemistry*, 95(12) :4590–4592, 1991. Times Cited : 673.

[33] V. M. Kaganer, H. Mohwald, and P. Dutta. Structure and phase transitions in langmuir monolayers. *Reviews of Modern Physics*, 71(3) :779–819, 1999. 191YU Times Cited :772 Cited References Count :245.

[34] I. R. Peterson and R. M. Kenn. Equivalence between 2-dimensional and 3-dimensional phases of aliphatic chain derivatives. *Langmuir*, 10(12) :4645–4650, 1994. Times Cited : 39.

[35] M. K. Durbin, A. Malik, A. G. Richter, R. Ghaskadvi, T. Gog, and P. Dutta. Transitions to a new chiral phase in a langmuir monolayer. *Journal of Chemical Physics*, 106(19) :8216–8220, 1997. Times Cited : 33.

[36] M. Goldmann, P. Nassoy, F. Rondelez, A. Renault, S. M. Shin, and S. A. Rice. Inplane x-ray-diffraction from monolayers of perfluorinated fatty-acids - evidence for azimuthal ordering in the condensed-phase. *Journal De Physique Ii*, 4(5) :773–785, 1994. Times Cited : 17.

[37] J.F. Baret, H. Hasmonay, J.L. Firpo, J.J. Dupin, and M. Dupeyrat. The different types of isotherm exhibited by insoluble fatty acid monolayers. a theoretical interpretation of phase transitions in the condensed state. *Chemistry and Physics of Lipids*, 30(2â3) :177 – 187, 1982.

[38] Anibal A. Acero, Mengyang Li, Binhua Lin, Stuart A. Rice, Michel Goldmann, Issam Ben Azouz, Anne Goudot, and Francis Rondelez. Molecular packing in water supported monolayers of f(cf2)11cooh and f(cf2)10ch2cooh. *The Journal of Chemical Physics*, 99(9) :7214–7220, 1993.

[39] S. Biggs and B. Vincent. Poly(styrene-b-2-vinylpyridine-1-oxide) diblock copolymers .3. microemulsions in water propan-2-ol toluene mixtures. *Colloid and Polymer Science*, 270(6) :563–573, 1992. Times Cited : 6.

[40] M. C. Barker and B. Vincent. The preparation and characterization of polystyrene-poly(ethylene oxide) ab-block copolymers. *Colloids and Surfaces*, 8(3) :289–296, 1984. Times Cited : 16.

[41] A.W.M. de Laat and W.P.T. Derks. Colloidal stabilization of batio3 with poly(vinyl alcohol) in water. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 71(2) :147 – 153, 1993.

[42] Paul J. Flory. *Principles of polymer chemistry.* The George Fisher Baker non-resident lectureship in chemistry at Cornell University. Cornell University Press, Ithaca„ 1953. 53013473 illus. 25 cm. Polymer chemistry.

[43] S. Alexander. Polymer adsorption on small spheres - scaling approach. *Journal De Physique*, 38(8) :977–981, 1977. Ds743 Times Cited :364 Cited References Count :7.

[44] P. G. de Gennes. Conformations of polymers attached to an interface. *Macromolecules*, 13(5) :1069–1075, 1980.

[45] R. M. Fuoss, A. Katchalsky, and S. Lifson. The potential of an infinite rod-like molecule and the distribution of the counter ions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 37(9) :579–589, 1951. Xz934 Times Cited :565 Cited References Count :6.

[46] G. S. Manning. Limiting laws and counterion condensation in polyelectrolyte solutions .3. an analysis based on mayer ionic solution theory. *Journal of Chemical Physics*, 51(8) :3249–&, 1969. Times Cited : 275.

[47] Fumio Oosawa. *Polyelectrolytes.* M. Dekker, New York„ 1971. 70134786 illus. 24 cm. Includes bibliographical references.

[48] Benjamin Chu and Peter J. W. Debye. *Molecular forces ; based on the Baker lectures of Peter J. W. Debye.* Interscience Publishers, New York„ 1967. 66022880 illus., port. 24 cm. Includes bibliographies.

[49] J. L. Barrat and J. F. Joanny. Persistence length of polyelectrolyte chains. *Europhysics Letters*, 24(5) :333–338, 1993. Mj397 Times Cited :159 Cited References Count :19.

[50] R. R. Netz and H. Orland. Variational theory for a single polyelectrolyte chain. *European Physical Journal B*, 8(1) :81–98, 1999. 179NB Times Cited :58 Cited References Count :35.

[51] A. V. Dobrynin, R. H. Colby, and M. Rubinstein. Scaling theory of polyelectrolyte solutions. *Macromolecules*, 28(6) :1859–1871, 1995. Qm827 Times Cited :413 Cited References Count :73.

[52] Pierre Gilles de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1979. 78021314 Pierre-Gilles de Gennes. ill. ; 24 cm. Includes bibliographical references and indexes.

[53] P. Pincus. Colloid stabilization with grafted polyelectrolytes. *Macromolecules*, 24(10) :2912–2919, 1991. Times Cited : 606.

[54] Neil S Cameron, Muriel K Corbierre, and Adi Eisenberg. 1998 e.w.r. steacie award lecture asymmetric amphiphilic block copolymers in solution : a morphological wonderland. *Canadian Journal of Chemistry*, 77(8) :1311–1326, 1999.

[55] Lifeng Zhang and Adi Eisenberg. Multiple morphologies of "crew-cut" aggregates of polystyrene-b-poly(acrylic acid) block copolymers. *Science*, 268(5218) :1728–1731, 1995.

[56] E. P. K. Currie, A. B. Sieval, G. J. Fleer, and M. A. C. Stuart. Polyacrylic acid brushes : Surface pressure and salt-induced swelling. *Langmuir*, 16(22) :8324–8333, 2000. 368CT Times Cited :103 Cited References Count :31.

[57] E. P. K. Currie, F. A. M. Leermakers, M. A. C. Stuart, and G. J. Fleer. Grafted adsorbing polymers : Scaling behavior and phase transitions. *Macromolecules*, 32(2) :487–498, 1999. Times Cited : 49.

[58] H. D. Bijsterbosch, V. O. de Haan, A. W. de Graaf, M. Mellema, F. A. M. Leermakers, M. A. Cohen Stuart, and A. A. van Well. Tethered adsorbing chains : Neutron reflectivity and surface pressure of spread diblock copolymer monolayers. *Langmuir*, 11(11) :4467–4473, 1995.

[59] Xiaolu Wang, Xiaoyan Ma, and Duyang Zang. Aggregation behavior of polystyrene-b-poly(acrylic acid) at the air-water interface. *Soft Matter*, 9(2) :443–453, 2013. Times Cited : 2.

[60] J. K. Cox, K. Yu, B. Constantine, A. Eisenberg, and R. B. Lennox. Polystyrene-poly(ethylene oxide) diblock copolymers form well-defined surface aggregates at the air/water interface. *Langmuir*, 15(22) :7714–7718, 1999. Times Cited : 114.

[61] R. B. Cheyne and M. G. Moffitt. Novel two-dimensional "ring and chain" morphologies in langmuir-blodgett monolayers of ps-b-peo block copolymers : Effect of spreading solution concentration on self-assembly at the air-water interface. *Langmuir*, 21(12) :5453–5460, 2005. Times Cited : 54.

[62] Robert B. Cheyne and Matthew G. Moffitt. Self-assembly of polystyrene-block-poly(ethylene oxide) copolymers at the air-water interface : Is dewetting the genesis of surface aggregate formation ? *Langmuir*, 22(20) :8387–8396, 2006. Times Cited : 49.

[63] Robert B. Cheyne and Matthew G. Moffitt. Controllable organization of quantum dots into mesoscale wires and cables via interfacial block copolymer self-assembly. *Macromolecules*, 40(6) :2046–2057, 2007. Times Cited : 24.

[64] P. Muller, G. Sudre, and O. Theodoly. Wetting transition on hydrophobic surfaces covered by polyelectrolyte brushes. *Langmuir*, 24(17) :9541–9550, 2008. Times Cited : 15.

[65] Benoit Liberelle and Suzanne Giasson. Friction and normal interaction forces between irreversibly attached weakly charged polymer brushes. *Langmuir*, 24(4) :1550–1559, 2008. Times Cited : 41.

[66] S.E. Webber, P. Munk, Z. Tuzar, and North Atlantic Treaty Organization. Scientific Affairs Division. *Solvents and self-organization of polymers*. NATO ASI series : Applied sciences. Kluwer, 1996.

[67] J. Brandrup, E.H. Immergut, and E.A. Grulke. *Polymer Handbook*. A Wiley-Interscience Publication. Wiley, 1999.

[68] George N. Glavee, Kenneth J. Klabunde, Christopher M. Sorensen, and George C. Hadjapanayis. Borohydride reductions of metal ions. a new understanding of the chemistry leading to nanoscale particles of metals, borides, and metal borates. *Langmuir*, 8(3) :771–773, 1992.

[69] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, A. Henglein, and M. A. El-Sayed. Cubicâ colloidal platinum nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 8(6) :1161–1163, 1996.

[70] A. Henglein, B. G. Ershov, and M. Malow. Absorption spectrum and some chemical reactions of colloidal platinum in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(38) :14129–14136, 1995.

[71] Zhenmeng Peng, Hongjun You, Jianbo Wu, and Hong Yang. Electrochemical synthesis and catalytic property of sub-10 nm platinum cubic nanoboxes. *Nano Letters*, 10(4) :1492–1496, 2010. PMID : 20297767.

[72] K. Vinodgopal, Yuanhua He, Muthupandian Ashokkumar, and Franz Grieser. Sonochemically prepared platinum-ruthenium bimetallic nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :3849–3852, 2006. PMID : 16509663.

[73] Tanafit Redjala, Gabriela Apostolecu, Patricia Beaunier, Mehran Mostafavi, Arnaud Etcheberry, Denis Uzio, Cecile Thomazeau, and Hynd Remita. Palladium nanostructures synthesized by radiolysis or by photoreduction. *New J. Chem.*, 32 :1403–1408, 2008.

[74] J. L. Marignier, J. Belloni, M. O. Delcourt, and J. P. Chevalier. Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction. *Nature*, 317(6035) :344–345, 1985.

[75] P. Fontaine, M.-C. Fauré, S. Remita, F. Muller, and M. Goldmann. X-ray surface radiolysis : Kinetics of the metal-organic interface formation. *European Physical Journal Special Topics*, 167 :157–162, February 2009.

[76] I. Lisiecki, A. Filankembo, H. Sack-Kongehl, K. Weiss, M.-P. Pileni, and J. Urban. Structural investigations of copper nanorods by high-resolution tem. *Phys. Rev. B*, 61 :4968–4974, Feb 2000.

[77] M. E. Toimil Molares, V. Buschmann, D. Dobrev, R. Neumann, R. Scholz, I. U. Schuchert, and J. Vetter. Single-crystalline copper nanowires produced by electrochemical deposition in polymeric ion track membranes. *Advanced Materials*, 13(1) :62–65, 2001.

[78] Franziska Gröhn, Barry J. Bauer, Yvonne A. Akpalu, Catheryn L. Jackson, and Eric J. Amis. Dendrimer templates for the formation of gold nanoclusters. *Macromolecules*, 33(16) :6042–6050, 2000.

[79] V. T. Wasselin. Processus primaires en chimie sous rayonnement : Influence du transfert d'energie linéique sur la radiolyse de l'eau. université paris-sud, 2000.

[80] R.J. Woods and A.K. Pikaev. *Applied radiation chemistry : radiation processing.* A Wiley-Interscience publication. J. Wiley, 1994.

[81] A. Ulman. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical Reviews*, 96(4) :1533–1554, 1996. Uu361 Times Cited :4797 Cited References Count :271.

[82] K. S. Kim, C. M. Ryu, C. S. Park, G. S. Sur, and C. E. Park. Investigation of crystallinity effects on the surface of oxygen plasma treated low density polyethylene using x-ray photoelectron spectroscopy. *Polymer*, 44(20) :6287–6295, 2003. Times Cited : 65.

[83] D. W. Moon, A. Kurokawa, S. Ichimura, H. W. Lee, and I. C. Jeon. Ultraviolet-ozone jet cleaning process of organic surface contamination layers. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 17(1) :150–154, 1999. 158UU Times Cited :40 Cited References Count :24.

[84] J. R. Vig. Uv ozone cleaning of surfaces. *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 3(3) :1027–1034, 1985. Times Cited : 408.

[85] D. L. Allara, A. N. Parikh, and F. Rondelez. Evidence for a unique chain organization in long-chain silane monolayers deposited on 2 widely different solid substrates. *Langmuir*, 11(7) :2357–2360, 1995. Rl572 Times Cited :211 Cited References Count :39.

[86] A. V. Krasnoslobodtsev and S. N. Smirnov. Effect of water on silanization of silica by trimethoxysilanes. *Langmuir*, 18(8) :3181–3184, 2002. 541GZ Times Cited :68 Cited References Count :20.

[87] A. Baptiste, A. Gibaud, J. F. Bardeau, K. Wen, R. Maoz, J. Sagiv, and B. M. Ocko. X-ray, micro-raman, and infrared spectroscopy structural characterization of self-assembled multilayer silane films with variable numbers of stacked layers. *Langmuir*, 18(10) :3916–3922, 2002. 550JR Times Cited :50 Cited References Count :32.

[88] J. B. Brzoska, I. Benazouz, and F. Rondelez. Silanization of solid substrates - a step toward reproducibility. *Langmuir*, 10(11) :4367–4373, 1994. Pt251 Times Cited :378 Cited References Count :45.

[89] S. A. Kulkarni, S. A. Mirji, A. B. Mandale, R. P. Gupta, and K. P. Vijayamohanan. Growth kinetics and thermodynamic stability of octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer on si (100) substrate. *Materials Letters*, 59(29-30) :3890–3895, 2005. 978HS Times Cited :28 Cited References Count :36.

[90] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933, Mar 1986.

[91] D.A. Bonnell. Scanning tunneling microscopy. In K.H. JÃŒrgen Buschow, Robert W. Cahn, Merton C. Flemings, Bernhard Ilschner, Edward J. Kramer, Subhash Mahajan, and Patrick VeyssiÃšre, editors, *Encyclopedia of Materials : Science and Technology (Second Edition)*, pages 8269 – 8281. Elsevier, Oxford, second edition edition, 2001.

[92] S.H Ke, T Uda, and K Terakura. Frequency shift and energy dissipation in non-contact atomic-force microscopy. *Applied Surface Science*, 157(4) :361 – 366, 2000.

[93] L. Nony, R. Boisgard, and J. P. AimÃ©. Nonlinear dynamical properties of an oscillating tipâcantilever system in the tapping mode. *The Journal of Chemical Physics*, 111(4) :1615–1627, 1999.

[94] M. Radmacher, M. Fritz, and P.K. Hansma. Imaging soft samples with the atomic force microscope : gelatin in water and propanol. *Biophysical Journal*, 69(1) :264 – 270, 1995.

[95] Meng Ma, Zhoukun He, Jinghui Yang, Feng Chen, Ke Wang, Qin Zhang, Hua Deng, and Qiang Fu. Effect of film thickness on morphological evolution in dewetting and crystallization of polystyrene/poly(Îμ − *caprolactone*)*blendfilms*. *Langmuir*, 27(21) : 13072 − −13081, 2011.

[96] J. CHADWICK. Possible existence of a neutron. *Nature*, 129 :312–312, l932.

[97] P. Lindner and Th Zemb. *Neutrons, X-rays, and light : scattering methods applied to soft condensed matter*. North-Holland delta series,. Elsevier, Amsterdam ; Boston, 1st edition, 2002. 2002068374 edited by P. Lindner, Th. Zemb. ill. ; 25 cm. Includes bibliographical references and indexes.

[98] J. P. Cotton. Small-angle neutron scattering : Introduction and variations on contrast. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :21–49, 1999. Times Cited : 15 Conference on Small Angle Neutron Scattering May 12-13, 1998 Massif vosgien, france.

[99] M. Born and H. S. Green. A general kinetic theory of liquids .1. the molecular distribution functions. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 188(1012) :10–18, 1946. Times Cited : 453.

[100] J. B. Hayter and J. Penfold. Determination of micelle structure and charge by neutron small-angle scattering. *Colloid and Polymer Science*, 261(12) :1022–1030, 1983. Times Cited : 435.

[101] S.H. Chen, T.L. Lin, and D.L. Price. Methods of experimental physics. *Academic Press, New York*, pages 489–489, 1987.

[102] P. A. Egelstaff. *An introduction to the liquid state*. Academic P., London, New York„ 1967. 67028005 B67-19500 (Peter A.) [by] P. A. Egelstaff. tables, diagrs. 23 1/2 cm. "References" : p. 229-231.

[103] Cousin, Fabrice, Genix, Caroline, Grillo, Isabelle, Jestin, Jacques, and Oberdisse, Julian. PrÃ©face. *JDN*, 11 :I, 2010.

[104] P. Calmettes. Small-angle neutron scattering : Sampling method and data processing. *Journal De Physique Iv*, 9(P1) :83–93, 1999. 194HX Times Cited :9 Cited References Count :10.

[105] Annie Brulet, Didier Lairez, Alain Lapp, and Jean-Pierre Cotton. Improvement of data treatment in small-angle neutron scattering. *Journal of Applied Crystallography*, 40(1) :165–177, 2007.

[106] D. Lairez. Software pasinet, http ://didier.lairez.fr/.

[107] J. Lekner. *Theory of reflection of electromagnetic and particle waves*. Theory of reflection of electromagnetic and particle waves. 1987. Times Cited : 0.

[108] G. Fragneto. Réflectivité de neutrons : exemples d'études des systèmes en matière molle. *JDN*, 11 :89–100, 2010.

[109] G. Fragneto and R. Cubitt. Introduction à la réflectivité de neutrons : potentialités pour les études de surfaces de systèmes magnétiques et en matière molle. 8 :11–22, 2007.

[110] T. P. Russell. X-ray and neutron reflectivity for the investigation of polymers. *Material Science Reports*, 5(4-5) :171–271, 1990. Times Cited : 739.

[111] C. Fermon. Neutron reflectivity. *Journal De Physique Iv*, 11(PR9) :33–66, 2001. Times Cited : 0.

[112] A. Menelle. Neutron reflectivity. *Journal De Physique Iv*, 103 :291–303, 2003. Times Cited : 0 Conference on Neutrons and Materials May 13-26, 2001 Tregastel, france Soc Francaise Neutron ; Lab Leon Brillouin ; CNRS SPM & SC ; Rennes Metropole ; Univ Rennes 1 ; CEA ; ILL ; UFR-SPM ; Conseil Gen Cotes Armor ; Reg Bretagne.

[113] F. Cousin, F. Ott, F. Gibert, and A. Menelle. Eros ii : A boosted time-of-flight reflectometer for multi-purposes applications at the laboratoire leon brillouin. *European Physical Journal Plus*, 126(11), 2011. Times Cited : 4.

[114] L.D. Landau. *Physique théorique, Tom 2, théorie des champs*. Ed.Mir„ 1964.

[115] D. W. Oxtoby, F. Novak, and S. A. Rice. The ewald-oseen theorem in the x-ray frequency region - a microscopic analysis. *Journal of Chemical Physics*, 76(11) :5278–5282, 1982. Times Cited : 22.

[116] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, 1976.

[117] J. R. Levine, L. B. Cohen, Y. W. Chung, and P. Georgopoulos. Grazing-incidence small-angle x-ray-scattering - new tool for studying thin-film growth. *Journal of Applied Crystallography*, 22 :528–532, 1989. 6 Ck484 Times Cited :189 Cited References Count :17.

[118] A. Naudon and D. Thiaudiere. Grazing-incidence small-angle scattering. morphology of deposited clusters and nanostructure of thin films. *Journal of Applied Crystallography*, 30(2) :822–827, 1997. 5 Yt746 Times Cited :85 Cited References Count :19.

[119] J. Daillant and M. Alba. High-resolution x-ray scattering measurements : I. surfaces. *Reports on Progress in Physics*, 63(10) :1725–1777, 2000. 371GQ Times Cited :58 Cited References Count :277.

[120] P. Fontaine, M. Goldmann, M. Bordessoule, and A. Jucha. Fast and adjustable-resolution grazing-incidence x-ray liquid surface diffraction. *Review of Scientific Instruments*, 75(10) :3097–3106, 2004. 1 866EE Times Cited :21 Cited References Count :35.

[121] Guillaume Sudre, Dominique Hourdet, Costantino Creton, Fabrice Cousin, and Yvette Tran. ph-responsive swelling of poly(acrylic acid) brushes synthesized by the grafting onto route. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 214(24) :2882–2890, 2013.

[122] Guillaume Sudre, Elodie Siband, Dominique Hourdet, Costantino Creton, Fabrice Cousin, and Yvette Tran. Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) brushes : Grafting-onto route. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 213(3) :293–300, 2012.

[123] Crystallographic Space Group Diagrams and Tables. http ://img.chem.ucl.ac.uk/sgp/mainmenu.htm.

[124] I. Karakaya and W. T. Thompson. The ag-o (silver-oxygen) system. *Journal of Phase Equilibria*, 1992.

[125] G. I. N. Waterhouse, G. A. Bowmaker, and J. B. Metson. Interaction of a polycrystalline silver powder with ozone. *Surface and Interface Analysis*, 33(5) :401–409, 2002.

[126] Silver sulfide (ag2s) crystal structure. In O. Madelung, U. RÃ¶ssler, and M. Schulz, editors, *Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I*, volume 41C, pages 1–4. Springer Berlin Heidelberg, 1998.