



**HAL**  
open science

# Adsorption de polyélectrolytes par une surface liquide chargée

Laurianne Vagharchakian

► **To cite this version:**

Laurianne Vagharchakian. Adsorption de polyélectrolytes par une surface liquide chargée. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2003. Français. NNT: . tel-00009397

**HAL Id: tel-00009397**

**<https://theses.hal.science/tel-00009397>**

Submitted on 6 Jun 2005

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

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

Thèse de Doctorat de l'Université Paris 6 – Pierre et Marie Curie

U.F.R. de physique

Spécialité : Physique des liquides

Présentée par

Laurianne Vagharchakian

Adsorption de polyélectrolytes par une surface liquide chargée

Soutenue le 31 octobre 2003 devant le jury composé de :

M.	François	GALLET	
Mme	Sylvie	HENON	
M.	Jean-François	JOANNY	Président du jury
Mme	Dominique	LANGVIN	Rapporteur
M.	Pierre	MULLER	Rapporteur
Mme	Claudine	WILLIAMS	



## Remerciements

Je tiens à remercier tout d'abord les membres de mon jury, Jean-François Joanny de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury ; Dominique Langevin et Pierre Müller pour avoir accepté la tâche de rapporteur, et l'intérêt qu'ils ont porté à ma thèse. J'exprime également toute ma gratitude à Claudine Williams qui a bien voulu faire partie de ce jury. J'en arrive aux membres de l'équipe du LBHP, laboratoire de Biorhéologie et d'Hydrodynamique Physico-chimique, laboratoire où j'ai réalisé ma thèse. Je remercie François Gallet, directeur du groupe, de m'avoir fait bénéficier de ses conseils et connaissances scientifiques au cours de ces 3 années, notamment lors de réunions de groupe et de mes séminaires internes. Je termine par Sylvie Hénon, qui a dirigé ce travail de thèse. Nous avons commencé ensemble ce thème des polyélectrolytes au laboratoire : sujet passionnant mais semé d'embûches ! Ce manuscrit reste le témoignage de tout le chemin parcouru. Je lui suis profondément reconnaissante aussi bien pour ses qualités scientifiques qu'humaines. Que ces lignes traduisent l'expression de mes plus sincères remerciements.

Je voudrais également remercier toutes les personnes qui ont eu la gentillesse de m'avoir ouvert la porte de leur laboratoire : Bernard Desbat pour les expériences de spectrométrie Infrarouge (Université de Bordeaux), Jacques Meunier et Daniel Bonn pour les expériences de microscopie et ellipsométrie à l'angle de Brewster (ENS Paris).

Je tiens à remercier aussi tous les membres du laboratoire pour la bonne ambiance et le climat extrêmement convivial qu'ils y ont fait régner (toute "l'équipe bio-mécanique" s'y reconnaîtra au complet). Une pensée particulière à Martial Balland, Nicolas Biais et Nicolas Desprat, les thésards avec qui j'ai partagé le bureau (sûrement le plus génial qui puisse exister !).

Je ne peux pas oublier non plus les rencontres qui m'ont amenée au fil des années à m'orienter vers la recherche. Tout d'abord Anne-Marie Cazabat, qui m'a attirée dans le monde merveilleux de la "matière molle" ; Claude Aslangul et Patrice Mathieu qui m'ont initiée aux joies de la physique statistique. Ainsi que mon binôme de longue date, Steffen Bohn.

Je termine cette page en associant à cette liste de remerciements mes proches. A Roby, mon frère dont la présence et le réconfort m'ont été indispensables après le décès de notre père en 2001. L'aboutissement de cette thèse est une forme d'hommage que je lui rends. A ma mère et ma très chère grand-mère pour leur soutien permanent et inestimable. A Christophe.



# Table des matières

<b>Introduction</b> .....	p.1
---------------------------	-----

## **Ch. 1 : Théorie Polymères en solution**

<b>1-1 Introduction</b> .....	p.5
<b>1-2 Polymères en solution</b> .....	p.6
1-2-1 Une Chaîne de polymère neutre en solution.....	p.6
1-2-2 Polymères neutres flexibles à différentes concentrations.....	p.8
1-2-2-1 Régime dilué.....	p.8
1-2-2-2 Régime semi-dilué.....	p.9
1-2-2-3 Régime concentré.....	p.9
1-2-2-4 Pression osmotique.....	p.10
1-2-3 Une Chaîne de polyélectrolyte.....	p.11
1-2-4 Polyélectrolytes flexibles à différentes concentrations.....	p.13
1-2-4-1 Régime dilué .....	p.13
1-2-4-2 Régime semi-dilué.....	p.14
1-2-5 Polyélectrolytes semi-flexibles .....	p.15
1-2-6 Bilan polymères et polyélectrolytes flexibles en solution.....	p.16
<b>1-3 Polymères chargés en solution près d'une surface de charge opposée</b> .....	p.17
1-3-1 Théorie de champ moyen.....	p.18
1-3-1-1 Théorie <i>continue</i> du champ moyen.....	p.18
1-3-1-2 Théorie <i>discrète</i> du champ moyen.....	p.23
1-3-1-3 Bilan de la théorie de champ moyen.....	p.25
1-3-2 Lois d'échelle.....	p.26
1-3-2-1 Une chaîne de polyélectrolyte.....	p.26
1-3-2-2 Plusieurs chaînes de polyélectrolyte.....	p.29
1-3-3 Surcompensation.....	p.32
1-3-4 Cinétique d'adsorption.....	p.33

## **Ch. 2 : Film de Langmuir**

<b>2-1 Introduction</b> .....	p.35
<b>2-2 Energie de surface</b> .....	p.36
<b>2-3 Isothermes</b> .....	p.37

## **Ch. 3 : Système expérimental et paramètres**

<b>3-1 Film de Langmuir</b> .....	p.41
<b>3-2 Polyélectrolytes</b> .....	p.42
<b>3-3 Polyélectrolytes adsorbés par un film de Langmuir</b> .....	p.47

## Ch. 4 : Techniques expérimentales

<b>4-1 Tensiométrie</b> .....	p.49
<b>4-2 Techniques d'élasticité</b> .....	p.50
4-2-1 Isothermes.....	p.50
4-2-2 Ondes capillaires.....	p.51
4-2-2-1 Equation de dispersion.....	p.51
4-2-2-2 Détermination du module élastique.....	p.53
4-2-2-3 Montage expérimentale.....	p.53
<b>4-3 Techniques de réflectivité</b> .....	p.56
<b>(microscopie, ellipsométrie, spectrométrie infrarouge)</b>	
4-3-1 Introduction.....	p.56
4-3-2 Principe des techniques expérimentales.....	p.58
4-3-2-1 Techniques à l'angle de Brewster : ellipsométrie et microscopie.....	p.58
4-3-2-2 Spectrométrie Infrarouge.....	p.59
4-3-3 Montages expérimentaux.....	p.62
4-3-3-1 Spectrométrie Infrarouge.....	p.64
4-3-3-2 Ellipsométrie à l'angle de Brewster.....	p.65
4-3-3-3 Microscopie à l'angle de Brewster.....	p.67
4-3-4 Bilan.....	p.68

## Ch. 5 : Résultats expérimentaux

<b>5-1 Pression de surface</b> .....	p.69
5-1-1 Introduction.....	p.69
5-1-2 Film de Langmuir.....	p.70
5-1-2-1 Température.....	p.70
5-1-2-2 pH.....	p.71
5-1-3 Film mixte à pH4.7.....	p.73
5-1-3-1 Formation du film.....	p.73
5-1-3-2 Histoire du film.....	p.75
5-1-3-3 Pression d'équilibre.....	p.77
5-1-3-4 Pression hors équilibre.....	p.78
5-1-4 Film mixte à différents pH.....	p.79
5-1-4-1 Cinétique.....	p.79
5-1-4-2 Pressions.....	p.81
5-1-5 Effets des polyélectrolytes aux différents pH.....	p.82
5-1-5-1 Variation de pression.....	p.82
5-1-5-2 Transitions de phases.....	p.83
5-1-5-3 Films mixtes pH7 à différentes températures.....	p.86
5-1-6 Bilan.....	p.89

<b>5-2 Elasticité</b> .....	p.90
5-2-1 Introduction.....	p.90
5-2-2 Films de Langmuir.....	p.91
5-2-3 Films mixtes à pH4.7.....	p.93
5-2-3-1 Elasticité à l'équilibre.....	p.93
5-2-3-2 Elasticité hors équilibre.....	p.95
5-2-4 Films mixtes à différents pH.....	p.96
5-2-5-Bilan.....	p.98
<b>5-3 Ellipticité</b> .....	p.99
5-3-1 Introduction.....	p.99
5-3-2 Films de Langmuir.....	p.100
5-3-3 Films mixtes à pH4.7.....	p.101
5-3-4 Films mixtes à différents pH.....	p.102
5-3-5 Epaisseur.....	p.104
5-3-6 Bilan.....	p.105
<b>5-4 Spectrométrie Infrarouge</b> .....	p.106
5-4-1 Introduction.....	p.106
5-4-2 Simulations.....	p.106
5-4-3 Spectres expérimentaux.....	p.110
5-4-3-1 Orientation.....	p.111
5-4-3-2 Quantitatif à l'équilibre.....	p.113
5-4-3-2 Quantitatif hors d'équilibre à pH4.7.....	p.116
5-4-4 Bilan.....	p.120

## Ch. 6 : Interprétations

<b>6-1 Introduction</b> .....	p.121
<b>6-2 Propriétés du film mixte</b> .....	p.123
6-2-1 Films mixtes non dominés par les polyélectrolytes.....	p.123
6-2-1-1 Cinétique.....	p.124
6-2-1-2 Comparaison avec le film de Langmuir seul.....	p.124
6-2-1-3 Pression et élasticité du film mixte.....	p.125
6-2-2 Films mixtes dominés par les polyélectrolytes.....	p.126
6-2-2-1 Cinématique.....	p.126
6-2-2-2 Comparaison avec le film de Langmuir seul.....	p.127
6-2-2-3 Pression et élasticité du film mixte.....	p.128
<b>6-3 Neutralisation</b> .....	p.130
6-3-1 pH4.7.....	p.130
6-3-2 Aux différents pH.....	p.131
<b>6-4 Surcompensation</b> .....	p.138
<b>Conclusion</b> .....	p.141



## Compléments

<b>ANNEXES.....</b>	<b>p.143</b>
<b>Annexe I : Théorie des polymères.....</b>	<b>p.143</b>
I-1 Polymères en solution.....	p.143
I-1-1 Modèle de Flory.....	p.143
I-1-1-1 Chaîne avec interaction de volume exclu.....	p.143
I-1-1-2 Régime dilué de polymères neutres flexibles.....	p.144
I-1-2 Lois d'échelle.....	p.145
I-1-2-1 Régime semi-dilué d'une solution de polymères neutres flexibles.....	p.145
I-1-2-2 Régime dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles.....	p.146
I-1-2-3 Régime semi-dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles.....	p.148
I-2 Polyélectrolytes près d'un plan chargé.....	p.149
I-2-1 Equation d'Edwards.....	p.149
I-2-2 En terme d'énergie libre.....	p.151
<b>Annexe II : Ondes capillaires .....</b>	<b>p.153</b>
II-1 Ondes linéaires à la surface d'un fluide parfait.....	p.153
II-2 Ondes linéaires à la surface d'un fluide visqueux recouvert d'une monocouche.....	p.155
II-2-1 Relation de dispersion en eau profonde.....	p.155
II-2-2 Calcul $\varepsilon$ et $\gamma$ .....	p.158
II-2-3 Correction en prenant compte de l'air.....	p.160
<b>Annexe III : Taux de charge des polyélectrolytes .....</b>	<b>p.163</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>p.165</b>

## Notations

Z : fonction de partition	$\mu$ : potentiel chimique
G : fonction de distribution	U : potentiel extérieur
F : énergie libre	u : potentiel extérieur adimensionné ; $u=U/kT$
kT : énergie thermique	V : potentiel de la surface chargée
d : dimension de l'espace	$\psi$ : potentiel de la surface adimensionné ; $\psi=eV/kT$
T : température	v : volume exclu, 2 <sup>nd</sup> coefficient du viriel ; $v=a^d(1-2\chi)$
$t_r$ : température réduite ; $t_r=(T-\Theta)/\Theta$	$\omega$ : 3 <sup>eme</sup> coefficient du viriel ; $\omega=a^{2d}$ (théorie)
$\Theta$ : température ou solvant tel que $v=0$	$\chi$ : paramètre de mélange
$c^i$ : concentration en ions ( $i=\pm$ )	$\Sigma$ : surface
c : concentration en monomères	$\sigma$ : nombre de charges par unité de surface = nombre de molécules amphiphiles (DODA) par unité de surface
$c^*$ : concentration de recouvrement	$\sigma^*, \sigma_{ion}$ : définition fig. 1-3.(12)
$\varphi$ : fraction volumique ; $\varphi=c^*a^d$	A : aire occupée par molécule amphiphile (DODA)
$\phi$ : paramètre d'ordre ; $\phi^2=c$	$\Gamma$ : nombre de monomères adsorbés par unité de surface
L : longueur du polymère	$\pi$ : pression de surface
R : taille du polymère	$\gamma$ : tension de surface (tensiométrie)
D : taille du blob électrostatique	// ou angle d'inclinaison (spectrométrie IR)
a : taille du monomère	$\varepsilon$ : élasticité
$\xi$ : longueur de corrélation	$\rho$ : masse volumique
$\delta$ : épaisseur de la couche adsorbée	$\eta$ : viscosité
N : degré de polymérisation	$\lambda$ : longueur d'onde
g : nombre de monomères par blob	$l_c$ : longueur capillaire
$\alpha$ : taux de dissociation des monomères	$\omega$ : pulsation (instrument)
$\tau$ : charge par unité de longueur	r : coefficient de réflectivité
f : taux de charge ; $f=\tau*a$	$\tilde{n}$ : indice optique ; $\tilde{n} = n + ik$
$f_{eff}$ : taux de charge effectif (cf. fig. 1-2.(3))	n : indice de réfraction
$z_i$ : valence	k : coefficient d'extinction
$l_o, l_p$ : longueur de persistance	$\tilde{k}$ : vecteur d'onde ; $\tilde{k} = k_i + i k_r$
(resp. sans charge, et effective)	$\theta_B$ : angle de Brewster
	$\rho_B$ : ellipticité ; $\rho_B = \tan \psi_B$

## Longueurs caractéristiques

$\lambda_D$  : longueur de Debye ;  $\lambda_D = \kappa^{-1} = (kT\varepsilon_0\varepsilon/\Sigma_i e^2 z_i c_i^\infty)^{1/2}$

Cette longueur mesure la portée des forces électrostatiques dans la solution.

Dans le cas d'ions monovalents ( $z_i=1$ ) et en supposant  $c^+_\infty = c^-_\infty$ , on obtient :

$$\kappa^{-1}(\text{nm})=0.3/ c_i^\infty^{1/2} (\text{mol.L}^{-1}).$$

$l_B$  : longueur de Bjerrum ;  $l_B = e^2/4\pi kT\varepsilon_0\varepsilon$

Cette longueur correspond à l'égalité entre les énergies électrostatique et d'agitation thermique dans le cas de deux ions monovalents

$l_{GC}$  : longueur de Gouy-Chapman ;  $l_{GC} = kT\varepsilon_0\varepsilon/\sigma e^2$

C'est la distance  $z$  pour laquelle l'énergie d'agitation thermique (kT)

d'un ion monovalent est égale à son énergie d'interaction électrostatique avec une surface chargée uniformément  $\sigma e^2 z/\varepsilon_0\varepsilon$ .

## Abréviations

G	: Gaz	DODA	: diméthylidooctadécylammonium
LE	: Liquide Expansé	PAA	: poly(acide acrylique)
LC	: Liquide Condensé		



# Introduction

Les polymères sont omniprésents dans notre environnement quotidien : des molécules qui nous constituent (protéines, ADN...) jusqu'aux objets qui nous entourent. Leur utilisation remonte à bien longtemps (1200 av J.C), où ils étaient directement tirés des substances végétales. Il faudra attendre le XX ème siècle, et le développement industriel, pour que des chimistes (Staudinger 1920) élaborent des techniques de synthèse de ces molécules si particulières.

Les chaînes de polymères sont constituées de briques élémentaires à répétition, liées de manière covalente. Elles se trouvent aussi bien à l'état solide, liquide ou en solution. Dans le cas des polymères en solution, deux grandes classes sont distinguées : les polymères neutres, et les polyélectrolytes, composés de groupements ionisables susceptibles de se dissocier dans un solvant polaire (généralement l'eau). La présence des groupements chargés augmente alors la solubilité des chaînes.

Les polymères ont des propriétés remarquables qui sont à l'origine de nombreuses applications. L'une des propriétés les plus spécifiques est leur nature flexible. Les chaînes peuvent ainsi s'étirer sous contraintes, ou résister aux étirements. Cette caractéristique a permis l'essor de 'nouveaux matériaux' comme par exemple, le caoutchouc, le nylon, le Lycra... De même, l'ajout de polymères en solution permet d'élaborer des fluides non newtoniens, appelés plus généralement 'fluides complexes', dont les propriétés sont caractérisées par une viscoélasticité. Ainsi un grand nombre de produits industriels sont confectionnés en tirant partie de cette spécificité : produits d'entretien, cosmétiques, peintures...

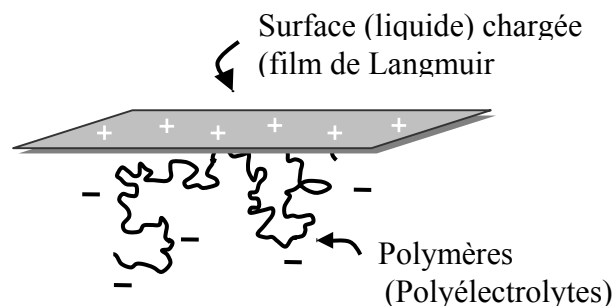
L'emploi des polymères aux interfaces offre également bon nombre d'applications. Le revêtement par une fine couche de polymères est couramment utilisé pour changer les propriétés interfaciales telles que le mouillage (lentilles de contact), l'adhésion (colle, scotch), ou l'anti-adhésion (poêle). Mais également, le greffage ou l'adsorption de polymères sur la surface de petites particules en suspension de taille inférieure au micron, appelées dispersions colloïdales, permet la stabilisation (produits alimentaires) ou au contraire la floculation (traitement de eaux) des suspensions.

Outre les applications industrielles qui sont faites, l'étude des polymères reste d'un intérêt fondamental. Par exemple pour la compréhension de processus biologiques qui font intervenir

des polymères (souvent chargés). A long terme, l'utilisation des polymères dans le domaine médical est même envisagé (par exemple pour faciliter des implants, permettre la délivrance de médicaments, voir même pour l'élaboration de muscles artificiels...).

Ces dernières années, la découverte d'un processus de fabrication de multicouches sur un substrat solide a suscité un intérêt particulier. L'adsorption alternée de polyélectrolytes cationique (charge +) et anionique (charge -) conduit à la formation de structures faites de plusieurs centaines de couches successives. Ainsi, on obtient rapidement des films avec une épaisseur bien définie et des propriétés intéressantes. Ce procédé soulève bien des questions d'un point de vue théorique. Quelle est l'origine de l'inversion de charge lors de l'adsorption de chaque couche qui permet l'adsorption de la couche suivante. Et, quels sont les facteurs essentiels qui contrôlent la charge adsorbée sur le substrat ?

Dans cette thèse, nous avons étudié l'adsorption de polyélectrolytes par une surface de charge opposée.



Dans les expériences, les polyélectrolytes sont en solution dans de l'eau (sans sel ajouté) à très faible concentration (régime dilué). Nous avons choisi un polyélectrolyte 'faible', ce qui signifie que le nombre de monomères chargés le long d'une chaîne en solution dépend du pH. Pour réaliser la surface chargée, des molécules amphiphiles sont utilisées. Ces molécules présentent deux parties distinctes : une tête hydrophile qui se place dans l'eau et une partie hydrophobe qui se place dans l'air. Lorsque les molécules amphiphiles sont déposées à l'interface air-eau, elles forment en surface un film liquide insoluble, appelé de film de Langmuir. Chaque molécule amphiphile porte une charge monovalente permanente (indépendante du pH) qui charge la surface libre de l'eau. La densité surfacique de charge est alors facilement variée en changeant la densité du film de Langmuir.

Le choix des molécules s'est porté sur des molécules déjà bien caractérisées dans la littérature : le poly (acide acrylique) noté PAA pour le polyélectrolyte, et le diméthyl-dioctadécylammonium ou DODA pour l'amphiphile. Ainsi, les paramètres pertinents du système sont précisément connus : nature du solvant pour le polyélectrolyte, taux de charge en fonction du pH, caractéristiques du film de Langmuir seul.

Différentes techniques expérimentales ont été utilisées afin de récolter le maximum d'informations. Un soin particulier a été pris pour rester systématiquement dans les mêmes conditions d'une technique à l'autre. Les mesures ont ainsi été réalisées à l'interface air-eau à température ambiante ( $T \sim 20^\circ\text{C}$ ).

Les caractéristiques de la couche de polyélectrolytes adsorbés par la surface liquide (film d'amphiphiles insoluble) ont été étudiées en fonction des charges du système :  $f$  le taux de charge des polyélectrolytes et  $\sigma$  le nombre de charges par unité de surface du film liquide. Les différentes approches expérimentales, sous l'éclairage des prédictions théoriques, permettent une description cohérente de la couche adsorbée.

Une partie des résultats porte sur une approche quantitative de l'adsorption. Les mesures d'ellipsométrie (§4-3-2-1, §4-3-3-1) permettent d'accéder à la quantité adsorbée *totale* (§5-3-1) ; et les mesures de spectrométrie Infrarouge (§4-3-2-2, §4-3-3-3) permettent de différencier les quantités adsorbées de monomères *neutres* et *chargés* (§5-4-1). Nos expériences mettent en évidence différents régimes d'adsorption (§6-3), que nous comparons aux résultats théoriques de Rubinstein et al. (§1-3-2-2). Nous abordons ensuite la question de la surcompensation (§6-4, §1-3-3).

L'autre partie des résultats concerne les propriétés mécaniques du film mixte (amphiphiles + polyélectrolytes) : pression de surface (§4-1, §5-1) et élasticité de compression (§4-2, §5-2). Dans cette approche, on distingue les films dont les propriétés sont dominées par les polyélectrolytes (§6-2-2) et ceux dans lesquels le rôle des molécules amphiphiles devient non négligeable (§6-2-1). Pour les films gouvernés par les polyélectrolytes adsorbés, les expériences sont en accord avec un changement de conformation des molécules adsorbées (§6-2-2-3, §1-3-2-2).

## **Plan du manuscrit**

Le premier chapitre est une introduction à la physique des polymères. Ce chapitre commence par un rappel sur les polymères (neutres et chargés) en solution. La description théorique est ensuite étendue aux polyélectrolytes près d'une surface chargée.

Le second chapitre est consacré aux propriétés des molécules amphiphiles qui constituent le film de Langmuir chargé. Ces films monomoléculaires sont considérés comme des systèmes modèles pour l'étude des diagrammes de phase à 2 dimensions. L'étude du film de Langmuir seul (sans polyélectrolyte) apparaît indispensable pour mettre en évidence les effets des polyélectrolytes sur l'interface.

Le troisième chapitre est une description des molécules choisies pour étudier expérimentalement ce phénomène d'adsorption. Dans ce chapitre, les caractéristiques du polyélectrolyte et de la molécule amphiphile sont détaillées.

Le quatrième chapitre expose les différentes techniques utilisées. La tensiométrie et la technique d'ondes capillaires ont été réalisées au laboratoire. L'ellipsométrie et la microscopie à l'angle de Brewster ont été effectuées dans le groupe de Jacques Meunier à l'ENS ; et la spectrométrie Infrarouge dans le groupe de Bernard Desbat à l'Université Bordeaux I.

Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par grandeur mesurée. Successivement la pression de surface, l'élasticité, l'ellipticité et les spectres infrarouge sont étudiés en fonction des charges du système. Afin de mettre en évidence l'influence des polyélectrolytes adsorbés sur l'interface, les résultats du film mixte (polyélectrolytes + amphiphiles) sont comparés avec ceux du film de Langmuir seul.

Le dernier chapitre compare les différents résultats expérimentaux. En s'appuyant sur les prédictions théoriques, une interprétation de la variation de la quantité adsorbée et des propriétés de la couche adsorbée est proposée.

## Chapitre 1 : Polymères en solution

Ce chapitre est un rappel théorique sur les propriétés des polymères en solution. Il aborde plus particulièrement le cas des polyélectrolytes près d'une interface de charge opposée.

### 1-1 Introduction

Les polymères sont de longues chaînes formées par la répétition d'unités appelées monomères. Le plus simple des polymères à considérer est l'homopolymère linéaire de formule  $(-A-)_N$ , A désigne le motif de répétition ou le monomère et N le degré de polymérisation. Il existe ensuite un grand nombre d'architectures : multibloc, étoile, peigne, branché...

Les polyélectrolytes sont des polymères constitués de monomères chargés (groupes ionisés). Le taux de dissociation  $\alpha$  est défini comme le rapport du nombre de monomères chargés sur le nombre de monomères ionisables. Un polyélectrolyte est dit 'faible' quand  $\alpha$  dépend du pH. Il est dit 'fort' quand  $\alpha = 1$  (quel que soit le pH). Deux méthodes sont couramment utilisées pour contrôler le taux de charge  $f$  d'un polyélectrolyte, c'est-à-dire le nombre de monomères chargés sur le nombre total de monomères. Soit, un hétéropolymère est polymérisé à partir de monomères neutres et de monomères d'acide ou de base forts, la distribution des charges le long de la chaîne est alors 'bloquée'. Soit le polyélectrolyte est un polyacide ou une polybase faible ( $\alpha < 1$ ), le taux de charge  $f$  est alors directement lié au taux de dissociation  $\alpha$  qui est contrôlé par le pH ; dans ce cas la charge est non localisée.

Les degrés de liberté entre monomères consécutifs permettent aux polymères d'avoir une grande variété de configurations. Les liaisons covalentes imposent des contraintes d'orientation qui induisent une rigidité du polymère. Les interactions entre monomères chargés, dans le cas d'une chaîne de polyélectrolyte, augmentent cet effet. La longueur de persistance définit la longueur à partir de laquelle le polymère apparaît flexible. A la fin des années 70, des théoriciens ont établi une longueur de persistance effective pour les polyélectrolytes qui prend en compte l'effet du taux de charge  $f$  sur la longueur de persistance sans charge  $l_0$  du polymère.

Outre la nature du polyélectrolyte (flexibilité), deux paramètres sont essentiels dans la configuration du polyélectrolyte : la concentration en solution du polyélectrolyte et la nature du solvant. En effet, une chaîne de polyélectrolyte n'est pas insensible à son environnement, suivant la qualité du solvant, elle tend à éviter le contact des autres chaînes ou du solvant.



Dans nos expériences, nous avons étudié l'adsorption de polyélectrolytes faibles par une surface de charge opposée. Toute une série d'expériences a notamment été réalisée à partir de solutions de polyélectrolytes à différents pH. Les caractéristiques (flexibilité, taille) du polyélectrolyte sont alors fortement dépendantes du pH. A faible taux de charge, elles tendent vers celles d'un polymère neutre, et s'en éloignent progressivement aux taux plus élevés. On considère dans un premier temps, les polymères en solution (partie 1-2). Leur configuration est étudiée en fonction de la concentration en solution et de la nature du solvant. Cette étude est faite tout d'abord dans le cas de polymères neutres puis est étendue pour des polyélectrolytes. Dans la partie 1-3, les polyélectrolytes sont placés près d'une surface de charge opposée.

## **1-2 Polymères en solution**

Dans les expériences qui sont présentées dans la suite, une surface chargée est placée en contact avec une solution de polyélectrolytes. Cette surface exerce alors une influence sur les polyélectrolytes en solution. Avant de considérer la présence de la surface, une description des propriétés de volume des polyélectrolytes est présentée. Tout d'abord pour un polymère neutre (limite des taux de charges nuls) puis pour un polyélectrolyte. Dans chacun des cas, la première étape consiste à considérer une chaîne unique, et à prendre ensuite en compte la concentration en chaînes.

### **1-2-1 Une Chaîne de polymère neutre en solution**

La chaîne de polymère est une succession de  $N$  monomères de taille  $a$ . Le modèle le plus simple pour la modéliser est celui d'une chaîne 'idéale' où les monomères sont pris sans interaction. On définit  $p(N, \vec{r})$  la probabilité que la chaîne ait ses extrémités à une distance  $\vec{r}$  l'une de l'autre :  $p(N, \vec{r}) = G(N, \vec{r}) / Z$ , avec  $G(N, \vec{r})$  la fonction de distribution des vecteurs  $\vec{r}$ , et  $Z$  la fonction de partition de la chaîne  $Z = \int G(N, \vec{r}) d\vec{r}$ . Dans la limite de  $N$  infini, la probabilité est donnée par une loi gaussienne  $p(N, \vec{r}) = (\beta / \sqrt{\pi})^d \exp(-\beta^2 r^2)$  (théorème de la limite centrale) où  $\beta = \sqrt{d / 2Na^2}$  et  $d$  dimension de l'espace. Les deux premiers moments sont calculés à partir de  $\langle \vec{r}^n \rangle = \int p(N, \vec{r}) \vec{r}^n d\vec{r}$  : la distance moyenne entre extrémités ( $n = 1$ ) est nulle, et la taille caractéristique d'une chaîne idéale est  $R = \sqrt{\langle \vec{r}^2 \rangle} = aN^{1/2}$ . Ce résultat

est analogue au problème d'une particule brownienne diffusant librement où  $N$  joue alors le rôle du temps.

Cette orientation complètement aléatoire des monomères autorise le recouvrement de segments. En réalité, les liaisons chimiques imposent une contrainte locale en fixant l'angle  $\theta$  entre deux monomères successifs. Les corrélations d'orientation entre monomères imposent alors une structure locale du polymère, qui rend la chaîne plus rigide. La longueur de persistance  $l_0$  est telle que  $\cos \theta \equiv \exp(-a/l_0)$ , elle définit la portée de ces corrélations. La distance bout à bout du polymère est alors  $\langle r^2 \rangle = Na^2[(1 + \cos \theta)/(1 - \cos \theta)]$ . Pour  $\theta = \pi/2$ , on retrouve le résultat précédent, le polymère est complètement flexible avec une longueur de persistance nulle. Lorsque  $\theta = 0$ , la longueur de persistance est infinie, le polymère est un bâtonnet rigide. Pour des angles intermédiaires, le polymère est dit semi-flexible. Ce modèle décrit bien le comportement des polymères synthétiques. En revanche pour les bio-polymères, il est moins bien adapté : d'importantes contraintes stériques viennent s'ajouter, elles diminuent considérablement les degrés de liberté liés à la torsion (angle  $\varphi$ ). Dans ce cas, on a recourt à une description continue à partir des vecteurs tangents [Netz02].

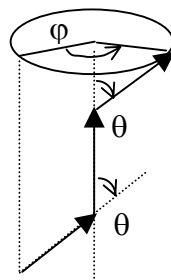


Fig 1-2\_(1). Chaque monomère consécutif est repéré par deux angles  $\theta$  et  $\varphi$ .

Un modèle plus général introduit une interaction à 2 corps entre monomères. Cette interaction est modélisable à l'extrême par un cœur dur et revient finalement à introduire un volume effectif  $v$  occupé par monomère. Cette exclusion, ou effet de volume exclu, est directement liée à la qualité du solvant dans lequel le polymère est dissous. Il s'exprime en fonction du paramètre de mélange 'polymère-solvant'  $\chi$  :  $v = (1 - 2\chi)a^d$  où  $a$  est la taille du monomère, et  $d$  la dimension de l'espace (annexe I-1-1-1). En bon solvant  $v > 0$ , le polymère est parfaitement miscible, les monomères préfèrent être en contact avec le solvant qu'avec d'autres monomères. Dans le cas contraire, en mauvais solvant  $v < 0$ , la limite de solubilité du polymère est faible, et les monomères évitent le plus possible les interactions avec le

solvant. Un solvant est dit  $\Theta$  pour un volume exclu nul, dans ces conditions la chaîne est idéale sans interaction.

P.J. Flory a été le premier à étudier, par des arguments simples, la taille de la chaîne (annexe I-1-1-2). Plus tard, De Gennes a généralisé ce résultat, et a montré que pour les grandes valeurs de  $N$ , le comportement de la chaîne devient universel. La taille du polymère s'exprime sous la forme d'une loi d'échelle :  $R \approx aN^\nu$ . L'exposant  $\nu$  dépend de la qualité du solvant dans lequel est dissous le polymère ainsi que la dimension  $d$  de l'espace (cf. § 1-2-2-1).

### 1-2-2 Polymères neutres flexibles à différentes concentrations

La conformation adoptée par les chaînes de polymères dépend donc énormément de la nature du solvant. La concentration en polymères est également un paramètre essentiel. Aux faibles concentrations, les chaînes n'interagissent pas entre elles, elles sont isolées, la solution est 'diluée'. Lorsque la concentration augmente, les chaînes commencent à être en contact les unes avec les autres, la solution est alors en régime 'semi-dilué'. La transition entre les deux régimes s'effectue à la concentration de recouvrement  $c^*$ . Elle est atteinte lorsque la concentration en solution est égale à la concentration locale d'une chaîne :  $c^* \sim N/R^d$ , soit  $c^* \sim a^{-d} N^{1-\nu d}$ . Enfin aux très fortes concentrations, les chaînes sont fortement interpénétrées, la solution est 'concentrée'. Lorsqu'il n'y a plus de solvant dans la solution, le polymère est à l'état fondu.

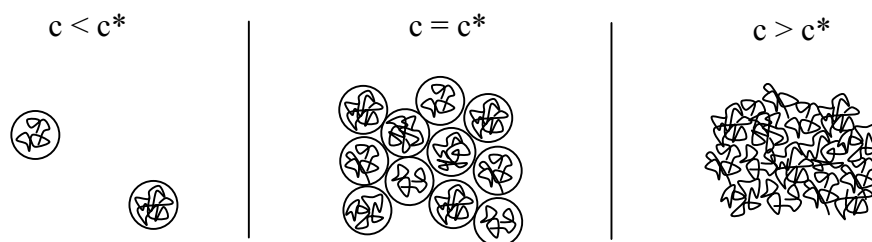


Fig 1-2\_(2). Illustration schématique de chaînes de polymères à différents régimes de concentration.

#### 1-2-2-1 Régime dilué d'une solution de polymères neutres flexibles

En bon solvant, les monomères se repoussent. La pelote de polymères est gonflée :  $R \propto aN^\nu$  avec  $\nu = 3/(d + 2)$ . En solvant  $\Theta$ , la chaîne est idéale, sans interaction de volume exclu. Le rayon de la pelote gaussienne est donné par  $R \propto aN^\nu$  avec  $\nu = 2/(d + 1)$ . En mauvais solvant,

le volume exclu devient négatif et les interactions entre monomères deviennent attractives. La chaîne est effondrée sur elle-même et son rayon suit la loi :  $R = aN^{1/d}$ . (annexe I-1-1-2).

### 1-2-2-2 Régime semi-dilué d'une solution de polymères neutres flexibles

En augmentant la concentration en polymères, les chaînes s'enchevêtrent. A partir de cette concentration, les interactions intermoléculaires deviennent importantes. Chaque chaîne de polymère ne peut plus être considérée individuellement, et la distance  $R$  entre extrémités n'est plus la variable adaptée au problème.

L'approche la plus pertinente pour ce régime est celle introduite par De Gennes [DeGennes73] en termes de lois d'échelle. Cette théorie définit une nouvelle longueur caractéristique  $\xi$  telle qu'à l'intérieur d'un blob de diamètre  $\xi$ , les monomères adoptent un comportement de chaîne isolée.  $\xi$  est une **longueur de corrélation**, elle définit la distance moyenne entre segments de chaînes différentes. Cette longueur décroît avec l'augmentation de concentration :  $\xi \propto c^{-v/(vd-1)}$  ; avec  $v = 3/(d+2)$  en bon solvant,  $v = 2/(d+1)$  en solvant  $\Theta$ ,  $v = 1/d$  en mauvais solvant (annexe I-1-2-1).

### 1-2-2-3 Régime concentré d'une solution de polymères neutres flexibles

Lorsque la fraction volumique  $\phi$  est proche de 1, il n'y a quasiment plus de molécules de solvant, la solution de polymères est dite concentrée. Dans le cas d'un fondu de polymères où  $\phi = 1$ , et d'un liquide incompressible, les fluctuations de concentration sont nulles. Flory a montré que le polymère suit une marche aléatoire Gaussienne à toutes les échelles :  $R \propto aN^v$  avec  $v = 2/(d+1)$ .

Les interactions entre monomères d'une même chaîne, responsables du gonflement de la chaîne isolée sont ici écrantées par les chaînes qui l'entourent. Celles-ci exercent la même force mais cette fois-ci dirigée vers la chaîne considérée. Le bilan des deux types d'interactions est nul, et la chaîne est gaussienne.

#### 1-2-2-4 Pression osmotique

La pression osmotique est la variation de l'opposé de la dérivée de l'énergie libre  $F$  par rapport au volume  $V$  de la solution, lorsque ce volume total est augmenté par ajout de solvant (à

nombre de monomères  $cV$  en solution constant) :  $\Pi = - \left. \frac{\Delta F}{\Delta V} \right|_{(cV)}$

##### 1-2-2-4-1 Pression osmotique en régime dilué (polymères neutres flexibles)

La variation d'énergie libre  $\Delta F$  résulte du mélange ( $\Delta F_{\text{mix}}$  cf annexe I-1-1-1). La pression osmotique se développe alors en puissances de la concentration  $c$  en monomères, ou de la fraction volumique en monomères  $\phi = a^d c$  :  $\Pi / kT = c / N + (v/2)c^2 + (\omega^2/6)c^3$ . Le premier terme est lié à l'entropie de translation, le second aux interactions de volume exclu  $v = (1 - 2\chi) a^d$ , et le dernier terme aux interactions à trois corps  $\omega = a^{2d}$ . Dans le régime  $1/N \ll \phi \ll 1$ , le terme quadratique est dominant  $\Pi \approx (kT/a^d)(1/2 - \chi)\phi^2$  [DeGennes73].

##### 1-2-2-4-2 Pression osmotique en régime semi-dilué (polymères neutres flexibles)

Pour des concentrations  $c > c^*$ , les interactions entre monomères de différentes chaînes deviennent nombreuses, les fluctuations de concentrations sont très importantes et une étude en champ moyen serait quantitativement fautive. Pour calculer la pression osmotique, on a recours aux lois d'échelle [DeGennes73]. Celle-ci s'écrit  $\Pi / kT = (c/N) f(c/c^*)$ , où  $f(x)$  est une fonction sans dimension telle que : i)- dans la limite des solutions diluées ( $x \ll 1$ )  $f = 1 + \alpha x$  ; ii)- dans la limite des solutions semi-diluées ( $x > 1$ ), on cherche  $f$  sous la forme  $x^m$ . Les propriétés locales de la solution doivent être indépendantes de  $N$  et ne dépendre que de  $c$ .

On trouve ainsi que pour  $x > 1$ , la pression osmotique suit la loi  $\Pi = (kT/a^d)\phi^\alpha$  où  $\alpha = vd/(vd - 1)$ , soit en fonction de la longueur de corrélation :  $\Pi = kT/\xi^d$ . Des Cloiseaux a démontré ce résultat par des calculs de renormalisation [DesCloiseaux75,90], et il a été confirmé expérimentalement [Daoud75].

### 1-2-3 Une Chaîne de polyélectrolyte

Dans le cas d'une chaîne de polyélectrolyte, il faut prendre en compte la présence des monomères chargés. Les contre-ions des groupes ionisables jouent un rôle important sur la charge effective du polyélectrolyte. Ils peuvent, soit s'éloigner en solution, soit rester proche de la chaîne. Leur répartition se fait de telle sorte que la distance entre deux charges voisines sur la chaîne soit au minimum égale à la longueur de Bjerrum [Manning69] [Oosawa71].

Lorsque le taux de charge est faible, tous les sites chargés sont ionisés et chaque chaîne porte une charge  $fN$ . En revanche, lorsque la distance entre deux charges consécutives le long d'une même chaîne est inférieure à  $l_B$ , ce qui correspond à  $l_B \tau z < 1$  avec  $\tau$  la charge par unité de longueur  $\tau = f/a$  et  $z$  la valence des contre-ions, une partie des contre-ions se condense sur le polyélectrolyte : c'est le phénomène de 'condensation de Manning' [Fuoss51], [Manning69]. Cette condensation permet d'assurer une distance de  $7 \text{ \AA}$  (longueur de Bjerrum dans l'eau à  $20^\circ\text{C}$ ) entre deux charges successives. Le taux de charge 'effectif' est alors saturé à  $f_{\text{eff}} = a/zl_B$ .

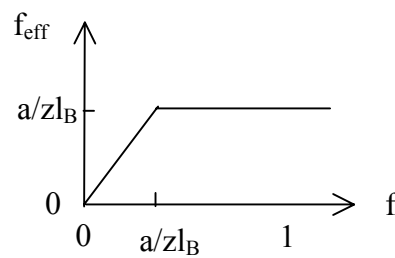


Fig 1-2\_(3). Evolution du taux de charge effectif  $f_{\text{eff}}$  en fonction du taux de groupes ionisés  $f$ . A fort taux de groupes ionisés  $f$ , le taux de charge effectif  $f_{\text{eff}}$  sature : condensation de Manning. Dans le cas d'un polyélectrolyte faible,  $f = \alpha$  avec  $\alpha$  est le taux de dissociation.  $a$  est la taille du monomère,  $z$  la valence des contre-ions et  $l_B \sim 7 \text{ \AA}$  la longueur de Bjerrum.

La présence des charges le long de la chaîne change sa flexibilité. Lorsque les polymères sont neutres (§1-2-1), les contraintes sont uniquement stériques et fixées par l'angle  $\theta$  entre monomères consécutifs ; la longueur de persistance  $l_0$  définit la portée de l'orientation imposée la liaison ( $\cos \theta \equiv \exp(-a/l_0)$ ). Dans le cas des polyélectrolytes, les répulsions entre monomères chargés induisent des contraintes supplémentaires, qui rendent la chaîne plus rigide. On introduit une nouvelle longueur  $L_{\text{elect}} = l_0(l_B l_0 \tau^2)^{-2/3}$  qui caractérise la 'rigidité électrostatique' : à des échelles plus petites, le polymère se comporte comme un polymère neutre, et aux échelles supérieures il est étendu par les répulsions électrostatiques [Netz99,02].

La comparaison de cette longueur  $L_{\text{elect}}$  à la longueur de persistance sans charge  $l_0$  permet de définir les différents régimes de flexibilité. Dans la description qui suit, la comparaison est développée à faible salinité ( $\kappa^{-1}$  élevé).

- Lorsque  $L_{\text{elect}} < l_0$ , soit  $\tau\sqrt{l_B l_0} > 1$ , les répulsions électrostatiques étirent la chaîne aux échelles inférieures à  $l_0$ . Ce régime, appelé ‘**persistant**’, décrit les polyélectrolytes rigides : fortement chargés et/ou ayant une longueur de persistance sans charge  $l_0$  grande. Odjik, Skolnick, et Fixman ont calculé la longueur de persistance effective comme la somme de la contribution  $l_0$  et d’une contribution électrostatique souvent indiquée des initiales des 3 théoriciens :  $l_p = l_0 + l_{\text{OSF}}$ , avec  $l_{\text{OSF}} = \tau^2 l_B / (4\kappa^2)$  [Odjik77,78] [Skolnick77].

- Lorsque  $L_{\text{elect}} > l_0$  soit  $\tau\sqrt{l_B l_0} < 1$ , le polymère n’est pas étendu localement. La répulsion entre deux segments  $l_0$  est plus faible que l’énergie thermique, et cette répulsion n’est donc pas suffisante pour aligner deux segments. Le polymère est une chaîne de blobs gaussiens. Khokhov et Katchaturian ont généralisé le calcul précédent est obtenu pour ce régime ‘**Gaussian-persistant**’ :  $l_p \sim l_{\text{KK}}$  où  $l_{\text{KK}} = (\tau^2 l_B)^{1/3} / (l_0^{1/3} \kappa)^2$  [Khokov82][Barrat93][Netz99].

Le passage d’un régime à l’autre pour un polyélectrolyte donné ( $l_0$  fixé) est possible en augmentant  $\tau$ . On s’éloigne de ces deux régimes en ajoutant du sel (en augmentant  $\kappa$ ). La présence d’ions diminue les interactions électrostatiques, les chaînes perdent alors de leur rigidité. Aux fortes salinités, le polyélectrolyte tend alors vers un régime gaussien à toutes les échelles.

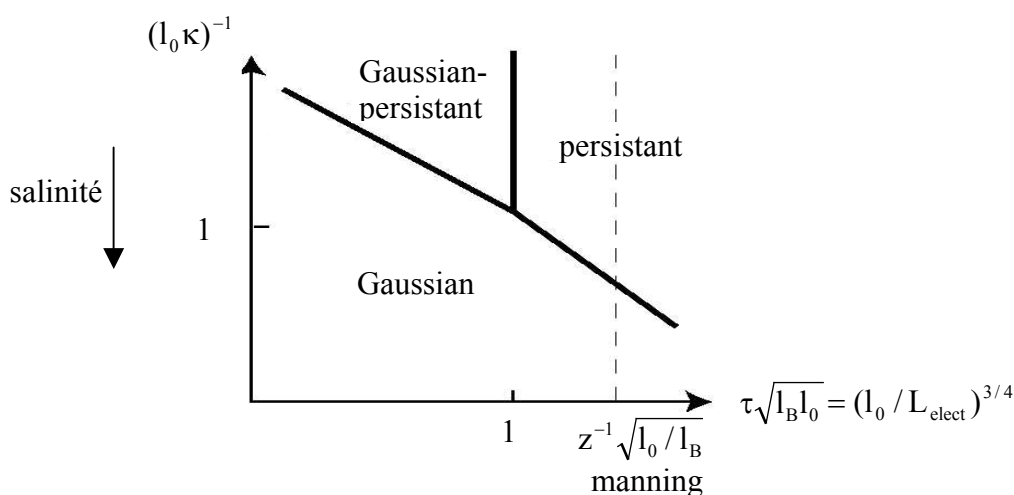


Fig 1-2\_(4). Diagramme d’une chaîne unique de polyélectrolyte en solution dans l’eau.

A faible salinité ( $\kappa^{-1}$  élevé), lorsque  $\tau(l_B l_0)^{1/2} > 1$  (régime persistant) les chaînes sont rigides  $l_p \sim l_0 + \tau^2 l_B / 4\kappa^2$ ; et lorsque  $\tau(l_B l_0)^{1/2} < 1$  (régime gaussian-persistant) elles sont semi-flexibles

$l_P \sim (\tau^2 l_B)^{1/3} / (l_0^{1/3} \kappa)^2$ . Aux fortes salinités, ces régimes tendent vers un régime gaussien où les chaînes sont flexibles  $l_P = l_0$  (longueur de persistance sans charge définie au § 1-2-1)

Ces modèles furent ensuite améliorés en prenant également en compte d'autres effets notamment les fluctuations de la chaîne et la présence des contre-ions [Barrat93] [Ariel01].

#### 1-2-4 Polyélectrolytes flexibles à différentes concentrations (sans sel ajouté)

La configuration d'une chaîne résulte d'un équilibre entre les forces électrostatiques favorables à l'élongation (minimisation des interactions entre monomères) et les forces élastiques qui s'opposent aux précédentes (maximisation de l'entropie de configuration). Le rôle des contre-ions dans la configuration d'une chaîne de polyélectrolyte est essentiel. En régime dilué, la longueur de Debye est beaucoup plus grande que la distance entre deux chaînes. Par conséquent les contre-ions, répartis uniformément, écrantent peu les interactions entre monomères chargés. Les polyélectrolytes ont une configuration étendue dont la taille est proportionnelle au nombre  $N$  de monomères. En augmentant la concentration des polyélectrolytes, le nombre élevé des contre-ions (longueur de Debye réduite) diminue la répulsion entre monomères. Les polyélectrolytes 'en bâton' du régime dilué deviennent plus flexibles en régime semi-dilué. Dans la suite, la dimension de l'espace  $d$  est fixée à  $d = 3$ .

##### 1-2-4-1 Régime dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles

Chaque polyélectrolyte est représenté comme une chaîne de blobs électrostatiques. A l'intérieur de chaque blob électrostatique de taille  $D$ , la chaîne se comporte comme un polymère neutre.  $D \propto a(a/f^2 l_B)^\alpha$  où  $\alpha = 1/3$  en solvant  $\Theta$  et en mauvais solvant, et  $\alpha = 3/7$  en bon solvant. (annexe I-1-2-2).

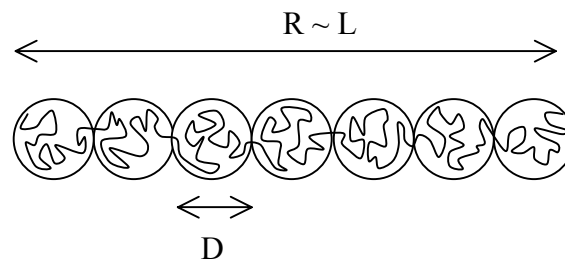


Fig 1-2\_(5). Chaîne flexible de polyélectrolyte en solution diluée. Les longueurs caractéristiques de la chaîne sont : la taille du blob électrostatique  $D = a(a/f^2 l_B)^\alpha$ , et la



distance entre extrémités  $L \sim Na(f^2 l_B/a)^\beta$ . En bon solvant  $\alpha=3/5$   $\beta=2/7$  ; solvant  $\Theta$   $\alpha=1/2$   $\beta=1/3$  ; en mauvais solvant  $\alpha=1/3$   $\beta=2/3$  ; en très mauvais solvant  $\alpha=1/3$   $\beta=1/2$ .

A des échelles supérieures à  $D$ , les forces électrostatiques dominent, les blobs électrostatiques se repoussent. La longueur de la chaîne bout à bout  $R$  est quasiment égale à celle de la chaîne de blobs  $L$  :  $R \propto Na(f^2 l_B/a)^\beta$  avec  $\beta = 2/7, 1/3, 2/3, 1/2$  respectivement pour une température supérieure, égale, inférieure, et très inférieure à  $\Theta$  (annexe I-1-2-2).

#### 1-2-4-2 Régime semi-dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles

Quand la distance entre deux chaînes voisines est égale à  $L$ , la concentration de recouvrement  $c^*$  est atteinte :  $c^* \sim N/L^3$ , soit  $c^* \sim N^2 a^{-3} (f^2 l_B/a)^{-3\beta}$ . Au dessus de cette concentration, les chaînes flexibles s'entremêlent.

Une **longueur de corrélation**  $\xi$  est introduite [DeGennes76]. Elle définit la distance caractéristique à partir de laquelle les répulsions intra-chaînes sont écrantées. En dessous de cette échelle, les forces électrostatiques sont dominantes, et les chaînes conservent la même configuration de bâtonnet de blobs qu'en régime dilué. Au dessus, ni les forces électrostatiques ni celles de volume exclu n'interviennent, le polyélectrolyte est représenté par une chaîne idéale de blobs de taille  $\xi$ .

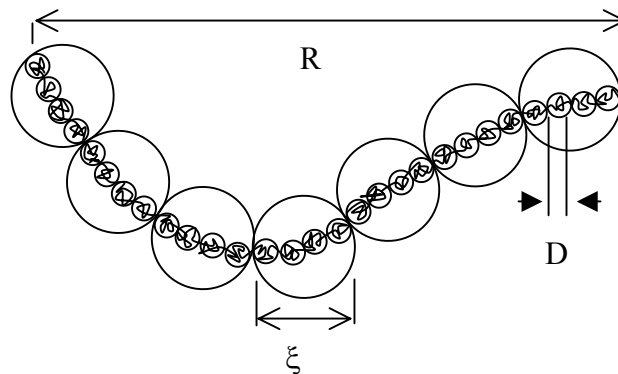


Fig 1-2\_(6). Chaîne de polyélectrolyte flexible en solution semi-diluée. La longueur de corrélation suit  $\xi \propto c^{-1/2}$  et la longueur entre extrémités  $R \propto c^{-1/4}$ .

$r < D$  : l'agitation thermique et les interactions de volume exclu dominant. Dans le blob électrostatique de taille  $D$  la chaîne a un comportement de polymère neutre (dépendance de la nature du solvant).

$D < r < \xi$  : l'énergie électrostatique domine. La chaîne de blobs électrostatiques de taille  $D$  est complètement étendue.

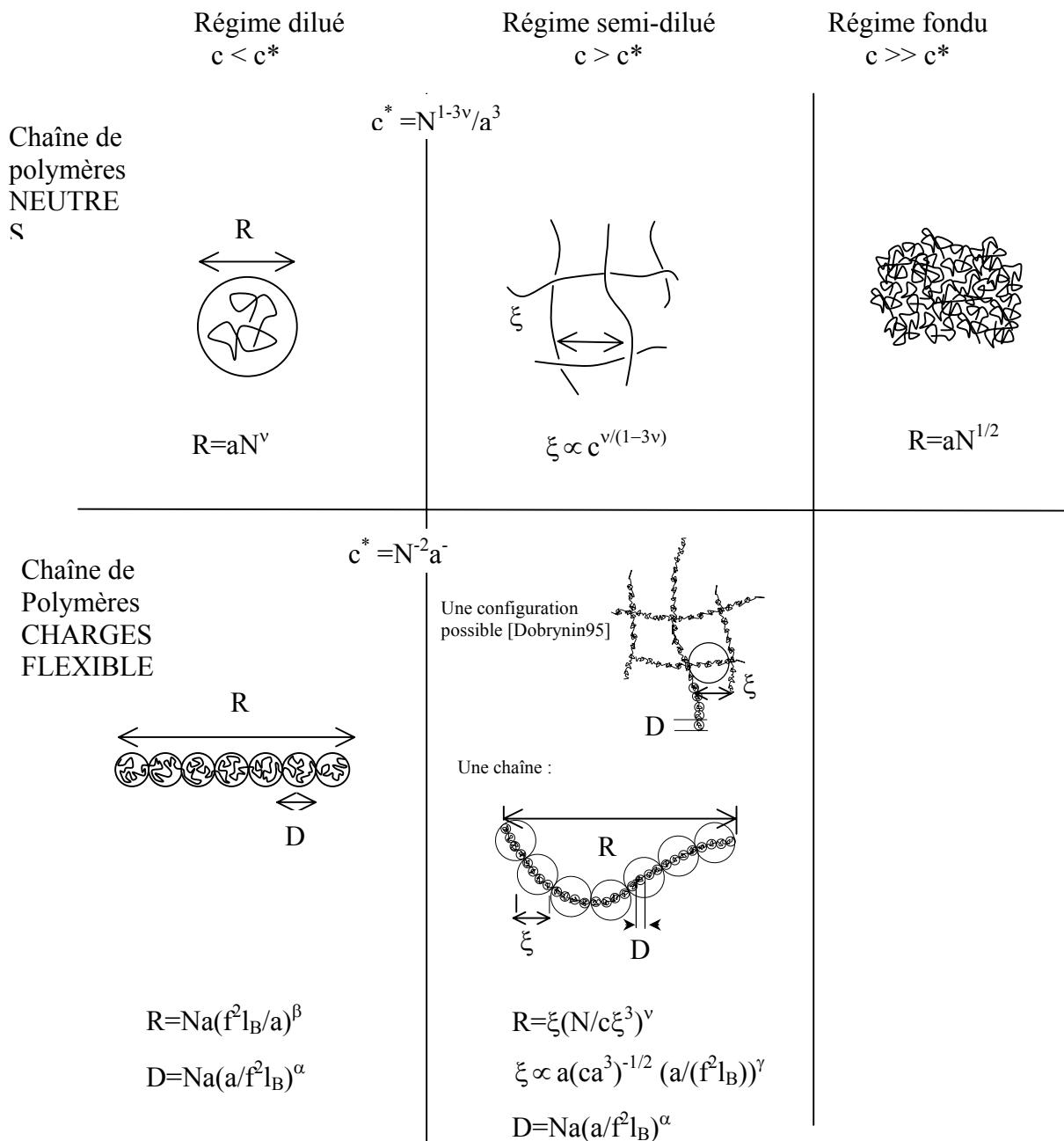
$r > \xi$  : l'énergie électrostatique est écrantée, seules les énergies d'origine entropique restent. Les blobs de corrélation de taille  $\xi$  forment une chaîne de configuration gaussienne.

Les arguments de lois d'échelle permettent d'écrire :  $\xi \approx a(ca^3)^{-1/2}(a/(f^2l_B))^\gamma$ , où  $\gamma = \beta/2$  soit  $\gamma = 1/7, 1/6, 1/3$  pour une température supérieure, égale, et inférieure à  $\Theta$  (annexe I-1-2-3). La dépendance de  $\xi$  en  $c^{-1/2}$  a été prouvée expérimentalement. La distance entre extrémités de la chaîne résulte de la distribution aléatoire des  $N/g$  blobs de taille  $\xi$  :  $R = \xi(N/g)^{1/2}$ , où  $g = c\xi^3$  est le nombre de monomères dans un blob.

### 1-2-5 Polyélectrolytes semi-flexibles

La configuration d'une chaîne isolée de polyélectrolytes semi-flexibles dépend directement de la longueur de persistance  $l_p$ . Pour des longueurs  $L$  de chaîne très courtes devant  $l_p$  ( $L \ll l_p$ ), la taille  $R$  dépend linéairement de  $N$  comme dans le cas d'une chaîne flexible :  $R \propto N$ . En revanche lorsque les longueurs de chaîne sont suffisamment grandes ( $L \gg l_p$ ), la chaîne peut être considérée comme une succession de segments de taille  $l_p$ . L'énergie d'une chaîne s'écrit comme la somme d'une énergie électrostatique et d'une énergie d'origine entropique :  $F/kT = dR^2/(l_p L) + v(L/l_p)^2/R^d$ . La taille obtenue par minimisation de l'énergie libre suit la variation  $R \sim L^{3/5}$  à 3 dimensions. Un régime 'gaussien'  $R \sim L^{1/2}$  est prédit pour les tailles de chaînes intermédiaires [Netz02]. Ces lois d'échelle sont analogues à celles obtenues pour un polymère neutre en remplaçant la taille du monomère par la longueur de chaîne (annexe I-1-1-2). En régime semi-dilué, la solution de polyélectrolytes est composée d'un arrangement compact de blobs de polymères de taille  $\xi \sim l_{OSF}^{sd}$ , où  $l_{OSF}^{sd} \sim (l_B f / a\kappa^2)^{1/2}$  définit la longueur de persistance électrostatique généralisée au régime semi-dilué [Netz02].

## 1-2-6 Bilan polymères et polyélectrolytes flexibles en solution



Représentation schématique de chaînes de polymères neutres (en haut) et de polyélectrolytes (en bas) en fonction de la concentration en solution  $c$  (de gauche à droite).  $R$  : longueur bout à bout de la chaîne.  $\xi$  : longueur de corrélation caractéristique du régime semi-dilué, elle est indépendante du nombre total de monomères  $N$ .  $D$  : taille du blob électrostatique.  $\nu$  exposant des loi d'échelle, dépend uniquement du solvant et de la dimension de l'espace (ici,  $d=3$ ).

	$\nu$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
Bon solvant	3/5	3/7	2/7	1/7
Solvant $\Theta$	1/2	1/3	1/3	1/6
Mauvais solvant	1/3	1/3	2/3	1/3

### 1-3 Polymères chargés en solution près d'une surface de charge opposée

Cette partie est consacrée à l'adsorption de polyélectrolytes par une surface de charge opposée. Le problème est introduit de manière générale, mais seul le cas des polyélectrolytes en solvant  $\Theta$  et en bon solvant est entièrement développé ( $\nu \geq 0$ ) ; pour le cas d'un mauvais solvant ( $\nu < 0$ ), on peut se référer à l'étude de Dobrynin et al. [Dobrynin02].

La surface chargée est mise en contact avec une solution de polyélectrolytes (sans sel ajouté). Les polyélectrolytes, constitués de  $N$  monomères dont  $fN$  sont chargés, tendent à s'adsorber pour neutraliser la surface de charge opposée. Les contre-ions condensés de la surface sont alors remplacés par les polyélectrolytes adsorbés, et le système gagne globalement en entropie : la perte de configuration de la chaîne ( $\sim kT$ ) est bien inférieure au gain entropique des contre-ions de la surface ( $fNkT$ ) relâchés dans la solution. Cela suppose implicitement que les ions sont monovalents, ainsi l'interaction entre la surface et les contre-ions n'est pas trop forte et peut être remplacée par l'interaction surface-monomère.

Aucune attache spécifique (chimique) n'est considérée entre les chaînes et la surface, autrement dit les chaînes ne sont pas 'greffées' à la surface. Lorsque les chaînes s'adsorbent, elles forment à la surface des queues, des trains et des boucles. Les queues sont les bouts libres des chaînes, les trains désignent les portions des chaînes à plat sur la surface, et les boucles les portions des chaînes situées entre deux monomères en contact avec la surface. L'énergie de la chaîne adsorbée dépend directement de sa conformation.

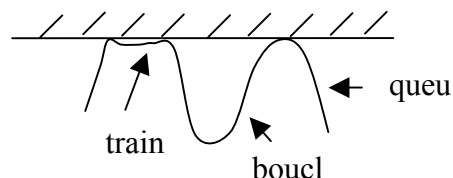


Fig 1-3\_(1). Représentation d'un homopolymère adsorbé sur une surface.

Dans la suite de ce chapitre, un aperçu des différentes approches du problème d'adsorption est retracé. Les premiers résultats sur le sujet résultent d'une théorie de champ moyen (§1-3-1). Cette approximation donne lieu à deux approches. Une approche continue, la conformation d'une chaîne de polymère est comparée au chemin d'une particule diffusante, et une approche discrète où les polymères sont placés sur un réseau. Ces études théoriques en champ moyen convergent vers la même analyse et mettent en évidence une longueur caractéristique unique d'absorption. A partir de cette longueur une approche généralisée en lois d'échelle est alors détaillée (§1-3-2).

### 1-3-1 Théorie de champ moyen

#### 1-3-1-1 Théorie *continue* du champ moyen

##### a- Equation d'Edwards en Self-Consistent-Field (SCF)

Cette approche de champ moyen est introduite par Edwards dans les années 1960, pour décrire la configuration d'une chaîne unique de polymère neutre en solution [Edward66,67]. De Gennes a développé ensuite cette méthode pour des polymères près d'une interface [DeGennes69]; et par la suite, elle a été étendue aux systèmes chargés [Wiegel77] [Muthukumar87], [Voroqui93], [Borukhov95].

Une chaîne, comprenant  $N$  monomères de taille  $a$ , est soumise à un potentiel externe  $U(r)$ .  $G(N, \vec{r}', \vec{r})$  est la fonction de distribution telle que cette chaîne ait les extrémités 'fixées' à  $\vec{r}'$  et  $\vec{r}$  en début et fin de chaîne.

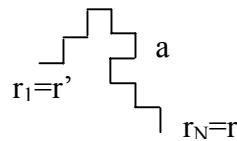


Fig 1-3\_(2). Représentation schématique d'une chaîne de polyelectrolyte. Analogie avec une particule se propageant d'un point  $r'$  à un point  $r$  en un temps ' $N$ '.

Par analogie, la fonction  $G$  peut être considérée comme un propagateur décrivant les trajectoires d'une particule allant d'un point  $\vec{r}'$  à un point  $\vec{r}$  en un 'temps'  $N$  [Edwards65,67]. Ce rapprochement est important, car il permet d'adapter simplement les résultats de mécanique quantique et de mouvement brownien aux chaînes de polymères [DeGennes69].

En considérant le système unidimensionnel, selon l'axe  $z$  perpendiculairement à la surface, le problème se ramène à la résolution de l'équation :  $-(a^2 / 6)\phi''(z) + [U(z) / kT - E] \phi(z) = 0$  (annexe I-2-1). La variable  $\phi(z)$ , appelée paramètre d'ordre, est liée à la concentration locale de monomères  $c(z)$  ou à la fraction volumique  $\varphi(z)$  de monomères par  $c(z) = a^{-3}\varphi(z) = \phi(z)^2$ .  $U$  est le potentiel extérieur auquel est soumis le polyelectrolyte.  $E$  est l'énergie libre (en unité

$kT$ ) de l'état fondamental, il est déterminé par le potentiel chimique des chaînes (annexe I-2-1).

Le potentiel extérieur est la somme de deux termes :  $U = U_{\text{surf-mono}} + U_{\text{mono-mono}}$ . Le premier terme résulte du potentiel électrique local moyen  $\Psi$  (adimensionné) imposé par la surface chargée positivement sur les monomères chargés négativement :  $U_{\text{surf-mono}}/kT = -f\psi$ . Le second terme regroupe les interactions entre monomères : second coefficient de viriel (volume exclu), troisième coefficient de viriel..., soit  $U_{\text{mono-mono}}/kT = v c(z) + (1/2)\omega^2 c(z)^2$  (en ne tenant compte que des premiers ordres). Ce potentiel dépend de la concentration  $c$  ( $c = \phi^2$ ) en monomères, qui elle-même dépend du potentiel (équation de diffusion). Ce système est dit **auto-cohérent**.

Quelles sont les approximations de cette approche ?

L'état fondamental dominant suppose que les couches adsorbées sont fines et denses. Les polyélectrolytes forment ainsi des couches à plat où le rôle énergétique des queues et des bouts sont négligeables. Plus généralement, l'approche de champ moyen néglige les fluctuations des contre-ions et des monomères adsorbés, et comme nous le verrons dans la suite (1-3-2-2), ces effets dans certains systèmes peuvent devenir importants.

#### b- Equation de Poisson-Boltzmann (PB)

$\psi(z)$  est déterminé généralement par l'équation de Poisson-Boltzmann :

$\Delta\psi = \kappa^2 \text{sh}\psi + 4\pi l_B f \phi^2$ , où  $\lambda_D = 1/\kappa = \sqrt{(\epsilon\epsilon_0 kT)/2c_\infty e^2}$  est la longueur de Debye. Le premier terme de la somme résulte des petites charges ioniques (contre-ions, sel), et le second des polyélectrolytes. Les ions sont supposés monovalents et la concentration en solution  $c_\infty$  identique pour les charges de signes opposés :  $c^+(\infty) = c^-(\infty) = c_\infty$ . Cela suppose la solution en excès de sel. Cette équation est obtenue en combinant l'équation de Poisson qui décrit la distribution des ions soumis à un potentiel  $\Psi$  et l'équation de Boltzmann qui traduit la compétition entre l'énergie électrostatique (favorisant l'ordre) et l'énergie d'agitation thermique (favorisant au contraire le désordre).

Dans la limite des potentiels faibles  $\psi \ll 1$  (approximation de Debye-Hückel), l'équation de Poisson-Boltzmann se linéarise, et l'équation se simplifie alors à :  $\Delta\psi = \kappa^2\psi + 4\pi l_B f\phi^2$ .  $\psi(z) = -(4\pi l_B \sigma / \kappa) \exp(-\kappa z) + 4\pi l_B f\phi^2 / \kappa^2$  est alors une solution valide.

La résolution du système d'équations dépend des conditions limites. L'origine des potentiels est prise nulle à l'infini  $\psi(\infty) = 0$  ; et la valeur de la densité surfacique de charge  $\sigma$  fixe la valeur du champ électrique en  $z=0$  :  $d\psi/dz|_0 = -4\pi l_B \sigma$ , dans d'autres études, c'est la valeur de  $\psi(0) = \psi_s$  qui est fixée.

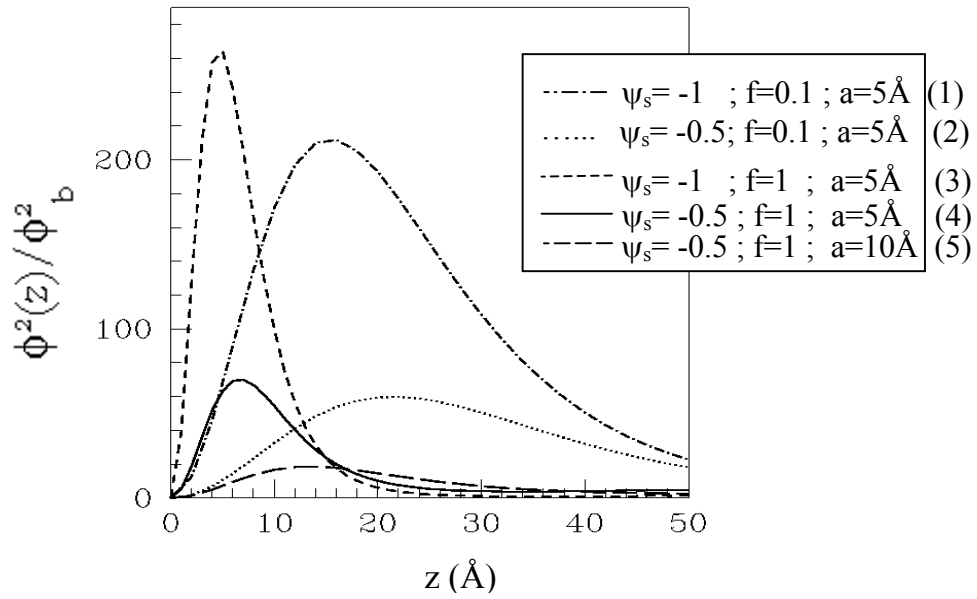
La condition limite du paramètre d'ordre  $\phi$  est caractérisée par la longueur d'extrapolation  $d$  qui est proportionnelle aux interactions non électrostatiques à courte portée entre le polyélectrolyte et la surface. En général, on impose la valeur de la dérivée logarithmique du paramètre d'ordre sur la surface :  $\phi^{-1}d\phi/dz|_0 = -d^{-1}$  [DeGennes81,82]. Dans le cas d'une interaction attractive à courte portée, la longueur d'extrapolation est de l'ordre de la taille d'une molécule et l'interaction est de  $kT$  par monomère.

### c- Résolutions numériques

Deux approches sont possibles (annexe I-2-2). Soit on résout directement les deux équations : équation de champ moyen SCF et Poisson-Boltzmann PB ; la valeur de  $E$  est calculée en égalant la valeur du potentiel chimique du polymère dans une couche adsorbée et dans la solution. Soit on construit l'énergie libre en tenant compte de la présence d'un réservoir (annexe I-2-2), et la minimisation par rapport aux différentes variables du système aboutit à un couple d'équations proche des deux précédentes (SCF, PB). Par l'une ou l'autre des approches, au final, le problème aboutit à un système de deux équations à deux inconnues résoluble numériquement.

Dans les années 90, les profils de concentration des polymères adsorbés ont ainsi été déterminés [Varoqui93] [Borukov98]. La concentration en monomères  $c(z) = \phi^2$ , normalisée par la concentration en volume  $c_b = \phi_b^2$ , est tracée en fonction de la distance  $z$  à la surface. L'adsorption est simulée pour des conditions variées : différents potentiels réduits  $\psi_s$ , taux de charge  $f$ , et taille de monomère  $a$ .

Les profils présentés sont calculés pour des polymères positivement chargés en présence d'une faible concentration en ions monovalents ( $c_b^+ = c_b^- = 0.1\text{mM}$ ). Les conditions limites à la surface considèrent les polyélectrolytes attirés par une surface dure  $\phi(0) = 0$ , de potentiel constant négatif  $\psi(0) = -\psi_s$ . Loin de la surface, le potentiel réduit  $\psi$  tend vers zéro ( $\psi(\infty) \rightarrow 0$ ) et la concentration en monomères tend vers une valeur  $c_b = \phi_b^2$  en volume ( $\phi(\infty) \rightarrow \phi_b$ ). Les conditions limites en volume sont alors  $\psi'(\infty) \rightarrow 0$  et  $\phi'(\infty) \rightarrow 0$ .



*Fig 1-3\_3). Résolutions numériques pour l'adsorption de polyélectrolytes en bon solvant ( $\nu > 0$ ) par une surface de charge opposée. Rapport des concentrations de polymères locales et en volume  $\phi^2(z)/\phi_b^2$  (soit  $c(z)/c_b$ ) en fonction de la distance  $z$  au plan chargé. Simulations pour différents potentiels réduits  $\psi_s$ , taux de charge  $f$ , et tailles de monomère  $a$ . Dans tous les cas, sont pris constants : la concentration en sel  $c_b^+ = c_b^- = 0.1\text{mM}$ , la concentration des polymères en volume  $c_b = \phi_b^2 = 10^{-6} \text{\AA}^{-3}$ , la température  $T = 300\text{K}$ , la constante diélectrique  $\varepsilon = 80$ . Les charges des polyélectrolytes sont supposées localisées. [Borukhov98].*

Chaque profil a un pic unique caractérisé par une hauteur et une largeur. La quantité adsorbée (aire sous les pics) est maximum pour les surfaces fortement chargées (comparaisons courbes 1 avec 2, et 3 avec 4). Le polyélectrolyte venant s'adsorber pour neutraliser l'interface, les surfaces fortement chargées nécessitent des quantités importantes de polyélectrolytes.



Les épaisseurs (largeurs des pics) des couches adsorbées sont minces. Pour une densité surfacique de charges fixée, les épaisseurs de couches diminuent avec des polyélectrolytes fortement chargés (comparaisons courbes 1 avec 3, et 2 avec 4). A fort taux de charge, l'épaisseur de la couche est du même ordre de grandeur que la taille du monomère, les polyélectrolytes sont à plat sur la surface. Au contraire, les polyélectrolytes faiblement chargés forment des couches plus diffuses près de la surface. La distribution étalée des monomères correspond alors à une adsorption des polymères en boucles. La configuration des polyélectrolytes à la surface dépend principalement du taux de charge : peu de variations de profil apparaît pour les différentes densités surfaciques (comparaisons courbes 1 avec 2, et 3 avec 4).

Lorsque la taille du monomère est augmentée (comparaison courbes 4 avec 5), la quantité de polyélectrolytes est faible. Les contraintes stériques deviennent trop importantes et les polyélectrolytes ne s'adsorbent plus.

Les simulations précédentes supposent que la distribution des charges sur les polyélectrolytes est localisée (cf. introduction 1-1). Les charges sont figées, ce qui contraint davantage la conformation des polyélectrolytes. La délocalisation de charges le long de la chaîne, comme c'est le cas avec des poly(acides) faibles, a des effets non négligeables. Elle offre en outre la possibilité d'ajuster le champ électrique local, et permet ainsi une optimisation de l'adsorption (annexe I-2-2).

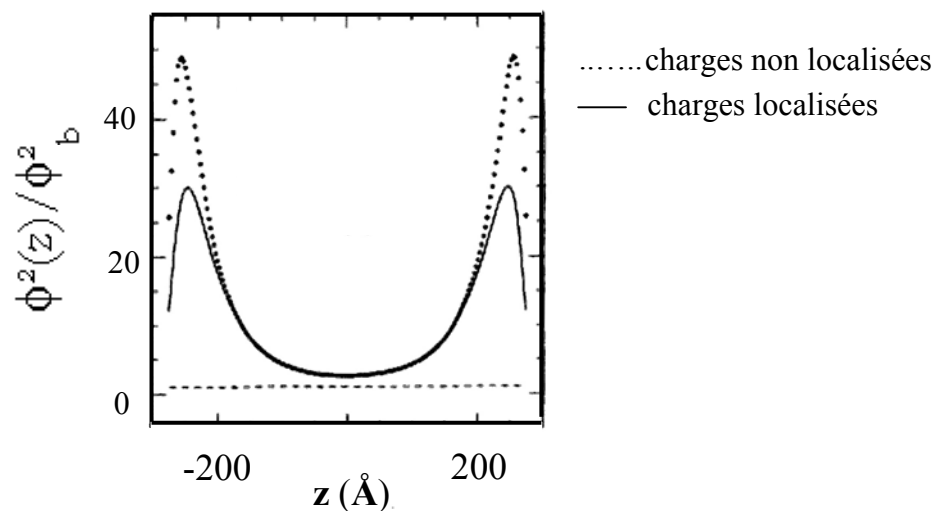


Fig 1-3\_(4). Résolutions numériques pour l'adsorption de polyélectrolytes entre deux surfaces chargées. Rapport des concentrations de polymères locales et en volume en fonction de la distance aux plans. Simulations pour différentes distributions de charge (localisées ou non) le long de la chaîne de polyélectrolytes. Paramètres : taille de monomère  $a=5\text{Å}$ , taux de

charge  $f=0.01$ , potentiel réduit de surface  $\psi_s = -1$ , concentration en sel  $c_b^+ = c_b^- = 0.5mM$ , concentration des polymères en volume  $c_b = \phi_b^2 = 10^{-6} \text{Å}^{-3}$ , température  $T=300K$ , constante diélectrique  $\epsilon = 80$ . [Borukhov95]

### 1-3-1-2 Théorie *discrète* du champ moyen

#### a- modèle 'multi-Stern-layer'

Scheutjens et Fleer ont développé également une approche auto-cohérente du problème, mais discrète [Scheutjens79,80] [Evers86]. Ils ont montré que leur modèle présente une forte analogie avec l'approche d'Edwards et De Gennes [Fleer93]. Les fonctions  $G$  de l'équation de Schrödinger sont reliées au profil de concentration  $\varphi(z)$ .

Dans cette théorie, la solution de polymères est placée sur un réseau divisé en  $Z$  couches. Les sites du réseau sont occupés soit par un monomère ( $m$ ), soit par un molécule d'eau ( $w$ ), ou soit par un ion (+ ou -). Le potentiel (adimensionné) ressenti par l'espèce  $i$  ( $i = m, w, +, -$ ) sur la couche  $z$  ( $z = 1, \dots, Z$ ) s'écrit :  $u_i(z) = u'(z) + \alpha_i(z)e\psi(z) + \sum_j \chi_{ij} (\langle \varphi_j(z) \rangle - \varphi_j(\infty))$ .

Le premier terme  $u'$  représente l'interaction locale de cœur dur (volume exclu). Le second terme prend en compte les interactions électrostatiques ; il dépend du degré de dissociation  $\alpha$  et du potentiel électrostatique  $\Psi$  dans la couche  $z$  (les charges sont supposées monovalentes). Le dernier terme représente les interactions de contact, où  $\chi_{ij}$  est le paramètre de Flory-Higgins pour les interactions d'une molécule  $i$  et toutes ses voisines de type  $j$ . La fraction moyenne  $\langle \varphi_i(z) \rangle$  est fonction des fractions volumiques adjacentes  $\langle \varphi_i(z) \rangle = \lambda_0 \varphi_i(z) + \lambda_1 \varphi_i(z-1) + \lambda_1 \varphi_i(z+1)$ , les paramètres  $\lambda$  ne dépendent que du type de réseau choisi.

#### b- résolutions numériques

Scheutjens et Fleer ont été les premiers à développer cette approche dans les années 80. En accord avec la résolution numérique de l'approche continue, la quantité adsorbée croît avec la charge de surface [Böhmer90]. De même le nombre de monomères dans les boucles et les bouts de chaînes libres diminue considérablement avec le taux de charge des polyélectrolytes, au profit des portions à plat [Böhmer90] [PerLinse96]. Ce changement de configuration s'accompagne a fortiori d'une diminution de l'épaisseur [VanDerSchee84].

D'autre part, une augmentation du taux de charge du polymère diminue nettement la quantité adsorbée. Dans le cas d'un polyélectrolyte faible (degré de dissociation  $\alpha(z) < 1$ ), Evers a mis en évidence un maximum de quantité adsorbée à 1-1.5 unité sous le  $pK_a$  [Evers86]. Böhmer et al. [Böhmer90] ont amélioré cette théorie en prenant en compte le volume des ions, considérés auparavant comme des charges ponctuelles. Plus tard, Israël et al. [Israel94] puis Vermeer et al. [Vermeer97] mènent une description encore plus poussée. Au final, toutes ces études conduisent à confirmer le résultat d'Evers.

Dans la simulation de droite présentée [Barnett81], la concentration en monomère  $c(z)=\phi^2$  est tracée en fonction de la distance au plan adimensionnée pour différents taux de charge des polyélectrolytes ; et dans celle de gauche [Blaakmeer90], la quantité adsorbée  $\Gamma = \int_0^\delta c(z)dz$  est représentée en fonction du pH.

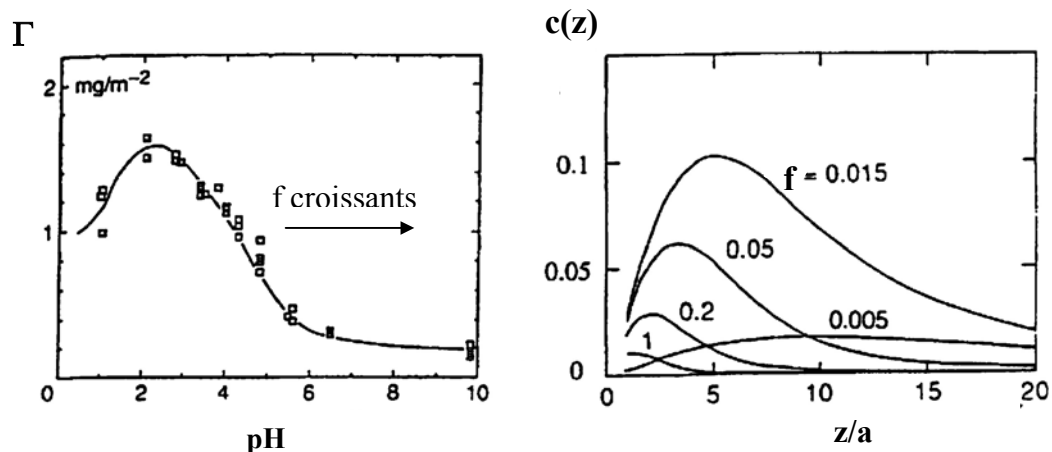


Fig 1-3\_(5). Adsorption de polyélectrolytes sur une surface de charge opposée avec un potentiel de surface fixe. a) Simulation de la quantité adsorbée  $\Gamma$  en fonction du taux de charge  $f$  (qui augmente avec le pH), les carrés correspondent aux points expérimentaux [Blaakmeer90]. b) Simulation de la concentration en monomères  $c(z)$  en fonction de la distance au plan chargé pour différents taux de charge  $f$  [Barnett81].

Pour les chaînes *trop* faiblement chargées, i.e.  $\text{pH} < \text{p}K_a - 1$ , l'interaction avec la surface est faible. Dans ce régime, la quantité adsorbée augmente avec le taux de charge  $f$  (interactions polyélectrolytes-surface croissantes). Au contraire, quand le taux de charges est tel que  $\text{pH} > \text{p}K_a - 1$ , la quantité de polyélectrolytes adsorbés diminue avec  $f$ : il faut moins de chaînes adsorbées pour neutraliser la charge de surface avec des chaînes plus fortement

chargées. Expérimentalement, ce pic de quantité adsorbée a été mesuré à 1 unité en dessous du  $pK_a$  dans la cas de l'adsorption de poly(acide acrylique) sur du latex polystyrène [Blaakmeer90]. Il a également été observé dans d'autres systèmes [Sukhisvili98].

### 1-3-1-3 Bilan de la théorie du champ moyen

La quantité adsorbée dépend de la charge du polyélectrolyte. D'une part, selon la nature de la charge (charges fixes ou non), la possibilité d'adapter localement la charge est plus favorable à l'adsorption. D'autre part, le taux de charge a un rôle primordial : la quantité adsorbée présente un maximum en fonction du taux de charge du polyélectrolyte ( $pH = pK_a - 1$ ). Lorsque  $pH > pK_a - 1$ , la densité surfacique de polyélectrolytes adsorbés  $\Gamma$  par une surface de charge opposée suit la loi de variation suivante (directement issue de la neutralisation) :  $\Gamma \sim \sigma / f$ , avec  $\sigma$  le nombre de charges portées par la surface (par unité de surface) et  $f$  le taux de charge des polyélectrolytes. Le profil des monomères en fonction de la distance présente un maximum  $c_{\max} = \phi_{\max}^2$  à une distance caractéristique  $\delta$ . Andelman et al. montrent que cette distance est la longueur dominante du problème [Borukhov98]. En normalisant les grandeurs du système (concentration, potentiel), les différents profils d'adsorption précédents (fig 1-3-1-1\_1)) convergent vers une unique courbe. L'existence de cette longueur permet une description généralisée en terme de loi d'échelle.

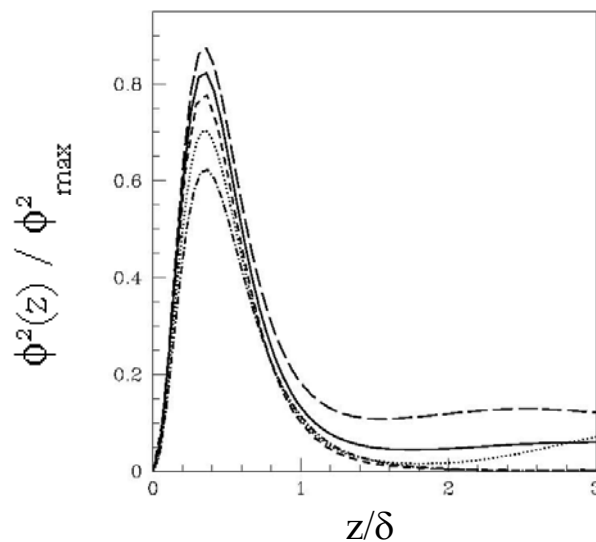


Fig 1-3\_(6). Profils normalisés de la fig 1-3\_(3) (§ précédent). [Borukhov98].

## 1-3-2 Lois d'échelle

### 1-3-2-1 Une Chaîne unique de polyélectrolyte

Le polyélectrolyte de charge linéique  $-\tau e$  (avec  $\tau=f/a$ ) est attiré par la surface de charge surfacique  $\sigma e$  de signe opposée. Il s'adsorbe à la surface et y forme une couche d'épaisseur  $\delta$ . La surface chargée crée un champ électrostatique  $E_{\text{surface}} = \sigma e / \epsilon \epsilon_0$ , qui tend à comprimer le polyélectrolyte de charge  $-Nfe$  sur la surface. Une force d'origine entropique s'oppose à ce confinement [Odjik77]. L'épaisseur  $\delta$ , qui résulte de la balance entre ces deux forces, décroît avec la densité surfacique de charges. La loi de variation de l'épaisseur dépend de la nature du polyélectrolyte (flexibilité) et du domaine de la densité surfacique ( $\sigma$  faible ou élevée).

#### 1-3-2-1-1 Une Chaîne de polyélectrolyte flexible

Trois régimes sont mis en évidence dans l'adsorption d'un polyélectrolyte flexible. [Borisov94].

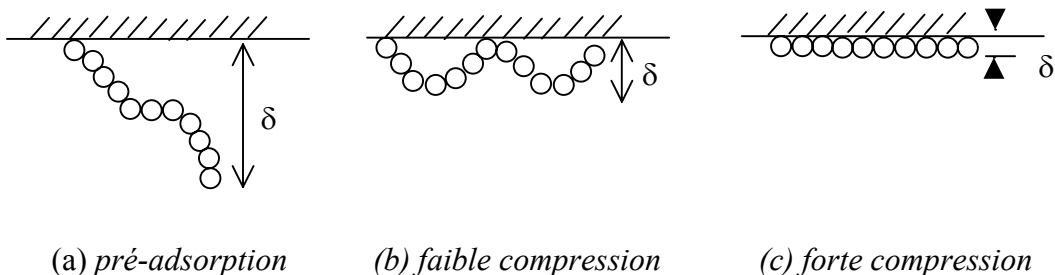


Fig 1-3\_(7). Une chaîne de polyélectrolyte adsorbée sur une surface de charge opposée croissante. La chaîne est représentée par un succession de blobs électrostatiques.

#### (a) pré-adsorption

Avec une faible attraction, le polyélectrolyte s'attache à la surface et s'oriente de manière aléatoire. La surface réduit d'un demi-espace les configurations du polyélectrolyte mais il n'y a pas de réarrangement de sa structure interne. Les forces électrostatiques étant de l'ordre de  $kT$ , l'épaisseur  $\delta$  est inversement proportionnelle à la densité surfacique  $\sigma$ .

#### (b) faible compression

A plus forte densité surfacique, la force électrostatique conduit à une compression transversale du polyélectrolyte. Dans le cas d'un polyélectrolyte flexible, l'énergie de confinement résulte de l'élasticité de la chaîne de blobs. La minimisation de l'énergie libre

pour une chaîne gaussienne (solvant  $\Theta$ ) entraîne une épaisseur  $\delta = (l_B f / a^2)^{-1/3} \sigma^{-1/3}$ , et en bon solvant, l'épaisseur obtenue est peu différente ( $\delta = (l_B^8 f^9 / a^{15})^{-1/21} \sigma^{-1/3}$ ).

(c) forte compression

A des densités surfaciques plus grandes, la chaîne adopte une conformation 2D à plat sur la surface. Elle est représentée comme une succession de blobs de taille  $\delta$  ayant chacun une énergie  $kT$ . A l'intérieur de chaque blob, la chaîne a un comportement de chaîne isolée et n'est pas perturbée par les interactions intramoléculaires des blobs voisins. A des échelles supérieures à  $\delta$ , sans force extérieure latérale, la chaîne a une orientation aléatoire dans le plan de la surface [Maier99]. L'épaisseur de la couche adsorbée est donnée par :  $\delta \propto \sigma^{-\nu/(1+\nu)}$  avec  $\nu = 1/2$  pour une chaîne idéale,  $\nu = 3/5$  en bon et  $\nu = 1/3$  en mauvais solvant. Dans le cas particulier d'un solvant  $\Theta$ , il n'y a pas de changement par rapport aux faibles compressions :  $\delta \propto \sigma^{-1/3}$ .

La décroissance de l'épaisseur  $\delta$  de la couche adsorbée continue avec la densité surface  $\sigma$  jusqu'à ce que  $\delta$  devienne plus petite que la longueur de Gouy-Chapman  $l_{GC}$  qui est l'épaisseur du nuage de contre-ions de la surface ( $l_{GC} \sim 1/\sigma l_B$ ). Aux fortes densités, les contre ions écrantent alors l'interaction surface/polyélectrolyte et  $\delta$  est alors indépendante de  $\sigma$  :  $\delta = af^{-\nu}$ .

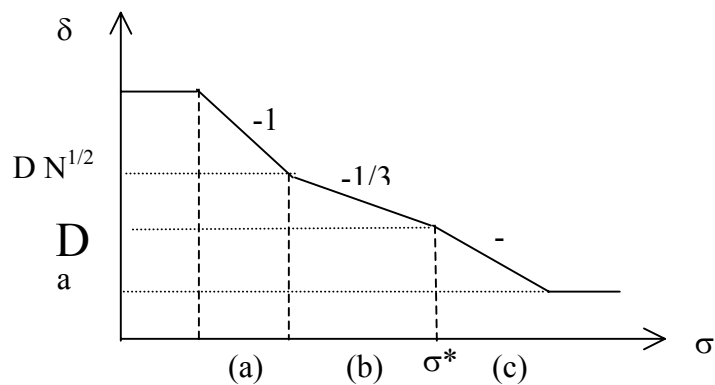


Fig 1-3\_(8) Représentation schématique de l'épaisseur  $\delta$  d'une chaîne polyélectrolyte flexible en fonction du nombre de charges par unité de surface  $\sigma$ .  $D$  est la taille du blob électrostatique, ' $a$ ' la taille du monomère et ' $N$ ' le degré de polymérisation ;  $\nu = 1/2, 3/5, 1/3$  respectivement en solvant  $\Theta$ , en bon solvant et mauvais solvant.

Des simulations Monte Carlo mettent bien en évidence les trois régimes d'absorption prédits par les lois d'échelle [Yamakov99]. Pour des polyélectrolytes plus faiblement chargés, le régime de pré-adsorption n'est pas observé.

### 1-3-2-1-2 Une Chaîne de polyélectrolyte semi-flexible

Dans le cas d'un polyélectrolyte semi-flexible, la force de confinement qui s'oppose à la force électrostatique dépend de sa longueur persistante [Odjik83]. L'énergie de répulsion de confinement est d'autant plus grande que le polyélectrolyte est rigide. Si l'épaisseur de la couche est inférieure à la longueur de persistance, le polyélectrolyte perd un kT par déflexion. Pour des épaisseurs supérieures, la perte est de un kT par blob.

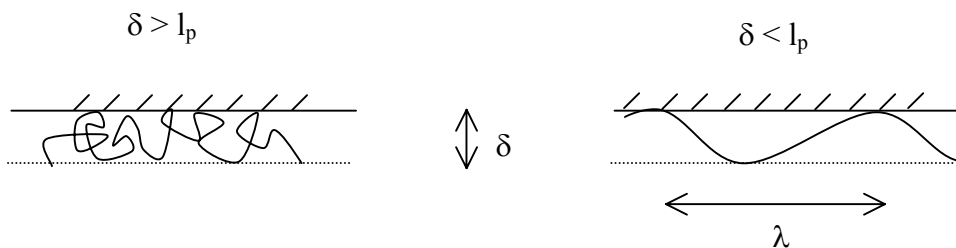


Fig 1-3\_(9). Polyélectrolytes semi-rigides adsorbés à l'interface d'une surface chargée.

Aux faibles compressions ( $\delta > l_p$ ), le polymère a une conformation aléatoire dans la couche d'épaisseur  $\delta$ . La description en terme de polymère flexible est valide. L'épaisseur obtenue est alors  $\delta = (l_B \tau \sigma / l_p)^{-1/3}$  [Andelman00]. Pour des fortes compressions ( $\delta < l_p$ ), le nombre de déflexions ( $F_{\text{conf}} / kT = Na / \lambda$  avec  $\lambda = (\delta^2 l_p)^{1/3}$ ) impose une épaisseur de couche :  $\delta = (l_B \tau \sigma l_p^{1/3})^{-3/5}$  [Netz99]. Ceci correspond au cas où l'adsorption est favorable :  $\delta < \kappa^{-1}$ . Au contraire pour  $\delta \sim \kappa^{-1}$  le polyélectrolyte désorbe [Netz03].

La flexibilité d'un polyélectrolyte *en volume* diminue en augmentant le taux de charge  $\tau$  : passage du régime 'gaussien-persistant' à 'persistant' (cf. § 1-2-3). De même, la nature de la couche de polyélectrolytes *adsorbés* sur une surface de charge opposée dépend également de  $\tau$ . A faible taux de charge ( $\tau < \tau^*$ ) le polyélectrolyte est adsorbé en faisant des boucles, et l'épaisseur de la couche adsorbée est égale à  $\delta = (l_B \tau \sigma / l_p)^{-1/3}$ . Aux taux de charge plus élevés ( $\tau > \tau^*$ ), il est à plat,  $\delta = (\sigma \tau l_B l_p^{1/3})^{-3/5}$ . Ce changement de configuration d'un polymère en boucle à un polymère à plat a lieu pour un taux de charge  $\tau^*$  décroissant avec la charge de

surface. Andelman et Netz ont défini les différents régimes du polyélectrolyte en fonction de la charge de surface adimensionnée  $\Sigma = \sigma l_0^{3/2} l_B^{1/2}$ . Pour des fortes salinités, les interactions électrostatiques sont écrantées, le polyélectrolyte ne s'adsorbe pas ( $\delta \sim \kappa^{-1}$ ).

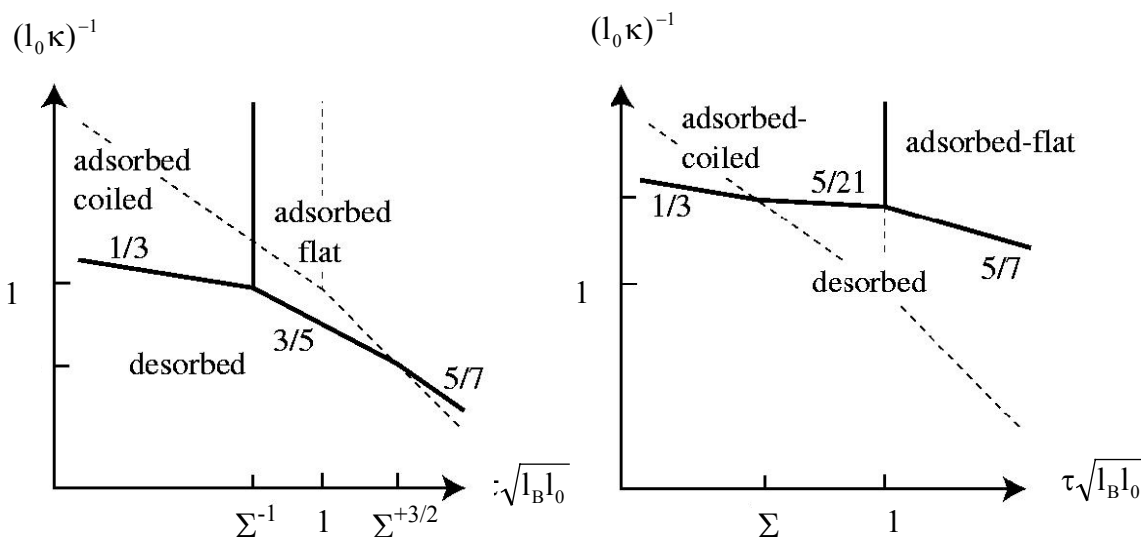


Fig 1-3\_(10). Diagramme d'adsorption d'un polyélectrolyte sur une surface chargée en fonction du taux de charge du polyélectrolyte dans le cas d'une surface a) faiblement chargée  $\Sigma < 1$ , b) fortement chargée  $\Sigma > 1$  où  $\Sigma = \sigma l_0^{3/2} l_B^{1/2}$ . En augmentant  $\tau$ , le polymère adsorbé en boucle avec une épaisseur  $\delta \sim (\sigma\tau)^{-1/3}$  passe à une configuration à plat  $\delta \sim (\sigma\tau)^{-3/5}$ . Le polyélectrolyte ne s'adsorbe plus pour de forte salinité  $\delta \sim \kappa^{-1}$ . En pointillés sont indiquées les lois d'échelle obtenues pour le polyélectrolyte en volume. [Netz03].

### 1-3-2-2 Plusieurs chaînes de polyélectrolyte (sans sel ajouté)

Shklovskii a montré que l'équation de Poisson-Boltzmann ne s'applique pas aux systèmes contenant des ions multivalents, a fortiori à des polyélectrolytes [Shklovskii99]. Elle néglige les effets de corrélation entre les polyélectrolytes. D'autre part, l'approche en champ moyen néglige les fluctuations de concentration dans la direction parallèle à la surface. Ces effets peuvent être si importants qu'ils conduisent à des 'Liquides de Wigner' [Perel99] [Levin99] [Nguyen00].

Aux faibles densités  $\sigma < \sigma^*$  où  $\sigma^* = f/a^2$ , soit  $\delta > D$ , l'épaisseur de la couche adsorbée  $\delta$  est plus grande que la taille d'un blob électrostatique  $D$ . Dans ce régime, les blobs électrostatiques ne sont pas déformés par les interactions avec la surface. L'adsorption se



ramène au cas d'une chaîne unique (§ 1-3-2-1). Aux très faibles densités, l'énergie électrostatique attractive est balancée par l'énergie thermique (régime de pré-adsorption,  $\delta \propto \sigma^{-1}$ ) puis aux densités plus élevées par l'énergie entropique de confinement de la chaîne (régime faible compression,  $\delta \propto \sigma^{-1/3}$ ). [Andelman00] [Varoqui93]. Dobrynin et al. [Dobrynin00,01] assimilent ce régime à un liquide de Wigner 2D : en s'adsorbant les polyélectrolytes substituent les contre-ions de la surface chargée et forment un liquide 2D fortement corrélé dont l'épaisseur décroît avec la densité de surface  $\sigma$ .

Lorsque  $\sigma = \sigma^*$  la charge de surface critique, les blobs électrostatiques compensent exactement la charge de surface  $\sigma$ . La couche adsorbée est constituée alors d'un tapis de chaînes non enchevêtrées en 'close packing' vidé de contre ions.

Aux densités plus élevées  $\sigma > \sigma^*$ , ce qui correspondent à  $\delta < D$ , la couche est plus dense et les interactions monomère-monomère interviennent. Près de la surface où la concentration est élevée, les interactions à trois corps (3<sup>ème</sup> coefficient de viriel) deviennent importantes. L'épaisseur de la couche adsorbée résulte de l'équilibre entre l'attraction électrostatique surface chargée - monomère et la répulsion à courte portée entre monomères [Joanny99,00] [Dobrynin00,01]. L'épaisseur augmente alors avec la densité de charge surfacique :  $\delta \propto \sigma^{1/3}$  en solvant  $\Theta$ ,  $\delta \propto \sigma^{1/9}$  en bon solvant. Les polyélectrolytes forment une couche 3D auto-similaire.

Aux fortes densités  $\sigma > \sigma_{ion}$  (ou  $\delta < l_{GC}$ ), les répulsions entre monomères sont défavorables, et l'adsorption sature. Lorsque la charge de surface augmente, il est alors moins coûteux au système de neutraliser l'interface avec des contre-ions. La quantité de polyélectrolytes adsorbés reste alors constante avec  $\sigma$ , elle ne dépend que du taux de charge  $f$  des polyélectrolytes :  $\Gamma = \sigma_{ion} / f$  avec  $\sigma_{ion} = f^q (a^3 l_B)^{-1/2}$  où  $q = 3/4, 9/10$  respectivement en solvant  $\Theta$ , et bon solvant. Les polyélectrolytes adsorbés forment une structure 3D d'épaisseur constante :  $\delta \sim (a^3 / l_B)^{1/2} f^{-q}$  [Dobrynin00,01].

La variation de la quantité de monomères adsorbés (par unité de surface)  $\Gamma$  en fonction de  $\sigma$  le nombre de charges de la surface (par unité de surface) présente deux régimes définis en fonction de  $\sigma_{ion}$ . Aux faibles densités  $\sigma < \sigma_{ion}$ , la charge de surface est neutralisée (au 1er ordre) uniquement par des polyélectrolytes, la quantité adsorbée suit alors la loi  $\Gamma \approx \sigma / f$  (à la surcompensation près), ce régime est appelé "régime I". Aux densités élevées  $\sigma > \sigma_{ion}$ , la charge de surface est neutralisée par un mélange de polyélectrolytes et de petits ions. La

quantité  $\Gamma$  suit la loi  $\Gamma \approx \sigma_{ion}/f$ . Au delà de  $\sigma_{ion}$ , la quantité  $\Gamma$  sature et ce sont les petits ions qui neutralisent toute augmentation de la charge de surface. Pour un polyélectrolyte donné, cette densité ne dépend que de  $f$ , et la quantité  $\Gamma$  dans ce régime appelé "régime II" est alors fixée par  $f$ .

Sur les figures suivantes, sont résumées les lois d'échelles de l'épaisseur de la couche adsorbée (fig 1-3\_(11)) ainsi que la représentation des polyélectrolytes dans cette couche (fig 1-3\_(12)) en fonction du nombre de charges  $\sigma$  porté par la surface.

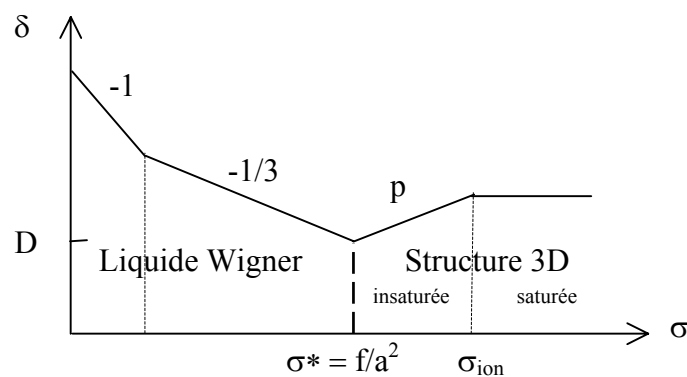


Fig 1-3\_(11). Epaisseur  $\delta$  d'une couche adsorbée de polyélectrolytes flexibles sur une surface de charge opposée en fonction de  $\sigma$  le nombre de charges de la surface (par unité de surface). Etude dans la limite des faibles salinités  $\kappa\delta \ll 1$ .  $p=1/3$  en solvant  $\Theta$ , et  $p=1/9$  en bon solvant. [Dobrynin00].

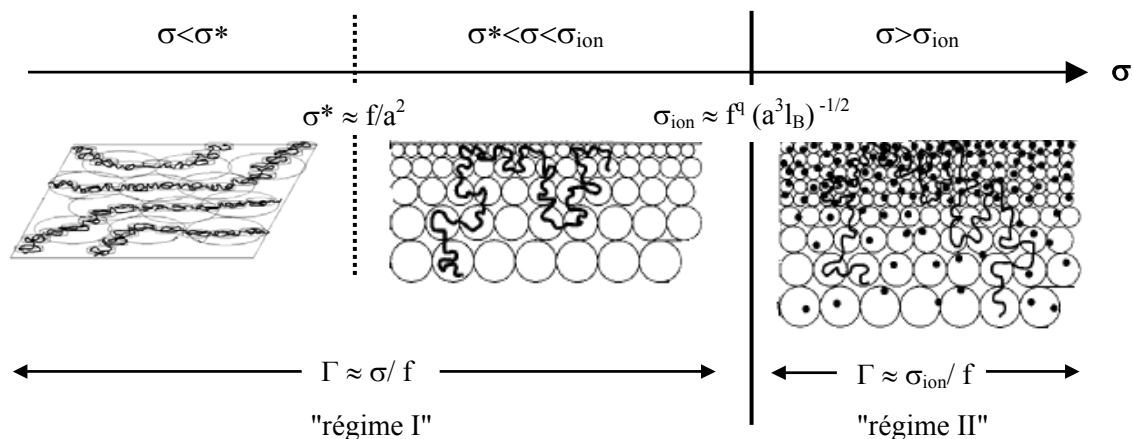


Fig 1-3\_(12). Représentation schématique d'une couche adsorbée de polyélectrolytes flexibles sur une surface de charge opposée portant  $\sigma$  charges par unité de surface. Différents régimes d'absorption sont prédits en augmentant  $\sigma$  (gauche à droite). Dans le régime I, soit  $\sigma < \sigma_{ion}$ , la surface chargée est neutralisée uniquement par les polyélectrolytes. La quantité de

polyélectrolytes adsorbée  $\Gamma$  (exprimée en monomères par unité de surface) suit la loi :  $\Gamma \approx \sigma / f$  (à la surcompensation près) où  $f$  est le taux charge des polyélectrolytes. Aux faibles densités ( $\sigma < \sigma^*$ ) les polyélectrolytes s'adsorbent à plat, et aux densités intermédiaires ( $\sigma^* < \sigma < \sigma_{ion}$ ) ils forment une couche 3D. Dans le régime II, soit  $\sigma > \sigma_{ion}$ , la densité de polyélectrolytes  $\Gamma$  sature et ne dépend que de  $f$  :  $\Gamma_{ion} \approx \sigma_{ion} / f$ , où  $\sigma_{ion} \approx f^q (a^3 l_B)^{-1/2}$ ,  $q=3/4$  en solvant  $\Theta$ , et  $q=9/10$  en bon solvant. La surface chargée est alors neutralisée à la fois par les polyélectrolytes et par des petits ions. [Dobrynin01,01]

### 1-3-3 Surcompensation

La charge surfacique est notée  $\sigma e$ , et  $-f\Gamma e$  est la charge apportée par les  $\Gamma$  monomères de polyélectrolytes adsorbés par unité de surface. La charge totale portée par la surface recouverte de la couche adsorbée est alors donnée par  $\Delta\sigma e = (\sigma - f\Gamma) e$ . A l'ordre 0, la surface est neutralisée par les polyélectrolytes  $\sigma = f\Gamma$ , et  $\Delta\sigma = 0$ . Si la charge de surface avec les polyélectrolytes adsorbés change de signe  $\Delta\sigma < 0$ , cela correspond à une situation de surcompensation.

Ce phénomène de surcompensation de charge est l'ingrédient physique essentiel dans la réalisation de structure en multi-couches. Les premières expériences de ce type ont été réalisées par Decher et al. dans les années 90 [Decher97,98]. Les multi-couches sont formées par l'adsorption de couches successives de polyélectrolytes dont la charge est alternativement positive et négative. Il est ainsi possible de fabriquer des structures jusqu'à plusieurs dizaines de couches.

Dans cette étude, les polyélectrolytes sont supposés en régime dilué dans un solvant  $\Theta$ . Aux faibles densités surfaciques  $\sigma < \sigma^*$  (avec  $\sigma^* = f/a^2$ ) et aux faibles salinités, la quantité de polyélectrolytes adsorbée  $\Gamma$  est toujours faiblement en excès. Ceci est dû à la formation de boucles qui maintiennent des charges éloignées de la surface. La surcompensation de charge est alors  $\Delta\sigma / \sigma \approx \kappa\delta(1 + (\delta/D)^2)$  [Joanny99] ou  $\Delta\sigma / \sigma \approx \kappa\delta(\delta/D)^2$  [Dobrynin01] où  $D$  est la taille du blob électrostatique  $D = a(a/f^2 l_B)^{1/3}$  et  $\delta$  la taille de l'épaisseur adsorbée  $\delta = (l_B f \sigma / a^2)^{-1/3} = D(\sigma / \sigma^*)^{-1/3}$  (en solvant  $\Theta$ ). Ce qui conduit pour l'étude de Dobrynin à une surcompensation qui ne dépend que de  $f$  :  $\Delta\sigma = \kappa\sigma^* D \propto \kappa f^{1/3}$  ; pour celle de Joanny, la surcompensation croît avec  $f$  et  $\sigma$  :  $\Delta\sigma \propto \kappa f^{1/3} (1 + (\sigma / \sigma^*)^{2/3})$ . Quand la longueur de Debye tend vers l'infini (salinité nulle), cette surcompensation disparaît. En pratique la longueur

d'écrantage inclut la concentration en volume des polyélectrolytes et de leurs contre-ions, qui bien que faible, évite la divergence en absence de sel.

Aux densités  $\sigma^* < \sigma < \sigma_{\text{ion}}$ , Dobrynin et al. prédisent une surcompensation qui suit les variations suivantes :  $\Delta\sigma / \sigma \approx \kappa D(\sigma^* / \sigma) - \kappa^2 \delta^2$  avec une épaisseur de polyélectrolytes dans ce régime  $\delta = (\sigma a^6 / f^3 l_B)^{1/3} = D(\sigma / \sigma^*)^{+1/3}$  [Dobrynin01]. Elle décroît avec  $\sigma$  et croît avec  $f$  :  $\Delta\sigma \approx \kappa \sigma^* D(1 - \kappa D(\sigma / \sigma^*)^{5/3}) \propto \kappa f^{1/3} (1 - \kappa a(a/l_B)^{1/3} f^{-7/3} (a^2 \sigma)^{5/3})$ . Au contraire, Joanny prédit une surcompensation qui croît avec  $\sigma$  :  $\Delta\sigma / \sigma \approx \kappa \delta \approx \kappa D(\sigma / \sigma^*)^{1/3}$  soit  $\Delta\sigma \propto \kappa f^{-1} \sigma^{4/3}$  [Joanny99].

Récemment, une étude d'Aubouy et al. [Manguy02] montre que dans le cas de très longues chaînes, l'adsorption entraîne une super-compensation ( $\Delta\sigma > |\sigma|$ ), la charge de surface totale variant en  $N^{1/2}$ .

#### 1-3-4 Cinétique d'adsorption

Les études théoriques, développées dans les paragraphes précédents, traitent de l'adsorption à l'état d'équilibre. Dans la pratique, une cinétique d'adsorption existe, et elle dépend des caractéristiques des polymères adsorbés. Pour certains systèmes, l'état d'équilibre peut ne pas être atteint : les systèmes peuvent se bloquer dans des états métastables ou tendre tellement lentement vers l'état d'équilibre qu'il est rendu difficilement accessible expérimentalement.

Vers la fin des années 80, De Gennes décrit en 2 étapes le processus d'adsorption pour des polymères neutres [DeGennes88]. Dans un premier temps, les chaînes doivent franchir à proximité de l'interface une barrière d'origine entropique due aux chaînes déjà adsorbées. Dans un deuxième temps, elles pénètrent dans la couche adsorbée pour entrer directement en contact avec la surface. L'arrivée des nouvelles chaînes engendre alors une réorganisation de la couche. Joanny a affiné cette approche en tenant compte des configurations statistiques des chaînes adsorbées (boucle, train, queue) et de celle de la chaîne s'adsorbant (ancrage de la nouvelle chaîne par un monomère en milieu ou bout de chaîne) [Joanny95].

Ces théories ont été ensuite étendues aux systèmes chargés. Cohen Stuart a étudié la cinétique d'adsorption de polyélectrolytes par une surface de charge opposée [CohenStuart97]. Les chaînes adsorbées rencontrent de la part des polyélectrolytes déjà adsorbés une barrière entropique (interaction de volume exclu) et électrostatique (répulsion entre monomères de

même charge). Les simulations mettent en évidence deux temps caractéristiques : les temps courts liés à la neutralisation de la charge de surface par les polyélectrolytes, et les temps longs qui correspondent à la surcompensation. A faible salinité, l'étude montre que la cinétique est particulièrement lente aux faibles salinités, et que l'équilibre est donc difficilement atteint. Ces temps caractéristiques ont été étudiés en fonction des charges du système. D'une part, la cinétique du système est plus lente avec des densités surfaciques  $\sigma$  décroissantes. En effet, les simulations montrent que le poids relatif de la surcompensation (temps longs) augmente quand  $\sigma$  diminue, et le temps d'adsorption augmente. D'autre part, la dépendance en  $f$  n'est pas monotone. Le temps de formation du film commence par croître puis décroît avec  $f$ . En effet aux faibles  $f$ , on tend vers une situation de polymères neutres, il n'y a pas de barrière à l'adsorption due à la surcompensation, l'adsorption est relativement rapide. En augmentant  $f$ , la barrière à l'adsorption croît et le temps d'adsorption aussi. Cependant aux fort taux de charge, la quantité adsorbée est faible et le temps d'adsorption est de nouveau court.

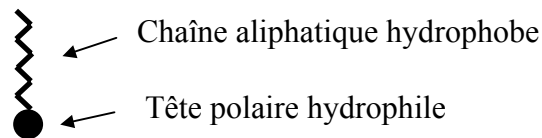
Dans ces approches, les chaînes sont supposées suffisamment courtes. Avec des chaînes très longues, la réorganisation des chaînes adsorbées peut entraîner des phénomènes d'étranglements capables de figer la couche dans un état métastable. D'autre part, l'adsorption des polyélectrolytes n'est pas sous contrôle thermodynamique, comme le considère les théories, mais sous contrôle cinétique. Expérimentalement, cela donne lieu à des comportements de l'adsorption qui dépendent de l'histoire. Le système reste dans des minimums locaux d'énergie. De nombreuses expériences ont ainsi mis en évidence des hystérésis du comportement [Raviv02] [Sukhisvili98,99] [Théodoly99].

## Chapitre 2 : Film de Langmuir

Dans ce chapitre, on s'intéresse aux propriétés des molécules amphiphiles. Elles sont utilisées pour former le plan chargé à la surface libre de la solution de polyélectrolytes.

### 2-1 Introduction

Les molécules **amphiphiles** sont composées de deux parties antagonistes : l'une hydrophobe, l'autre hydrophile. La partie hydrophobe appelée la 'queue' est formée d'une ou plusieurs chaînes hydrocarbonées (chaînes aliphatiques). La partie hydrophile, la 'tête', est un groupement polaire ou ionique, plus ou moins complexe (acide carboxylique, amine, acide aminé, groupes phosphorés).



Ces molécules portent également le nom de **tensioactifs** ou **surfactants** (issu du terme 'SURFace ACTive agENT'), ils traduisent les effets qu'ont ces molécules sur la tension de surface d'un liquide. La limite de solubilité d'une molécule est liée d'une part à l'hydrophilie de la tête (nature du groupement polaire) ; et d'autre part à l'hydrophobicité de la queue (plus le nombre ou la longueur de chaîne carbonée est grand plus la solubilité diminue).

Dans le cas de molécules **insolubles**, les molécules s'accommodent en formant des films monomoléculaires à la surface de l'eau, de façon à placer chacune des parties (hydrophobe/hydrophile) dans le milieu avec lequel elles ont le plus d'affinité. Le film bidimensionnel alors formé s'appelle *film de Langmuir*. Les molécules adsorbées à l'interface air-eau sont ancrées au substrat aqueux par leurs têtes polaires. Lorsque les têtes polaires sont ionisables, le film formé à l'interface peut être assimilé à un plan chargé, dont la densité surfacique de charge est facilement variée par une compression du film. Ce qui n'est pas le cas avec une surface solide, où la charge de surface est fixe.

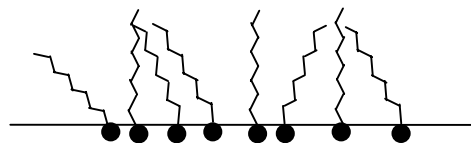


Fig 2-1\_(1). Représentation schématique d'un film monomoléculaire à l'interface air-eau

Remarque : dans le cas de molécules **solubles**, l'association de molécules n'est pas uniquement en surface. Bien que solubles, les molécules présentent une affinité particulière pour la surface et y forment un film peu dense appelé *film de Gibbs*. Au-dessus d'une concentration dite micellaire critique, les molécules ajoutées forment en volume des structures plus complexes : micelle, bicouche, vésicule. Les molécules s'arrangent afin de minimiser les contacts des groupes hydrophobes avec l'eau : elles présentent leurs têtes hydrophiles à l'eau et associent entre elles les queues hydrophobes.

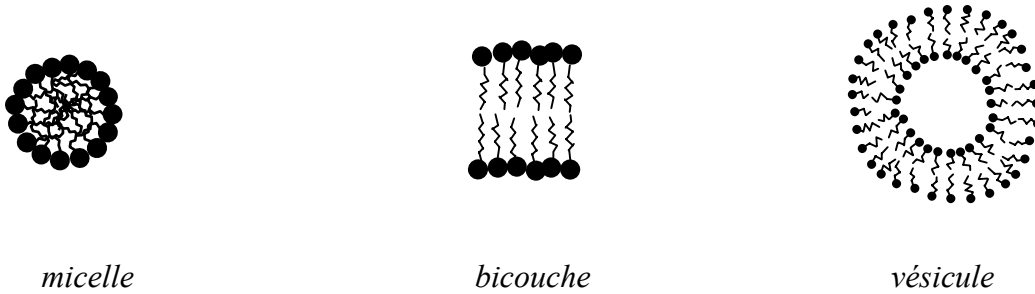


Fig 2-1\_(2). Association de molécules solubles dans l'eau.

## 2-2 Energie de surface

Une molécule en surface ne ressent que la moitié des interactions qu'elle aurait en volume (fig 2-2\_(1)), il est donc énergétiquement moins favorable pour une molécule d'être située en surface qu'en volume. Créer une interface entre deux milieux non miscibles coûte donc de l'énergie.

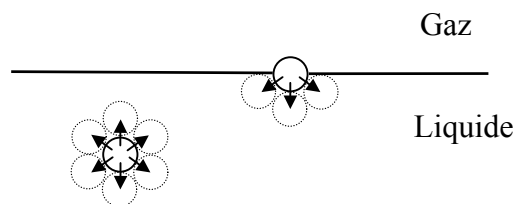


Fig 2-2\_(1). Une molécule en surface ne ressent que la moitié des interactions qu'elle aurait en volume.

Pour accroître l'aire de l'interface d'une quantité  $d\Sigma$  à pression et à température fixées, il faut fournir un travail :  $\delta W = \gamma d\Sigma$  où  $\gamma$  est appelée tension superficielle. Cette grandeur est liée à l'énergie  $U$  de cohésion du liquide par unité de surface :  $U = 2\gamma$ . De manière générale, l'eau a

une tension superficielle particulièrement élevée, comparée aux autres liquides ( $\pi_{\text{eau}} = 72.75$  mN/m à 20°C). Sa forte cohésion est due aux liaisons hydrogènes.

La présence d'un film monomoléculaire à l'interface entre deux milieux change les paramètres physiques de cette interface. Les molécules amphiphiles rendent plus compatibles les deux milieux, et l'énergie à fournir est moins importante ( $\gamma$  diminue). Pour une monocouche déposée sur un liquide, nous pouvons écrire la différentielle de l'énergie libre de surface :

$$dF_s = -S_s dT + \gamma d\Sigma + \sum_i \mu^i dn_s^i$$

l'indice  $s$  se rapporte aux grandeurs purement bidimensionnelles, pour lesquelles il existe un homologue tridimensionnel.  $\Sigma$  est l'aire de la surface,  $\mu$  et  $n$  sont respectivement le potentiel chimique et le nombre de moles des différentes espèces  $i$  présentes à la surface. Pour écrire l'énergie du film seul, il faut soustraire à l'énergie libre de surface celle de l'eau pure :

$$dF_s^{\text{film}} = dF_s - dF_s^{\text{eau}} \quad \text{avec} \quad dF_s^{\text{eau}} = -S_s^{\text{eau}} dT + \gamma_0 d\Sigma$$

$$dF_s^{\text{film}} = -(S_s - S_s^{\text{eau}}) dT + (\gamma - \gamma_0) d\Sigma + \sum_i \mu^i dn_s^i$$

La différence entre la tension de surface du substrat liquide pur  $\gamma_0$  et du film  $\gamma$  est ainsi l'analogue bidimensionnel de la pression :

$$\pi = - \left( \frac{\partial F_s^{\text{film}}}{\partial \Sigma} \right)_{T, n_i} = \gamma_0 - \gamma$$

Cette quantité appelée pression de surface est mesurable avec une balance de Wilhelmy. Ce dispositif permet d'obtenir des isothermes ( $\pi, \Sigma$ ) à 2D, équivalents des isothermes ( $P, V$ ) à 3D des fluides.

## 2-3 Isothermes

Une isotherme consiste à mesurer à une température fixée, la pression de surface en fonction de  $\Sigma$  l'aire occupée par le film de tensioactifs. En comprimant le film, la tension de surface  $\gamma$  diminue et donc la pression  $\pi = \gamma_0 - \gamma$  augmente. Ce système permet d'obtenir des diagrammes de phases bidimensionnelles. Chaque plateau marque la coexistence de deux phases, c'est la signature d'une transition du premier ordre.



D'un point de vue thermodynamique, ce système présente trois variables : la température, la pression, et la densité du film. D'après la règle des phases de Gibbs, la variance du système  $v = c + 2 - \phi$ , pour un corps pur ( $c=1$ ) et avec la coexistence de deux phases ( $\phi = 2$ ), vaut  $v = 1$ . Dans le cas d'un film comprimé à température fixée, la pression reste donc constante lors d'une transition.

Idéalement, les plateaux sont rigoureusement horizontaux. Expérimentalement, on trouve que la pente n'est pas parfaitement nulle. Les interactions répulsives dans le film, ainsi que le contrôle difficile du taux d'humidité de l'air, explique habituellement la légère pente.

Une isotherme schématique, est présentée pour décrire les changements de phases caractéristiques d'un film bidimensionnel. La pression de surface est tracée en fonction de  $A$  l'aire occupée par molécule du film ( $A = \Sigma / \text{molec}$  avec  $\Sigma$  l'aire de la surface).

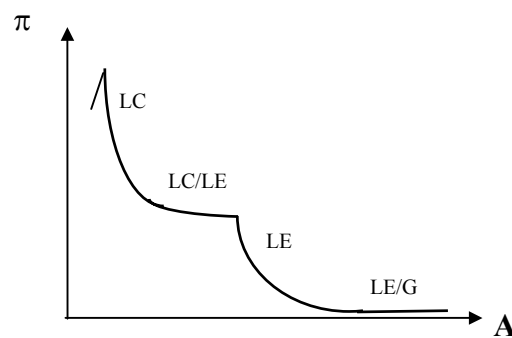


Fig 2-3\_(1). Représentation schématique d'une isotherme. Diagramme de transitions de phases bidimensionnelles  $\pi(A)$  équivalent au diagramme  $P(V)$  à 3D. Notations : G gaz, LE Liquide Expansé, LC Liquide Condensé.

Aux très grandes aires par molécule, le film est à l'état gazeux. En augmentant la densité du film, un plateau de coexistence de phases apparaît. Le film présente alors des zones de Liquide Expansé (LE) en présence de gaz : il s'agit d'un régime de mousse.

Aux densités plus élevées, le film sort de la coexistence de phase, il ne se présente que sous la phase LE. Rapidement une nouvelle transition apparaît : coexistence de phases de liquides de densités différentes : Liquide Expansé (LE) - Liquide Condensé (LC). La largeur et la hauteur du plateau dépendent de la température. La zone de transition est délimitée, tout comme les diagrammes  $P(V)$  tridimensionnels, par la courbe binodale en forme de cloche. Au dessus d'une température supérieure à une température critique ce plateau disparaît.

Pour les plus petites aires par molécule, seule la phase plus dense (LC) reste. A haute densité, la pression atteint un maximum puis chute brutalement. La monocouche devient instable : le film trop fortement comprimé s'effondre au profit de phase 3D (multicouches ou petits cristaux).

En conclusion, les films monomoléculaires ont fait l'objet de nombreuses études depuis leur découverte au début du XIX ème siècle par le chimiste et physicien Langmuir. C'est un système modèle pour l'étude des transitions de phases en dimension 2. Une description plus détaillée des diagrammes peut être trouvée dans la littérature [Gaines].





Langmuir  $\sigma$  est directement liée à la densité surfacique de charge ( $\sigma_e$ ). La gamme explorée s'étend de 0.18 à 1.8 molec/nm<sup>2</sup> ce qui correspond à une aire par molécule comprise entre 55 et 550 Å<sup>2</sup>. En phase 'gazeuse', l'espace disponible par molécule est important : les chaînes aliphatiques peuvent s'orienter librement. Elles se redressent de plus en plus aux phases plus denses. 55 Å<sup>2</sup> est l'aire minimale que peut occuper une molécule de DODA, compte tenu de l'encombrement des deux chaînes [Engelking00]. Cette valeur est donnée à titre indicatif (à température ambiante, sur eau pure), elle est dépend bien évidemment des conditions dans lesquelles sont les molécules (température, pH, sel...).

### 3-2 Polyélectrolytes

Le polyélectrolyte choisi est le poly(acide acrylique) ou PAA. Les solutions de polyélectrolytes ont été réalisées à partir de solutions-mères à 50 % en masse (Sigma-Aldrich) diluées dans l'eau ultra pure (18.2 MΩ).

La masse molaire moyenne est de  $M_w = 5000$  g/mol, donnée avec une polydispersité de 2.43. Il s'agit d'un polymère court : le degré de polymérisation est d'environ  $\langle N \rangle \approx 69$  monomères par chaîne. La longueur occupée par chaque monomère correspond à deux liaisons C-C (1.53 Å chacune) et, compte tenu des angles entre les liaisons, elle est égale à 2.48 Å. La longueur de persistance sans charge  $l_0$  du polymère est alors de l'ordre de deux monomères  $l_0 \sim 5$  Å.

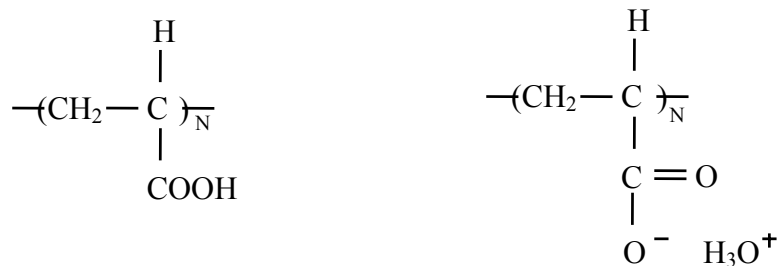


Fig 3-2\_(1). Le poly(acide acrylique) ou PAA est un poly(acide) faible : la degré de dissociation  $\alpha$  des groupements carboxyles, présents dans chaque monomère, dépend du pH de la solution. La chaîne est composée en moyenne de  $N \sim 70$  monomères de taille  $a \sim 0.25$  nm.

Le poly(acide acrylique) est un poly(acide) faible. En se dissociant dans l'eau, une partie des groupes carboxyles COOH libère des ions hydroniums et la chaîne, appelée polyanion, porte alors des charges aléatoirement réparties le long de son squelette.

La solubilité d'une chaîne de polymère est liée aux interactions entre le squelette d'hydrocarbure et les molécules d'eau. Les monomères évitent le plus possible les interactions avec le solvant (interactions hydrophobes), les chaînes sont en mauvais solvant (annexes I-1-2-2, I-1-2-3). Ces effets provoquent l'effondrement de la chaîne [Essafi96] [Théodoly99] [Rubinstein95,99]. La présence de groupements chargés augmente la solubilité de la chaîne. Mais à faible degré de déprotonation, la structure d'un polyélectrolyte peut être fortement dominée par le caractère hydrophobe des monomères non chargés. Le PAA a été choisi pour son faible comportement hydrophobe, ce qui n'est pas le cas de tous les poly(acides) faibles [Blaakmeer90]. Les propriétés du PAA dans l'eau à température ambiante sont proches de celles d'une solution de polyélectrolytes en solvant  $\Theta$  (volume exclu  $v=0$ ) [Brandrup99].

La configuration du polymère en solution dépend de l'interaction entre monomères. Dans le cas des polyélectrolytes, il faut ajouter aux interactions de Van de Waals et de volume exclu, l'interaction électrostatique répulsive entre monomères chargés. Comme nous l'avons vu (§ 1-2-3), aux taux de charge élevés ( $f > a/l_B$ ), le taux de charge 'effectif'  $f_{\text{eff}}$  de la chaîne sature, la condensation de Manning intervient afin d'assurer une distance de 7.2 Å entre charges. Dans le cas du PAA, la taille du monomère étant d'environ 2.5 Å, cela se produit quand plus de 1 monomère sur 3 est ionisé ( $f \sim 0.35$ ). Le taux de charge impose à la chaîne (de longueur de persistance sans charge  $l_0$ ) une rigidité (§1-2-3). Lorsque  $f > a(l_B l_0)^{-1/2}$ , les chaînes sont rigides (régime persistant). Pour le PAA, le régime 'persistant' serait atteint pour un taux  $f > 0.46$  ce qui est exclu d'après Manning ; d'autre part, même si ce régime était atteint, les chaînes sont trop courtes pour avoir leur taille influencée (§1-2-5). Le PAA est un polyélectrolyte flexible comme la plupart des polymères synthétiques.

Selon la concentration de la solution en polymères, les chaînes interagissent différemment entre elles. Le passage d'un régime dilué à semi-dilué s'effectue à la concentration  $c^*$ . Cette concentration correspond au recouvrement des chaînes où la concentration en solution devient égale à la concentration locale d'une chaîne :  $c^* \sim N/R^3$ , en solvant  $\Theta$   $c^* \sim N^{-2} f^{-2} l_B^{-1} a^{-2}$  (§1-2-4-2). Dans la gamme des taux de charges explorée,  $c^* > 50$  mM. Dans nos expériences, nous avons utilisé des solutions faiblement concentrées :  $c=0.17$  mM, soit  $1.7 \cdot 10^{-4}$  moles de monomères par litre (soit 12.5 ppm). A cette concentration diluée en polyélectrolytes

( $c \ll c^*$ ), nous avons vérifié que l'auto-adsorption est négligeable : la tension de surface d'une solution de PAA décroît de moins de 0.5 mN/m sur plusieurs heures. Le PAA présente donc une très faible activité de surface et est parfaitement soluble dans l'eau [Obuko88] [Ishirumo80].

Les tailles caractéristiques du PAA sont celles d'un polyélectrolyte flexible en régime dilué dans un solvant  $\Theta$ . Dans la limite sans charge, la taille du polymère est celle d'une pelote gaussienne :  $R \sim 2$  nm (§1-2-2-1). La présence des charges étire la chaîne. Les dimensions du polymère (longueur  $R$  de la chaîne et diamètre  $D$  du blob électrostatique) ont été introduites au chapitre 1 :  $D \approx a(f^2 l_B)^{1/3}$  et  $R = Na(f^2 l_B / a)^{1/3}$  (§1-2-4-1). Sur le schéma suivant est représentée l'évolution de la conformation de la chaîne en fonction de  $f$ , le taux de charge effectif de la chaîne.

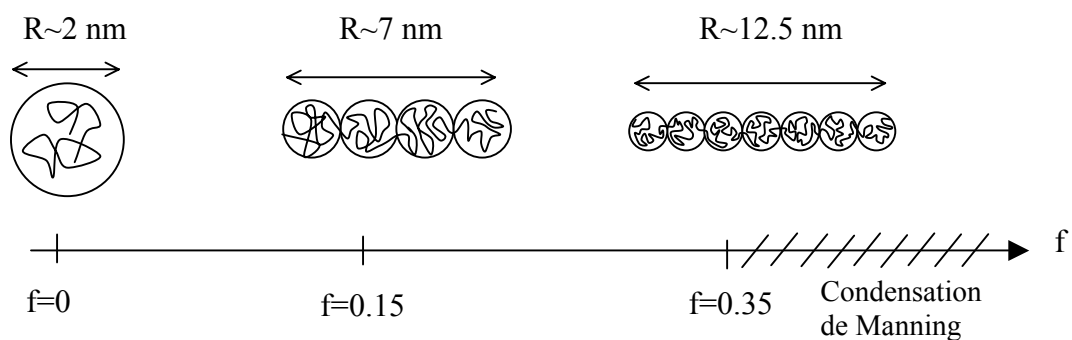


Fig 3-2\_(2). Chaîne de PAA en solution diluée en fonction du taux de charge.

Les propriétés du poly(acide acrylique), noté PAA, sont celles d'un polyélectrolyte flexible en condition de solvant  $\Theta$ . Lorsque le taux de charge  $f$  augmente, la longueur de la chaîne  $R$  s'étire et est constituée de blobs de taille  $D$  de plus en plus petits. NOTE : la taille et le nombre de blobs ne sont pas respectés dans cette représentation schématique. Théoriquement,  $f \sim 0.15$  : la chaîne possède 11 blobs de taille 0.6 nm, et  $f \sim 0.36$  : 35 blobs de taille 0.35 nm.

Le pH d'une solution à 0.17 mM de PAA est de 4.7. Afin d'augmenter le nombre de monomères ionisés le long de la chaîne, de la soude a été ajoutée en solution. La courbe de dosage (graphe 3-2\_(3) gauche) permet de suivre le pH en fonction de la quantité de NaOH ajoutée. A partir de l'équation d'électroneutralité des espèces chargées en solution  $[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [COO^-]$ , la quantité de  $COO^-$  est déterminée ; et le taux de

dissociation  $\alpha$  des polyélectrolytes est alors calculé en fonction du pH :  $\alpha(\text{pH}) = [\text{COO}^-(\text{pH})]/(0.17 \cdot 10^{-4})$ . Sur la fig 3-2\_(3) de droite, les taux de dissociation aux différents pH déduits de nos expériences sont comparés aux résultats obtenus par d'autres chercheurs [Mandel81] [Kawasagushi69] (cf. annexe III).

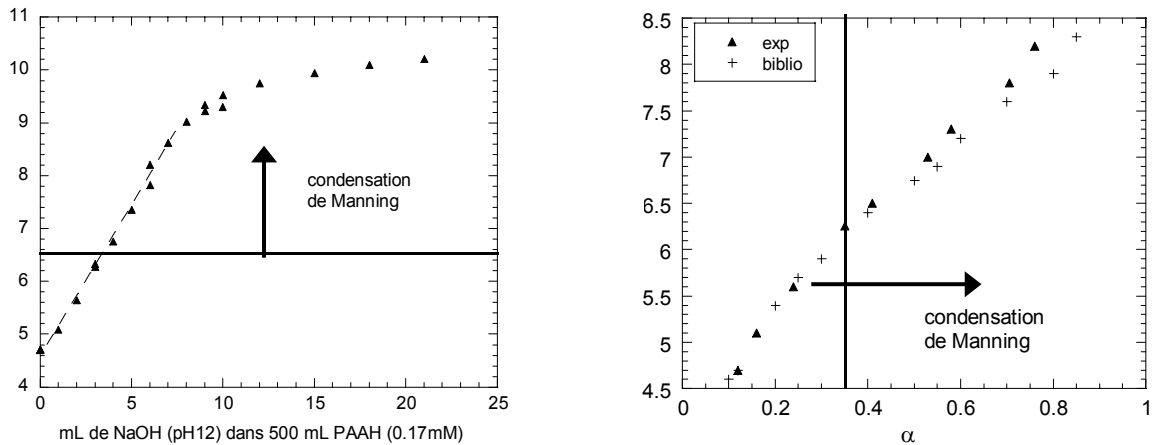


Fig 3-2\_(3). Graphe de gauche : courbe de dosage de 500 mL de la solution de PAA diluée dans de l'eau (0.17mM) par de la soude concentrée 0.01 M. Graphe de droite : correspondance du pH mesuré avec le taux de dissociation  $\alpha$ . En triangle, taux de dissociation déduit des mesures expérimentales à partir de l'électroneutralité ; comparé aux taux des références bibliographiques représentés par les croix [Mandel81] [Kawasagushi69] (cf. annexe III)

Les expériences avec les plus faibles taux de charge ont été réalisées avec la concentration de 0.17 mM en PAA sans aucun ajout :  $f \sim 0.12$ ,  $\text{pH} = 4.7$ . Ce faible taux de charge correspond à une dissociation d'environ 1 monomère sur 8, les autres monomères restant alors neutres. La distance moyenne entre monomères chargés est de  $20 \text{ \AA}$ . L'ajout d'une quantité de soude en solution augmente le taux de charge et la distance entre monomères chargés diminue. Lorsqu'elle devient de l'ordre de  $l_B$  ( $7 \text{ \AA}$ ), ce qui correspond à des  $\text{pH} > 6.5$ , la condensation de Manning intervient. Dans les mesures (fig 3-2\_(3) de droite), le taux de dissociation  $\alpha$  est déduit du pH, qui correspond expérimentalement à la concentration d'ions  $\text{H}^+$  libres en solution. En dessous de la condensation de Manning, le taux de charge du polyélectrolyte est directement égale à  $\alpha$ . Au dessus de la condensation, les ions  $\text{H}^+$  continuent de se libérer, mais des contre-ions  $\text{Na}^+$  viennent se condenser près de la chaîne. Le taux de dissociation ne



permet pas de connaître le taux de charge effective du polyélectrolyte (fortement chargé). Théoriquement, il est figé à  $f_{\text{eff}} \sim a/l_B \sim 0.35$  (§1-2-3).

Une mesure de la pression osmotique en fonction du pH nous a permis de vérifier expérimentalement ce résultat. La pression osmotique est sensible à la quantité d'ions libres en solution, et permet donc de déterminer le taux de charge effectif du polyélectrolyte  $f_{\text{eff}}$ . Et comme précédemment, le taux de dissociation  $\alpha$  est directement relié par l'équation d'électroneutralité à la quantité de NaOH ajoutée. Sur la fig 3-2\_(4) est représentée le taux de charge effectif  $f_{\text{eff}}$  en fonction du taux de dissociation  $\alpha$ . L'ajout de soude ionise le PAA. A faible quantité de soude ajoutée, la pression osmotique augmente comme la quantité d'ions  $\text{Na}^+$  ajoutée, dans ce régime :  $f_{\text{eff}} = \alpha$ . En continuant d'augmenter la quantité de NaOH ajoutée, la pression mesurée sature. Une partie des ions  $\text{Na}^+$  se condense près des chaînes de polyélectrolyte. Le taux de charge effectif (du polyélectrolyte en volume) sature progressivement et non brutalement comme le suggère la théorie (fig 1-2-3\_(1)). La valeur de la charge effective à saturation est proche de la valeur théorique ( $f_{\text{eff}} \sim 0.35$ ).

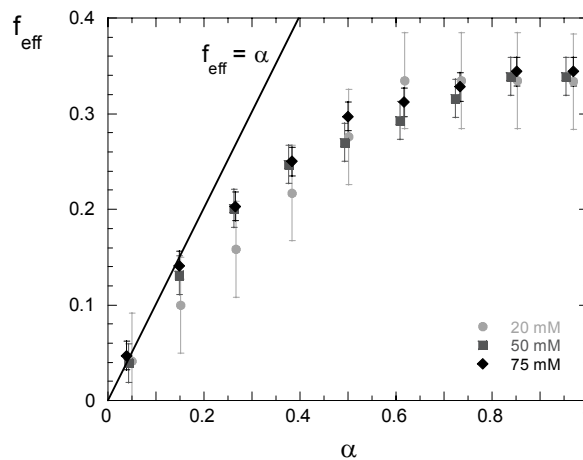


Fig 3-2\_(4). Taux de charge effectif  $f_{\text{eff}}$  (en volume) des polyélectrolytes en solution dans l'eau en fonction du taux de dissociation  $\alpha$  pour différentes concentrations de polyélectrolytes (20, 50 et 75 mM). Aux faibles taux de dissociation  $f_{\text{eff}} = \alpha$ . En augmentant le taux de dissociation  $\alpha$ , le taux de charge effective  $f_{\text{eff}}$  sature progressivement : la condensation de Manning intervient, des contre-ions viennent se condenser sur les polyélectrolytes.

### 3-3 Polyélectrolytes adsorbés par un film de Langmuir

La solution de polyélectrolyte (PAA) est versée dans une cuve. Par soucis de propreté, la surface libre est nettoyée avec une pipette reliée à une trompe à eau qui aspire les éventuelles poussières et impuretés résiduelles en surface. Les molécules amphiphiles (DODA) sont ensuite déposées à l'aide d'une seringue à la surface de la solution diluée de polyélectrolytes (PAA).

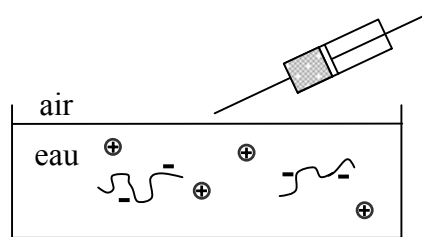


Fig 3-3\_(1). La solution de DODA diluée dans du chloroforme est déposée à l'aide d'une seringue à la surface libre de la solution diluée de PAA.

Les molécules amphiphiles (DODA) forment un film monomoléculaire chargé (fig 3-3\_(2)). La densité n'est pas toujours homogène, cela dépend des transitions de phase du film. Mais en première approximation, le film peut être assimilé à une surface chargée de densité moyenne  $\sigma$ . Les molécules étant insolubles, la densité surfacique de charge  $\sigma_e$  du film de Langmuir est alors parfaitement connue.

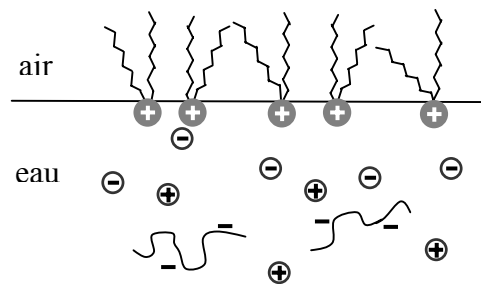


Fig 3-3\_(2). Les molécules amphiphiles de DODA forment un film monomoléculaire chargé positivement à la surface libre de la solution diluée de PAA. Chaque molécule de DODA porte une charge permanente (indépendante du pH). La densité surfacique du film de DODA  $\sigma$  est alors directement liée à la densité surfacique de charge ( $\sigma_e$ ). Le PAA est de charge opposée au film de DODA et son taux charge  $f$  dépend du pH (polyélectrolyte faible). Dans la solution, sont présents les contre-ions de chacune des molécules :  $\ominus$  pour ceux du DODA et  $\oplus$  pour ceux du PAA.

Lorsque les conditions sont favorables, les polyélectrolytes sont adsorbés par la surface de charge opposée. Il se forme alors à l'interface un film mixte constitué de polyélectrolytes et molécules amphiphiles. Ce système mixte (DODA+PAA) a déjà été l'objet d'études expérimentales. Elles ont mis en évidence que l'adsorption du PAA, polyélectrolyte faible, est plus favorable que celle de polyélectrolytes forts, tels que le PSS (poly(styrène sulfonate)) [Engelking99,00] [Schnitter00]. Ce résultat est tout à fait en accord avec les prédictions théoriques (fig 1-3-1-1\_(2)). D'autre part, il a été observé que l'architecture du PAA (à un poids moléculaire constant) change l'adsorption. La structure et la pression du film mixte dépendent alors directement des propriétés des polyélectrolytes adsorbés (linéaire, en étoile avec un nombre variable de bras...) [Schnitter00].

Dans nos expériences, nous avons étudié la quantité de polyélectrolytes et les propriétés du film mixte (amphiphiles + polyélectrolytes) en fonction de deux paramètres :  $\sigma$  la densité surfacique de molécules amphiphiles insolubles chargées (DODA) à l'interface et  $f$  le taux de charge des polyélectrolytes (PAA). Nous avons fait varier  $\sigma$  de deux manières différentes : soit en déposant des quantités différentes de DODA, soit en comprimant le film de DODA après déposition. L'influence du taux de charge  $f$  a été étudiée en déposant le film d'amphiphiles sur des solutions de polyélectrolytes à différents pH.

## Chapitre 4 : Techniques expérimentales

Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales sont détaillées. Elles sont présentées par grandeurs mesurées : tension de surface (tensiométrie), élasticité (ondes capillaires et tensiométrie), et coefficients de réflexion (microscopie, ellipsométrie, et spectrométrie infrarouge).

### 4-1 Tensiométrie

Les expériences sont réalisées dans une cuve de Langmuir. Une barrière mobile, séparant la surface d'une solution 'pure' à celle recouverte d'une monocouche, permet de comprimer le film à l'interface.

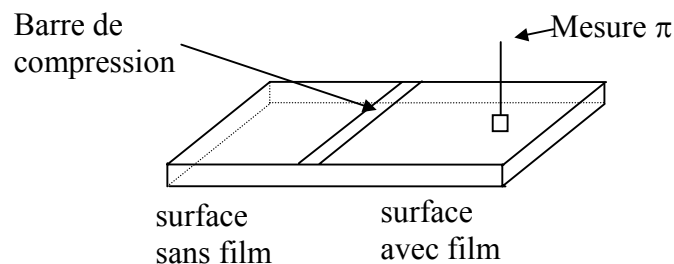


Fig 4-1\_(1). Cuve de Langmuir munie d'une barrière de compression et d'un tensiomètre. Les dimensions de la cuve utilisée sont :  $\sim 13$  cm de largeur,  $\sim 20$  cm de longueur, et  $\sim 0.5$  cm de profondeur.

Pour la cuve utilisée dans ce travail, la surface du film peut être variée entre  $52$  et  $273$  cm<sup>2</sup>, soit un taux de compression de plus de 5. La barrière de compression est pilotée par un moteur à courant continu dont la vitesse est comprise entre :  $120$  et  $700$   $\mu\text{m/s}$ . Avec ces vitesses de compression, la surface du film varie entre  $1$  et  $10$  mm<sup>2</sup>/s.

La mesure de la tension superficielle se fait par l'intermédiaire d'une lame de Wilhelmy (fig 4-1\_(2)). Cette lame hydrophile, reliée à une microbalance, est plongée dans le liquide. Elle subit une force verticale due à la tension de surface  $\gamma$ , qui vaut :  $F_\gamma = 2(e+l)\gamma \cos\theta$ , où  $\theta$  est l'angle de contact entre le liquide et la lame,  $l$  et  $e$  respectivement la largeur et l'épaisseur de la lame. Dans notre cas la lame est en papier filtre, l'angle de contact est nul. Le tensiomètre exerce une force opposée à celle qu'exerce le liquide sur la lame :

$F = \rho_{\text{lame}} e l L g - \rho_{\text{eau}} e l h g + 2(e + l) \gamma$ , où  $\rho$  correspond aux masses volumiques,  $h$  est la longueur de la lame immergée et  $L$  la longueur de la lame à l'air.

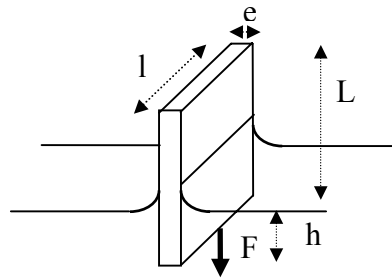


Fig 4-1\_(2). *Lame de Wilhelmy à l'interface air-eau.*

Une mise à zéro de la pression pour une solution sans monocouche, permet alors la mesure **directe** de la pression  $\pi = \gamma_0 - \gamma$ . Le réglage de l'appareil a été réalisé en prenant comme référence l'isotherme de l'acide tétradécanoïque, plus communément appelé acide myristique ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$ ). Cet acide gras présente l'avantage de subir une transition LE-LC à température ambiante. La pression de plateau  $\pi_{\text{LE-LC}}$  en fonction de la température  $T$  suit [Kellner78] :  $\pi_{\text{LE-LC}} = m(T - T_0)$  avec  $m$  une constante  $m = 1.13 \pm 0.01$ , et  $T_0$  une température interprétée comme la température du point triple (gaz, liquide expansé, liquide condensé)  $T_0 = 6.6 \pm 0.3$  °C.

## 4-2 Techniques d'élasticité

Un film possède des propriétés élastiques. Elles sont caractérisées dans le cas de compressions ou de dilatations par le module de compression uniaxiale  $\varepsilon$  défini par la variation de la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire par molécule  $A$  (ou de la densité  $\sigma$ ) :  $\varepsilon_0 = -A_0 (d\pi/dA)_{A_0}$ , (ou  $\varepsilon_0 = +\sigma_0 (d\pi/d\sigma)_{\sigma_0}$ ). Deux approches expérimentales ont été utilisées pour mesurer l'élasticité de compression du film : soit directement à partir des isothermes  $\varepsilon^{\text{iso}}$ , ou soit par une technique d'ondes capillaires  $\varepsilon^{\text{ond}}$ .

### 4-2-1 Isothermes

En réalisant une compression, le système décrit précédemment permet de mesurer la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire occupée par molécule à l'interface  $A$ . Pour une aire  $A_0$

donnée, l'élasticité du film  $\varepsilon_0^{\text{iso}}$  est égale à la pente en ce point multipliée par l'aire. Cette technique n'est applicable que pour les films insolubles.

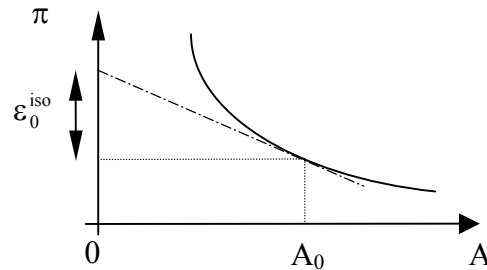


Fig 4-2\_(1). Détermination de l'élasticité de compression à partir d'une isotherme. L'élasticité  $\varepsilon_0^{\text{iso}}$  du film pour une aire par molécule  $A_0$  ( $\varepsilon_0^{\text{iso}} = -A_0 (d\pi/dA)_{A_0}$ ) s'obtient 'graphiquement' comme indiqué sur le schéma.

## 4-2-2 Ondes capillaires

L'interface est perturbée sinusoïdalement à la fréquence  $\omega$ , créant ainsi des zones de compression et d'élongation du film. Un système optique mesure la phase (partie réelle du vecteur d'onde) et l'atténuation d'amplitude (partie imaginaire du vecteur d'onde) de la perturbation. Ces mesures expérimentales permettent de déduire de l'équation de dispersion prenant en compte la présence du film à l'interface, une élasticité et une pression de surface (annexe II-2).

### 4-2-2-1 Equations de dispersion

Lorsqu'elle est perturbée, une interface plane s'écarte de sa position d'équilibre. Sous l'action du champ de pesanteur  $g$  et des forces de tension superficielle  $\gamma$ , la surface du fluide tend à redevenir plane. La perturbation générée se propage sous forme d'ondes. Pour une onde de vecteur d'onde  $k$  et de pulsation  $\omega$  se propageant à la surface d'une couche de liquide parfait l'équation de dispersion établie à partir de l'équation de Bernoulli est de la forme  $\omega^2 = (gk + \gamma k^3 / \rho) \text{th}(kh)$  où  $h$  est la profondeur moyenne, et  $\rho$  la masse volumique de l'eau. Cette relation est valable pour des variations d'amplitude faibles devant la longueur d'onde des perturbations  $\xi \ll \lambda$  (annexe II-1). Dans nos expériences nous travaillons en 'eau profonde'  $h \gg \lambda / 2\pi$ , et l'équation de dispersion est alors indépendante de  $h$ .

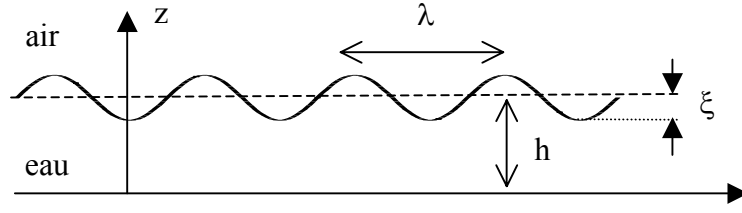


Fig 4-2\_(2). Propagation d'une onde linéaire à la surface d'un fluide parfait

D'une manière plus réaliste le liquide n'est pas parfait, la viscosité n'est donc plus négligeable. L'onde s'atténue en se propageant. D'autre part, la présence du film à l'interface modifie la propagation de l'onde. Il est nécessaire d'établir la relation de dispersion prenant en compte ces deux effets [Bock88], pour cela le point de départ est l'équation de Navier-Stokes. La nouvelle équation de dispersion (annexe II-2-1) fait intervenir  $\varepsilon$  le module d'élasticité de compression du film en surface, et  $\eta$  la viscosité de l'eau :

$$\left(\gamma \tilde{k}^3 + \rho g \tilde{k} - \rho \omega^2 - i\eta \omega \tilde{k}(\tilde{k} + \tilde{m})\right) \left(\varepsilon \tilde{k}^3 - i\eta \omega \tilde{k}(\tilde{k} + \tilde{m})\right) = \left(i\eta \omega \tilde{k}(\tilde{m} - \tilde{k})\right)^2$$

$\tilde{k}$  est le vecteur d'onde complexe  $\tilde{k} = k_r + ik_i$ ,  $\tilde{m}$  est défini par  $\tilde{m}^2 = \tilde{k}^2 - i\rho\omega/\eta$  tel que  $\text{Re}(\tilde{m}) > 0$ . Le premier terme traduit l'effet des ondes capillaires, le second celui des ondes de compression du film, et le dernier le couplage entre les deux [Landau89][Langevin92].

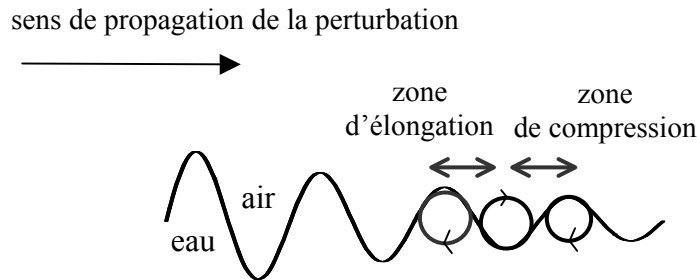


Fig 4-2\_(3). Propagation d'une onde à l'interface d'un fluide visqueux en présence d'un film.

En prenant en compte également la viscosité de l'air, la relation de dispersion devient alors :

$$\left(\gamma \tilde{k}^3 + (\rho - \rho')g\tilde{k} - (\rho + \rho')\omega^2 - i\omega\tilde{k}[\eta(\tilde{k} + \tilde{m}) + \eta'(\tilde{k} + \tilde{m}')] \right) \left(\varepsilon \tilde{k}^3 - i\omega\tilde{k}[\eta(\tilde{k} + \tilde{m}) + \eta'(\tilde{k} + \tilde{m}')] \right) = \left(i\omega\tilde{k}[\eta(\tilde{m} - \tilde{k}) - \eta'(\tilde{m}' - \tilde{k}')] \right)^2$$

Les grandeurs marquées d'un prime sont relatives à l'air, les autres à l'eau (annexe II-2-3).

#### 4-2-2-2 Détermination du module élastique à partir de l'équation de dispersion

L'équation de dispersion fait intervenir un  $\tilde{k}$  complexe. En séparant parties imaginaire et réelle on obtient deux équations à deux inconnues ( $\varepsilon$  et  $\gamma$ ). Les grandeurs  $\varepsilon$  et  $\gamma$  s'expriment en fonction de  $k_i$  et  $k_r$  mesurés expérimentalement (annexe II-2-2). Analytiquement deux couples de solutions sont possibles ( $\varepsilon_+, \gamma_+$ ) et ( $\varepsilon_-, \gamma_-$ ). Dans certains cas, comme par exemple dans le cas des ondes capillaires sur eau pure, les valeurs mesurées du vecteur d'onde conduisent à une élasticité négative pour l'une des deux solutions. Cette solution n'étant pas physique, le choix du couple est facile à faire. Plus généralement, les élasticités des deux couples sont positives. Le couple de solutions est alors déterminé par la mesure de la tension superficielle par une autre méthode (ici par la lame de Whilhelmy)

#### 4-2-2-3 Montage expérimental

Cette technique a été réalisée au laboratoire sur un dispositif entièrement interfacé au cours de la thèse. La surface de l'eau est excitée par une lame biseautée soumise à un potentiel électrique oscillant. En fait, ce potentiel est la somme d'une composante continue et alternative ( $U = U_0 + U_1 e^{i\omega t}$ ), la partie continue évite un changement périodique de signe du potentiel. Une propagation à la fréquence double n'est pas exclue, pour la minimiser on prend  $U_1 < U_0$  (avec  $U_0 = 200$  V et  $U_1 = 80$  V). Les expériences ont été réalisées à différentes fréquences. L'onde est d'autant plus atténuée que la fréquence est grande. La gamme de fréquences d'oscillation utilisée s'étale entre 200 et 600 Hz. Elle est restreinte pour deux raisons : l'onde doit être suffisamment atténuée pour ne pas être gênée par l'onde retour (réflexion sur bord de cuve), et pas trop atténuée sinon la mesure est difficile.

Avec ces fréquences d'oscillations, les longueurs d'ondes sont typiquement comprises entre 1 et 3 mm. La longueur capillaire  $l_c$  de l'eau ( $l_c = \sqrt{\gamma/g\rho}$ ) étant de l'ordre de 3 mm, les ondes générées dans nos expériences sont bien dans le domaine des ondes capillaires. D'autre part, la profondeur  $h$  est de l'ordre de 5 mm, soit  $h \gg \lambda/2\pi$ , on parle donc plus généralement d'ondes en 'eau profonde' (annexe II-1).



La lame excitatrice est choisie suffisamment longue ( $l_{\text{lame}} \gg \lambda$ ) pour générer des ondes planes sur la surface sondée. Chaque point de la lame est une source ponctuelle d'ondes sphériques, si la lame est trop courte, l'amplitude dans le sens de propagation peut présenter de fortes oscillations dues à des effets de diffraction. Dans nos expériences la longueur de la lame est  $l_{\text{lame}} = 4 \text{ cm}$  [SaintJalmes97].

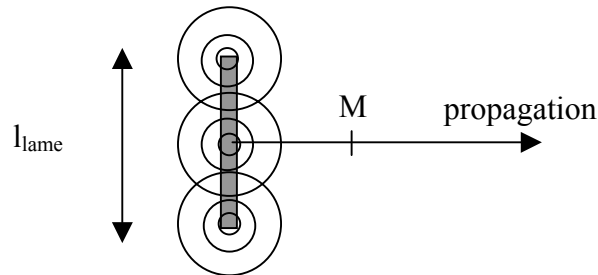


Fig 4-2\_(4) Schéma (vue de haut) de la lame excitatrice et des ondes sphériques émises en chacun de ces points. La longueur de la lame doit être suffisamment grande pour qu'au point de mesure M les effets de bord ne se fassent pas ressentir.

A l'aide du dispositif suivant, la phase et l'amplitude de l'onde sont mesurées en différents points de sa direction de propagation. On mesure ainsi le vecteur d'onde. La partie réelle est liée à la longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k_r$ , et la partie imaginaire correspond à l'atténuation de l'amplitude  $A = A_0 \exp(-k_i x)$ .

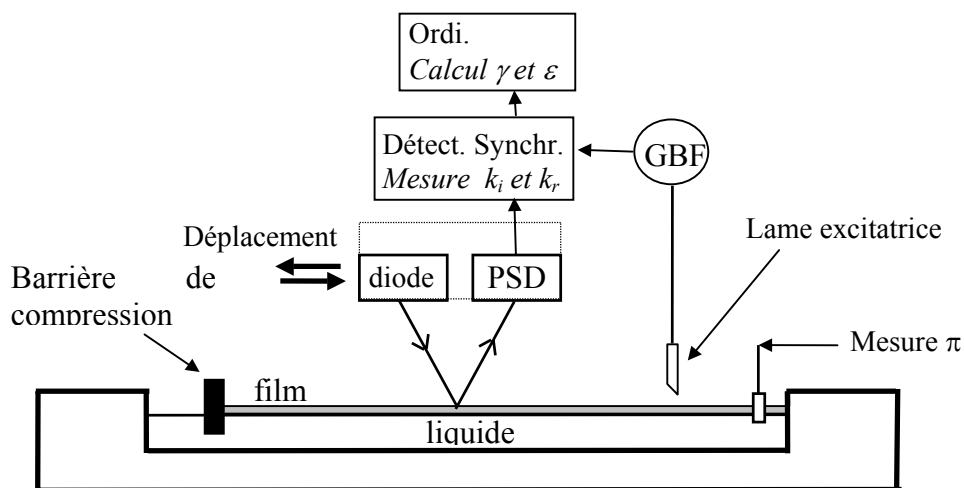


Fig 4-2\_(5). Détermination de l'élasticité de compression à partir des expériences d'ondes capillaires

Un faisceau lumineux issu d'une diode laser vient frapper la surface de l'eau avec un angle d'incidence le plus faible possible. Il est recueilli après réflexion à l'interface par un détecteur de position (PSD Position Sensitive Detector). En un point fixe de la surface, la position du faisceau sur le détecteur oscille à la fréquence  $\omega/2\pi$ . Une détection synchrone mesure le décalage en amplitude et en phase entre le signal d'excitation de référence et le signal de sortie du PSD. La constante de temps du détecteur synchrone a été fixée pour toutes les expériences à 50 ms. Afin de tracer spatialement l'amplitude et la phase, le système diode-PSD balaye suivant la direction de propagation sur près de 2 cm. Le temps entre deux mesures successives est fixé à 0,4 s. La vitesse de déplacement est de 200  $\mu\text{m}$  par seconde, le nombre de points de mesure est alors de 250 par trajet (aller ou retour).

Le signal mesuré, en s'éloignant de la lame excitatrice, est de la forme représentée sur la figure 4-2-2-3\_(3) à gauche. Pour analyser les données, l'amplitude (liée à  $k_i$ ) et la phase (liée à  $k_r$ ) sont décorrélées (fig. 4-2-2-3\_(3) droite). Les valeurs de  $k_i$  et  $k_r$  obtenues sont alors injectées dans l'équation de dispersion, et un couple de solution  $\gamma^{\text{ond}}$  et  $\varepsilon^{\text{ond}}$  est alors déterminé.

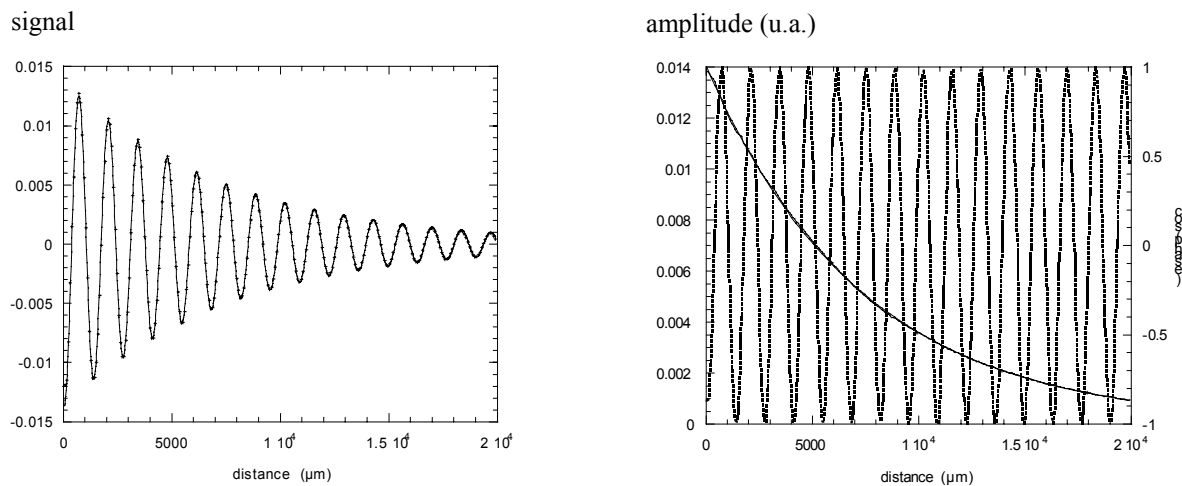


Fig 4-2\_(6). A gauche : intensité du signal enregistré en fonction de la position. L'amplitude décroît avec la distance, on sonde l'interface en s'éloignant de la lame. A droite, pour traiter les données, l'amplitude et la phase sont décorrélées : l'atténuation de l'intensité permet de connaître  $k_i$  et la période du signal  $k_r$ . Dans l'exemple présenté :  $k_r \sim 1.3617 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}^{-1}$  et  $k_i \sim 4.6384 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^{-1}$  ( $\lambda \sim 1.35 \text{ mm}$ ).

### 4-3 Techniques de réflectivité

(microscopie, ellipsométrie, spectrométrie infrarouge)

#### 4-3-1 Introduction

Un faisceau lumineux est envoyé à l'angle d'incidence  $\theta_1$  d'un milieu 1 vers un milieu 2 d'indices de réfraction respectifs  $n_1$  et  $n_2$ . Quand le faisceau se propage vers un milieu plus réfringent  $n_2 > n_1$ , une partie du faisceau à l'interface est transmise et l'autre est réfléchie quelque soit l'angle d'incidence. En revanche, quand le faisceau se propage vers un milieu moins réfringent  $n_2 < n_1$ , pour des angles d'incidence supérieurs à l'angle limite  $\theta_L = \arcsin(n_2/n_1)$ , la réflexion est totale.

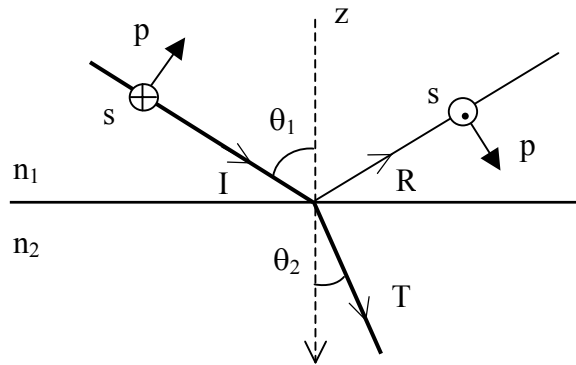


Fig 4-3\_(1). Interface de Fresnel ; interface idéale : plane et 'sans épaisseur'.

Les techniques expérimentales utilisées sont basées sur la réflectivité de l'interface. Elle dépend de la polarisation de la lumière incidente et réfléchie (polarisation  $p$  dans le plan d'incidence et  $s$  normale au plan d'incidence). La matrice réflectivité  $r_{ij}$  donne l'amplitude d'une onde réfléchie (R) polarisée  $i$  quand l'amplitude de l'onde incidente (I) est polarisée  $j$  :  $E_i^R = r_{ij}E_j^I$ . Avec une interface plane et mince, interface dite de Fresnel, cette matrice est diagonale  $r_{sp} = r_{ps} = 0$  : une onde incidente  $s$  (resp.  $p$ ) se réfléchit  $s$  (resp.  $p$ ). Les termes diagonaux sont donnés par les lois de Fresnel (1816) :

$$r_{ss}(\theta_1) = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{n_1 \cos \theta_1 - n_2 \cos \theta_2}{n_1 \cos \theta_1 + n_2 \cos \theta_2}$$

$$r_{pp}(\theta_1) = -\frac{\text{tg}(\theta_1 - \theta_2)}{\text{tg}(\theta_1 + \theta_2)} = \frac{n_1 \cos \theta_2 - n_2 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_2 + n_2 \cos \theta_1}$$

$\theta_1, \theta_2$  étant les angles d'incidence et de réfraction.

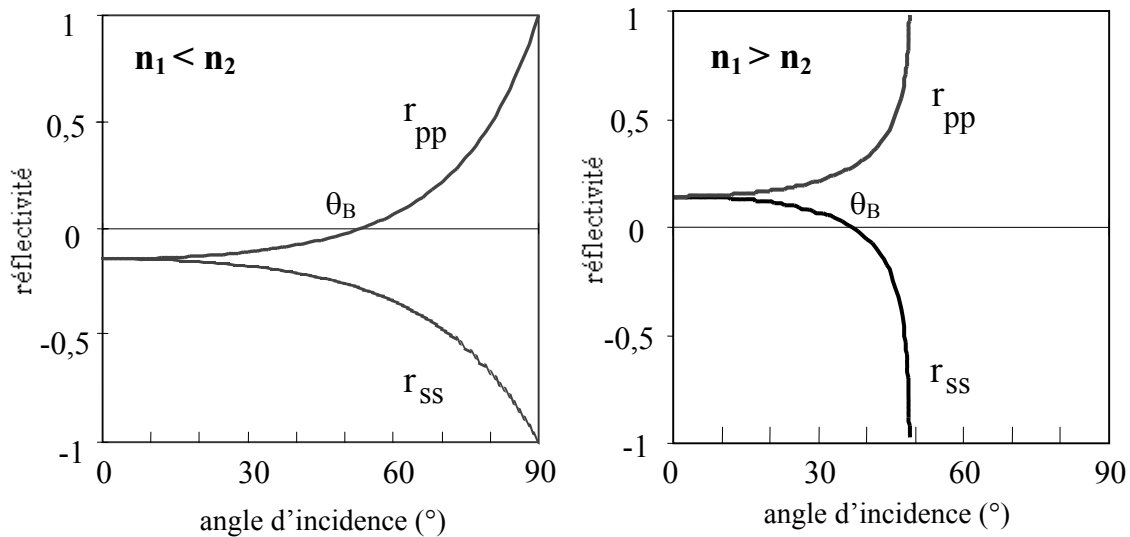


Fig 4-3\_(2). Réflectivités en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_1$  pour une interface de Fresnel. Coefficient dans le plan d'incidence  $r_{pp}$  et perpendiculaire au plan d'incidence  $r_{ss}$  : à gauche dans le cas  $n_1 = 1$   $n_2 = 1.33$  ; à droite  $n_1 = 1.33$   $n_2 = 1$ .

L'angle de Brewster  $\theta_B$  est l'angle d'incidence  $\theta_1$  pour lequel  $\theta_1 + \theta_2 = \pi/2$ . D'après la loi de Descartes, cet angle dépend uniquement du rapport des indices optiques des deux milieux  $\theta_B = \arctan(n_2/n_1)$ . A cet angle, pour une onde polarisée p les dipôles induits par le champ transmis pointent alors dans la même direction que le faisceau réfléchi dans le plan d'incidence, la réflectivité dans le plan d'incidence s'annule ( $r_{pp} = 0$ ). A l'interface air/eau, l'angle de Brewster prend la valeur  $\theta_B = 53^\circ$  ( $n_1 = 1, n_2 = 1.33$ ).

La présence d'un film d'indice  $n$  entre les deux milieux change les propriétés d'interface (et les coefficients de réflexion sont alors plus compliqués). Ces changements permettent de remonter aux caractéristiques du film. Trois techniques différentes ont été utilisées : la microscopie et l'ellipsométrie à l'angle de Brewster, ainsi que la spectrométrie infrarouge. La principale différence d'approche physique entre ces techniques est la gamme de longueur d'onde utilisée pour sonder l'interface. Dans le domaine du visible, en ellipsométrie et en microscopie, les milieux n'absorbent pas la lumière, l'indice optique est réel ( $\tilde{n} = n$ ), alors qu'en infrarouge les milieux sont absorbants impliquant une partie imaginaire pour l'indice  $\tilde{n} = n + ik$ ,  $n$  l'indice de réfraction et  $k$  le coefficient d'extinction.

### 4-3-2 Principe des techniques expérimentales

Ces différentes techniques mesurent des intensités fonction des réflectivités dans le plan et perpendiculairement au plan d'incidence ( $r_{pp}$  et  $r_{ss}$ ). En microscopie, l'intensité est utilisée pour faire de l'imagerie. Une variation d'indice du film entraîne une variation des réflectivités, ce qui permet de visualiser les changements de densité du film. La technique d'ellipsométrie s'intéresse au rapport  $r_{pp}/r_{ss}$ . A l'angle de Brewster la partie réelle est nulle mais la partie imaginaire est fonction de l'épaisseur et de l'indice du film à l'interface. En Infrarouge, les spectres d'absorption du film, liés aux contributions  $(r_{pp}^2 - r_{ss}^2)$  et  $(r_{pp}^2 + r_{ss}^2)$ , permettent d'accéder à l'orientation et à l'organisation des molécules.

#### 4-3-2-1 Techniques à l'angle de Brewster : microscopie et ellipsométrie.

L'ellipsométrie a pris son essor dans les années 60 avec l'apparition des premiers ordinateurs et la microscopie à l'angle de Brewster au début des années 90. Ces techniques sont sensibles au rapport des réflectivités :  $r_{pp}/r_{ss} = \text{tg}\psi \exp(i\Delta)$  où  $\psi$  et  $\Delta$  sont les coefficients ellipsométriques [Drude1889] [DenEngelsen71]. A l'angle de Brewster, pour une interface idéale (Fresnel) ce rapport s'annule et le déphasage  $\Delta$  entre les ondes  $p$  et  $s$  réfléchies change brusquement de  $\pi$  (fig 4-3-1\_(2)). Pour une interface d'épaisseur faible devant  $\lambda$  (par exemple, films déposés ou adsorbés), ce rapport est imaginaire pur  $\Delta_B = \pi/2$ . La partie imaginaire  $\text{tg}\psi_B$  est appelée ellipticité. A partir de la solution des équations de Maxwell, Drude calcula à la fin du XIXème siècle cette ellipticité :

$$\text{tg}\Psi_B = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2} B \quad \text{avec} \quad B = \int \frac{(n^2(z) - n_1^2)(n^2(z) - n_2^2)}{n^2(z)} dz$$

$\lambda$  est la longueur d'onde de la lumière, et  $n(z)$  est l'indice de la couche à l'interface en fonction de la distance normale à l'interface. La validité de cette expression est limitée à des épaisseurs d'interface très petites devant la longueur d'onde. Dans le cas  $n_1 < n_2$ , l'ellipticité est positive lorsque l'indice optique du film est intermédiaire aux indices des deux milieux ; elle est négative pour un indice de film supérieur. Les signes sont inversés si  $n_1 > n_2$ .

L'interface air-eau n'est pas 'idéale', elle possède une faible épaisseur et rugosité (d'ordre moléculaire) dues aux ondes capillaires thermiquement excitées. L'ellipticité mesurée sur l'eau est alors faible. L'ajout d'une monocouche à l'interface air-eau entraîne généralement un changement de signe de l'ellipticité. En effet, les chaînes aliphatiques donnent un indice de réfraction au film supérieur à l'eau ( $n_1 = 1$ ,  $n_2 = 1.33$ ,  $n \approx 1.4$ ) qui compense souvent largement l'ellipticité de l'eau pure (certains cas font exception, comme celui du PDMS [Mann99]). Cet écart d'indice permet de visualiser en microscopie une monocouche sur eau. En particulier, si le film présente une transition de phase du premier ordre, les deux phases en coexistence n'ont pas la même densité, et donc pas les mêmes coefficients de réflectivité.

L'ellipsométrie permet une mesure quantitative de  $\text{tg}\Psi_B$ . Si l'indice du film  $n$  est connu et supposé homogène, d'après l'équation de Drude, une épaisseur de film à l'interface peut alors être déduite :

$$h = \text{tg}\Psi_B \frac{\lambda}{\pi} \frac{n_1^2 - n_2^2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}} \frac{n^2}{(n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2)}$$

#### 4-3-2-2 Spectrométrie Infrarouge

La spectrométrie infrarouge permet de caractériser les liaisons des molécules par les fréquences auxquelles elles adsorbent. C'est une méthode couramment utilisée pour étudier la nature des molécules en chimie.

La spectroscopie Infrarouge de réflexion à la surface de l'eau (IRRAS) a commencé à se développer au début des années 80. Pour l'étude de films minces aux interfaces, cette technique n'est pas suffisamment sensible. Le signal recueilli est trop faible et généralement noyé dans le bruit ou masqué par les adsorptions parasites. Afin d'améliorer de plusieurs ordres de grandeur la détection, une technique appelée PM-IRRAS (Infrared Reflexion Adsorption Spectroscopy by Polarisation Modulation) a été mise en œuvre. Il s'agit de moduler la polarisation de l'onde électromagnétique incidente avant qu'elle se réfléchisse sur l'interface. Les absorptions parasites isotropes de l'environnement (substrat, air) insensibles à la polarisation se compensent et les mesures à 'l'air libre' sont alors rendues possibles. De plus, l'acquisition en temps réel permet de s'affranchir de conditions expérimentales telles que la variation de température et la dérive des instruments (désalignement du système optique).

Pour mettre en évidence la réponse spectrale à l'interface, il s'avère nécessaire d'utiliser le spectre différence normalisé  $\Delta S/S_{\text{sans film}}$  où  $\Delta S$  est la différence du signal 'brut' avec et sans film  $\Delta S = S_{\text{avec film}} - S_{\text{sans film}}$ .

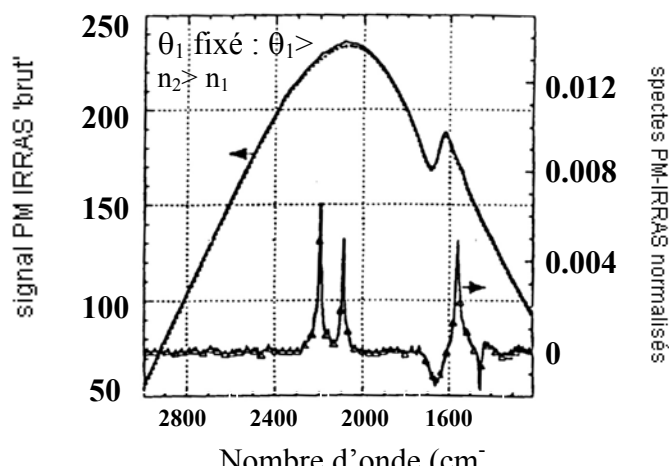


Fig 4-3\_(3). Signal PM-IRRAS en fonction du balayage en fréquence. Les spectres avec film  $S_{\text{film}}$  et sans film  $S_{\text{sans film}}$  sont quasiment superposés (courbes en forme de cloches rattachées à l'ordonnée de gauche). La différence des deux spectres  $\Delta S$  rend plus visible les effets dus à la présence du film, sur ce graphique  $\Delta S$  est normalisée par le signal sans film. Cas d'une monocouche entre deux milieux  $n_1$  et  $n_2$ , où  $n_1 < n_2$ . L'angle d'incidence  $\theta_1$  est supérieur à l'angle de Brewster, il est fixé à  $\theta_1 = \theta_1^{\text{max II}}$  (défini dans la suite, cf fig 4-3\_(5)).

L'intensité  $I$  du spectre  $\Delta S/S_{\text{sans film}}$  varie avec le coefficient  $k$  d'absorbance du film (modèle Mc Intyre [Blaudez93]). Ce coefficient est lui-même proportionnel au carré du moment de transition dipolaire  $\vec{M}$ . De manière générale, l'intensité d'une bande d'un mode de vibration  $i$  suit la loi :  $I_i = (N/S)F_i^2.M_i^2$ , avec  $N/S$  le nombre de liaisons  $N$  par unité de surface  $S$ , et  $F$  est une fonction de l'orientation du moment de transition. D'autre part, l'étude de la transmission d'un échantillon massique permet de déterminer l'absorbance  $A_i$  :  $A_i \propto M_i^2$ , dans ce cas, la distribution de l'orientation des molécules est isotrope dans l'échantillon. La comparaison des intensités du PM-IRRAS et de l'absorbance permet de donner des informations sur l'orientation du moment de transition et donc de l'orientation des liaisons (à condition de connaître l'orientation des moments de transition de la molécule).

## Règle de sélection – orientation du moment de transition

L'intensité d'une bande d'absorption est sensible à l'angle d'inclinaison  $\gamma$  du moment de transition  $\vec{M}$  d'une molécule par rapport à la normale de l'interface  $0 < \gamma < \pi/2$ . A angle nul le moment est perpendiculaire à l'interface ( $k_x = k_y = 0$ ), et à  $90^\circ$  le moment est dans le plan de l'interface ( $k_z = 0$ ).

Le maximum de la bande d'absorption est positif ( $\Delta S^{\max} > 0$ ) avec un moment de transition fortement incliné ( $\gamma > \gamma_e$ ), et il devient négatif ( $\Delta S^{\max} < 0$ ) pour un moment de transition faiblement incliné ( $\gamma < \gamma_e$ ). Cette règle de sélection est valable lorsque l'angle d'incidence  $\theta_1$  est supérieur à l'angle de Brewster (les signes sont inversés pour un angle incident inférieur à l'angle de Brewster, fig 4-3\_(5)). L'angle pour lequel le spectre différence est nul, est appelé angle d'extinction  $\gamma_e$ . L'amplitude  $|\Delta S^{\max}|$  est d'autant plus grande que l'angle du moment de transition est éloigné de cette valeur.

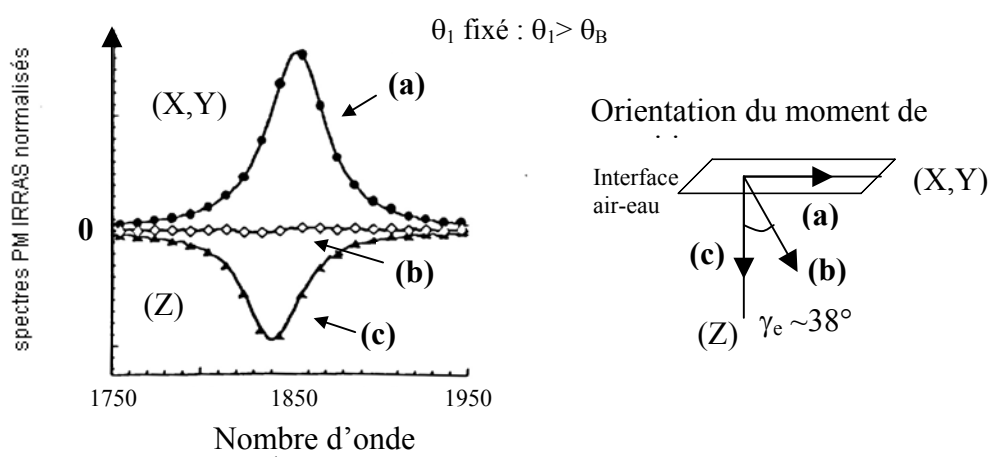


Fig 4-3\_(4). Spectres PM-IRRAS  $\Delta S/S$  en fonction du balayage en fréquences pour différentes inclinaisons  $\gamma$  du moment de transition. De même que sur le spectre précédent : cas  $n_1 < n_2$  et  $\theta_1 > \theta_B$  ( $\theta_1 = \theta_1^{\max II}$ ). Dans cet exemple, les molécules sont à l'interface air-eau ( $n_1 \sim 1$ ,  $n_2 \sim 1.33$ ), l'angle d'extinction du signal est  $\gamma_e \approx 38^\circ$  cas (b).

L'angle d'extinction  $\gamma_e$  dépend de l'indice  $n_2$  de réfraction du substrat ( $\gamma_e \approx 38^\circ$  pour l'eau). Cet angle augmente avec des indices  $n_2$  croissants. Ceci résulte de la composante du champ électrique perpendiculaire à la surface qui prédomine de plus en plus lorsque l'indice du substrat augmente.



## Optimisation de l'angle d'incidence

La variation du signal PM-IRRAS a été calculée à une longueur d'onde donnée en fonction de l'angle d'incidence pour différentes orientations du moment dipolaire. Le signal est nul à l'angle de Brewster et les signes s'inversent de part et d'autre de cet angle. Quelle que soit l'orientation du moment, deux angles d'incidence ( $\theta_1^{\max I}$  et  $\theta_1^{\max II}$ ) maximisent le signal. Les expériences ont été réalisées à celui supérieur à l'angle de Brewster :  $\theta_1^{\max II} = 74^\circ$  à l'interface air/eau.

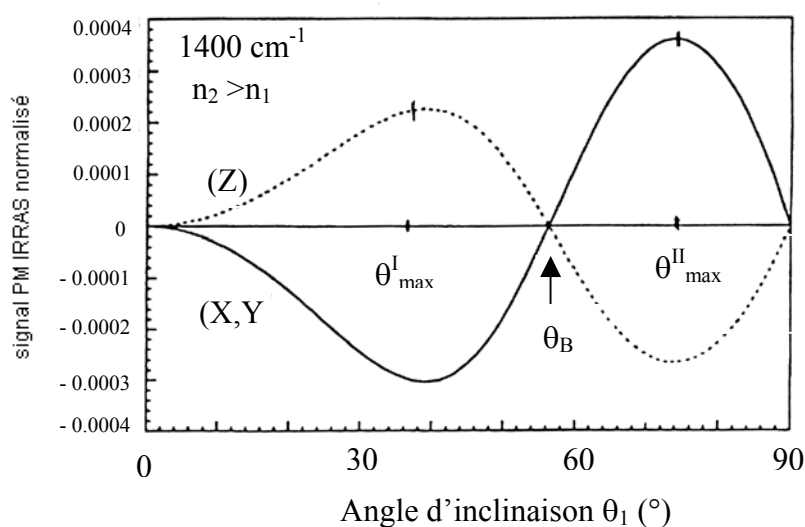
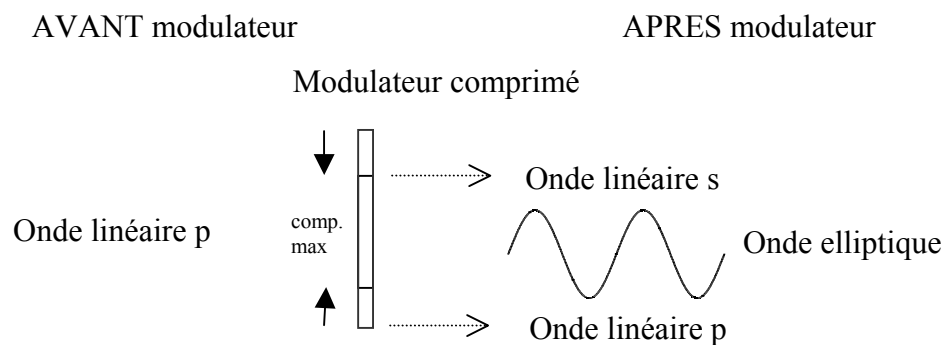


Fig 4-3\_(5). Spectre PM-IRRAS en fonction de l'angle d'incidence  $\theta_1$  pour un moment de transition  $\gamma$  orienté soit parallèlement (x,y) soit perpendiculairement (z) au plan de la surface. Spectre obtenu à l'interface air-eau ( $n_1 < n_2$ ) à une fréquence de modulation  $1400 \text{ cm}^{-1}$ . Le signal est nul à l'angle de Brewster  $\theta_B$  [Blaudez96].

### 4-3-3 Montages expérimentaux

L'ellipsométrie et PM-IRRAS sont des techniques qui se basent sur le traitement de la polarisation. Leur principe est assez similaire. Une onde électromagnétique est polarisée linéairement  $p$  à l'aide d'un polarisateur et passe ensuite au travers un modulateur. Le modulateur est un cristal soumis à une contrainte mécanique à haute fréquence  $\omega_m \geq 10^4 \text{ Hz}$ . Initialement isotrope, lorsqu'il est comprimé, le cristal induit une biréfringence (selon les axes neutres  $e_1$  et  $e_2$ ) entraînant ainsi un déphasage périodique entre les deux composantes du

champ électrique :  $\phi = \phi_0 \cos \omega_m t$ . Ainsi pour une onde incidente polarisée linéairement  $p$ , la polarisation à la sortie du modulateur sera modulée entre la polarisation linéaire  $p$  incidente et une polarisation générale elliptique. En PM-IRRAS, le maximum de déphasage  $\phi_0$  est un multiple impair de  $\pi$ , la polarisation extrême de sortie est alors linéaire  $s$ . En ellipsométrie, l'amplitude de modulation est choisie de telle sorte que le premier terme de la fonction de Bessel soit nul  $J_0(\phi_0) = 0$ , i.e.  $\phi_0 = 2.405$ , ceci afin de simplifier l'intensité recueillie.



*Fig 4-3\_(6). Polarisation de l'onde avant et après le modulateur en PM-IRRAS. Avant l'entrée du modulateur, l'onde est polarisée  $p$ ; sans compression du modulateur, elle reste polarisée  $p$ . En compression maximum du modulateur, l'onde sort polarisée  $s$  en Infrarouge, alors qu'en ellipsométrie elle sort elliptique.*

L'onde ainsi modulée se réfléchit à l'interface.

La différence entre le montage optique de ces deux techniques est qu'en spectrométrie Infrarouge le faisceau réfléchi est détecté directement, tandis qu'en ellipsométrie l'onde est projetée sur un analyseur avant d'être récupérée. Dans ces deux techniques, les informations sont contenues dans l'intensité modulée divisée par la partie non modulée du signal.

En microscopie la polarisation n'est pas modulée, le montage optique se réduit à un polariseur et (éventuellement) un analyseur.

Notations.

On note  $P$  l'angle que fait le polarisateur avec la normale au plan d'incidence,  $e_1$  et  $e_2$  les axes neutres du modulateur. La pression uniaxiale induit une modulation de phase seulement sur l'un de ces axes neutres (axe  $e_2$ ).  $M$  est l'angle que fait l'axe neutre non modulé (axe  $e_1$ ) avec la normale au plan d'incidence.

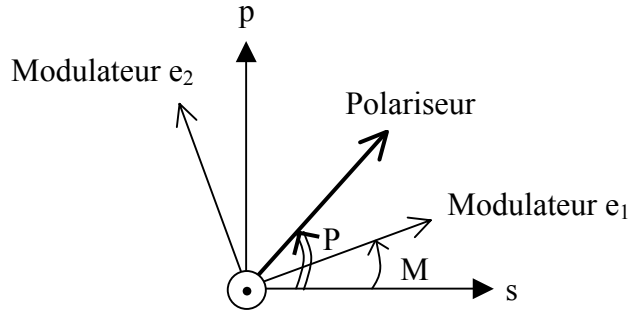


Fig 4-3\_(7). Le faisceau passe à travers un polarisateur puis un modulateur d'axes neutres  $e_1$  et  $e_2$ . L'indice  $p$  se réfère au plan d'incidence et  $s$  à la normale au plan d'incidence.  $P$ ,  $M$  sont les angles que font respectivement le polarisateur et le modulateur avec la normale au plan d'incidence.

#### 4-3-3-1 Spectrométrie Infrarouge

Cette expérience a été réalisée au Laboratoire de Spectroscopie Moléculaire et Cristalline à Bordeaux, dans le groupe de Bernard Desbat.

Le faisceau est généré par un bâtonnet de carbure de silicium, qui chauffé à environ  $1600^\circ\text{C}$  émet dans l'infrarouge. Un spectromètre permet ensuite un balayage en fréquence. Le domaine spectral atteint s'étend dans l'infrarouge moyen entre  $6000$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $\lambda$  de  $1.7$  à  $25\text{ }\mu\text{m}$ ). Le modulateur est un cristal en Séléniure de Zinc.

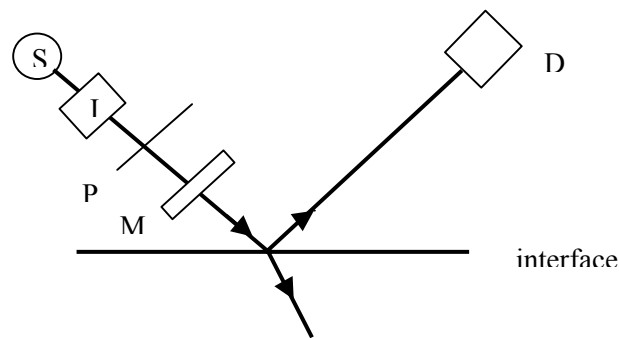


Fig 4-3\_(8). Schéma d'un spectromètre IR à modulation de phase (PM-IRRAS)  
 $S$  : source ;  $I$  : interféromètre ;  $P$  : polarisateur ;  $M$  : modulateur ;  $D$  : détecteur

Le champ  $\vec{E}$  après réflexion a pour composantes  $\vec{E} = \vec{E}_s + \vec{E}_p$  :

$$E_s = E_0 r_{ss} [\cos(P - M) \cos M - \sin(P - M) e^{i\phi} \sin M]$$

$$E_p = E_0 r_{pp} [\sin(P - M) \cos M e^{i\phi} + \cos(P - M) \sin M]$$

L'intensité  $I$  collectée par le détecteur est alors :  $I = |E_s|^2 + |E_p|^2$

$$I \propto I_0(\omega_i) [(r_{pp}^2 + r_{ss}^2) + (r_{pp}^2 - r_{ss}^2) \cos \phi] , \text{ avec } P=90^\circ \text{ et } M=45^\circ$$

En développant  $\cos \phi$  en fonctions de Bessel  $J$  :  $\cos \phi = J_0(\phi_0) + 2 \sum J_{2l}(\phi_0) \cos(2l\omega_m t)$ , l'intensité s'écrit comme la somme de différents termes. Le premier terme  $A$  uniquement modulé aux basses fréquences  $\omega_i$ , le second  $B$  est doublement modulé aux basses et à la haute fréquence  $2\omega_m$ . Le rapport de ces termes permet d'obtenir le signal  $S$  :

$$S = \frac{B}{A} = \frac{2J_2(\phi_0)(r_{pp}^2 - r_{ss}^2)}{(r_{pp}^2 + r_{ss}^2) + J_0(\phi_0)(r_{pp}^2 - r_{ss}^2)}$$

#### 4-3-3-2 Ellipsométrie à l'angle de Brewster

Les mesures ont été effectuées au Laboratoire de Physique Statistique de l'ENS dans le groupe de J. Meunier [Meunier83].

La source est un laser He-Ne ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). Le modulateur est un barreau de silice fondu.

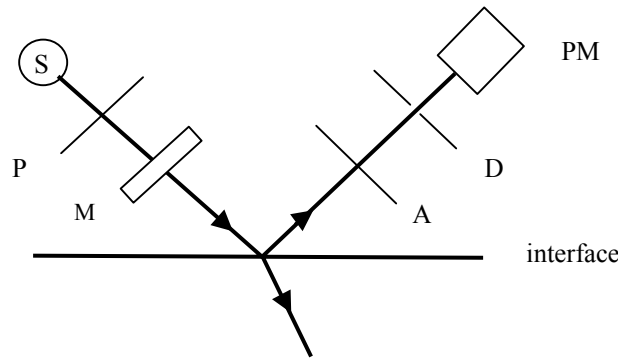


Fig 4-3\_(9). Schéma d'un ellipsomètre à modulation de phase.

$S$  : source lumineuse ;  $P$  : polarisateur ;  $M$  : modulateur ;

$A$  : analyseur ;  $D$  : diaphragme ;  $PM$  : photomultiplicateur.

Soit  $A$  l'angle que fait l'analyseur avec la normale au plan d'incidence. Le champ  $\vec{E}$  après l'analyseur a pour amplitude :

$$E = E_0 r_{ss} [\cos(P - M) \cos M - \sin(P - M) e^{i\phi} \sin M] \cos A \\ + E_0 r_{pp} [\sin(P - M) \cos M e^{i\phi} + \cos(P - M) \sin M] \sin A$$

L'intensité  $I$  recueillie par le détecteur est alors :  $I = E^2$ . Comparé à la spectrométrie infrarouge, la projection de l'onde sur l'analyseur engendre des termes croisés en  $r_{pp}r_{ss} = r_{ss}^2 \text{tg}\psi \exp(i\Delta)$ , ce qui permet la mesure de l'ellipticité  $\text{tg}\psi \exp(i\Delta)$ . L'intensité du faisceau ayant traversé l'ellipsomètre s'écrit sous la forme :  $I = I_0 \mp I_s \sin \phi \pm I_c \cos \phi$ , où  $I_s = I_0 \sin 2\psi \sin \Delta$  ;  $I_c = I_0 \sin 2\psi \cos \Delta$  ;  $I_0 = I_i (r_{pp}^2 + r_{ss}^2)/4$ , en fixant à  $P=45^\circ$ ,  $A=\pm 45^\circ$ , et  $M=0^\circ$ .

Les  $\cos \phi$  et  $\sin \phi$  (avec  $\phi = \phi_0 \cos \omega_m t$ ) sont décomposés en fonctions de Bessel  $J$  respectivement paires et impaires. Les premiers termes de l'intensité sont alors :  $I = I_0 \pm J_0 I_c \pm I_s 2J_1 \sin \omega_m t \mp I_s 2J_2 \cos 2\omega_m t$ . Les rapports des intensités de la première et deuxième harmoniques sur la composante continue, en choisissant  $\phi_0$  tel que  $J_0 = 0$ , sont directement reliés aux parties imaginaire et réelle de  $r_p / r_s$  :

$$R_{\omega} = \mp 2J_1 \sin 2\psi \sin \Delta, \quad R_{2\omega} = \mp 2J_2 \sin 2\psi \cos \Delta$$

Les composantes aux fréquences  $\omega_m$  et  $2\omega_m$  sont mesurées à l'aide de deux détections synchrones. A l'angle de Brewster ( $\Delta_B = \pi/2$ ), la composante à  $2\omega_m$  est nulle. Expérimentalement l'analyseur est basculé de  $+45^\circ$  à  $-45^\circ$ , les signaux ainsi obtenus pour ces deux positions sont soustraits afin d'annuler certaines contributions dues aux erreurs de réglages (alignement optique,  $M=0$ ) et qui ne changent pas de signe avec le basculement de l'analyseur. La différence entre les deux mesures est le double du signal recherché.

Remarque : comme on peut le constater sur la fig 4-3-3-2\_(2), une faible erreur de réglage de l'angle d'incidence autour de l'angle de Brewster ( $\theta_B = 53^\circ$ ) n'engendre pas de forte variation de  $\text{Im}[r_{pp}/r_{ss}]$ .

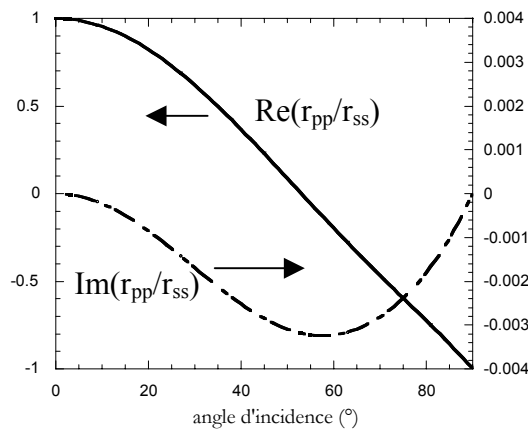


Fig 4-3\_(10). Parties imaginaire et réelle du rapport  $r_{pp}/r_{ss}$  en fonction de l'angle d'incidence.

### 4-3-3-3 Microscopie à l'angle de Brewster

Cette expérience a été réalisée tout comme l'ellipsométrie à l'ENS, sur un appareil construit par J. Meunier [Lheveder98]. La source est un laser à Argon ionisé qui émet dans le vert ( $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ ). Le faisceau est polarisé dans le plan d'incidence puis arrive sur l'interface à l'angle de Brewster.

La lumière réfléchie et une partie de la lumière diffusée (sur une ouverture  $\sim 47^\circ$ ) sont récupérées pour former une image. L'intensité lumineuse  $I = r_{pp}^2 = r_{ss}^{(0)2} \text{tg}^2 \psi_B$  serait nulle pour une interface de Fresnel (plan, sans épaisseur). Si un film est déposé ou adsorbé à l'interface, l'intensité est d'autant plus grande que le film est épais ou dense (cf expression de  $\text{tg} \psi_B$  au § 4-3-2-1). On peut ainsi visualiser les coexistences de phase dans le film. Si le film présente une anisotropie optique,  $r_{ps}$  est non nul, et il est possible de la mettre en évidence en intercalant sur le trajet du faisceau un analyseur.

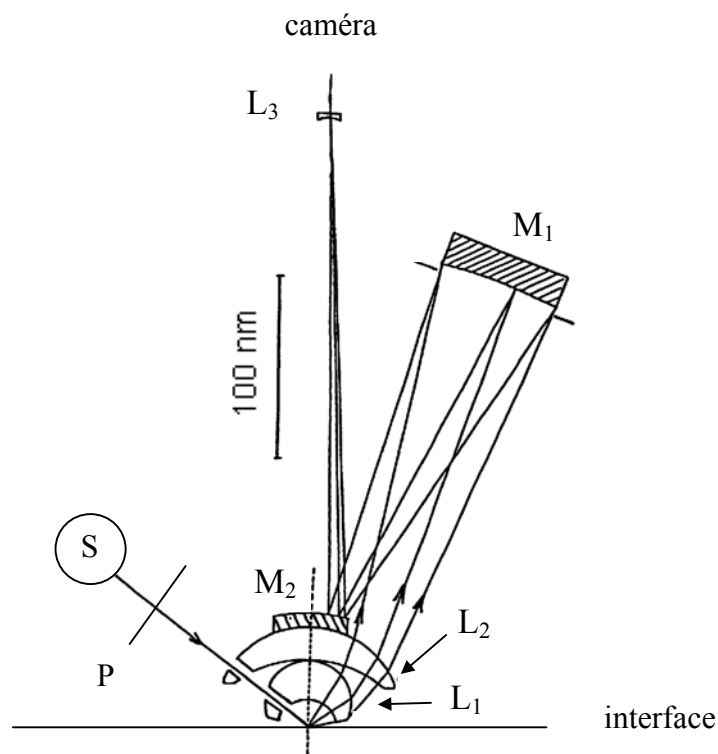


Fig 4-3\_(11). Schéma microscopie à l'angle de Brewster [Lheveder98].

*S* : source lumineuse ; *P* : polarisateur ;

*M*<sub>1</sub>, *M*<sub>2</sub> : miroirs ; *L*<sub>1</sub>, *L*<sub>2</sub>, *L*<sub>3</sub> : lentilles.

La résolution des images obtenues est de  $1 \mu\text{m}$ .

#### 4-3-4 Bilan

Techniques	→	Grandeurs mesurées
Tensiométrie :		tension de surface, élasticité de compression $\epsilon_{iso}$
Ondes capillaires :		tension de surface, élasticité de compression $\epsilon_{ond}$
Spectroscopie :		conformation des molécules, quantité adsorbée
Ellipsométrie :		ellipticité $\Delta\rho_B$
Microscopie :		imagerie

## Chapitre 5 : Résultats expérimentaux

Un film de Langmuir, constitué de molécules amphiphiles de DODA, est déposé à la surface libre d'une solution de polyélectrolytes (PAA) diluée dans de l'eau à très faible concentration (0.17mM) (§3-3). Les molécules de DODA sont chargées positivement et portent chacune une charge permanente monovalente (indépendante du pH). Elles forment à l'interface air-eau un film insoluble chargé, de densité surfacique  $\sigma$ . Autrement dit, la densité  $\sigma$  correspond au nombre de charges du film par unité de surface. Le PAA est de charge opposée à la surface et le taux de charge  $f$  des polyélectrolytes dépend du pH (polyélectrolyte faible). Nous avons étudié l'adsorption des polyélectrolytes par la surface en fonction de  $f$  et  $\sigma$ .

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus par grandeurs mesurées : pression de surface (§5-1), élasticité (§5-2), ellipticité (§5-3) et 'spectre infrarouge' (§5-4). Les dernières (ellipticité et 'spectre IR') donnent accès aux *quantités adsorbées*. Les premières (pression et élasticité) renseignent sur les *propriétés mécaniques du film mixte* à l'interface. Afin de mieux mettre en évidence l'influence des polyélectrolytes adsorbés à l'interface, les propriétés du film mixte (amphiphiles + polyélectrolytes) sont comparées à celles du film de Langmuir seul (amphiphiles sans polyélectrolytes).

### 5-1 Pression de surface

#### 5-1-1 Introduction

La pression de surface est une grandeur macroscopique obtenue par une méthode simple, rapide et relativement précise. Comme introduit au ch.2, elle correspond à la dérivée de l'énergie libre par rapport à l'aire, à température et nombre de moles fixés.

Lorsque nous étudions le film de Langmuir constitué de molécules de DODA, l'interface est recouverte d'une seule espèce de molécules de quantité connue. La variation de pression lors d'une compression, appelée isotherme, s'interprète alors comme un diagramme de phase  $P(V)$  à 3D d'un fluide (§2-3).

Il est moins aisé d'interpréter la pression d'un film mixte (DODA+PAA). L'énergie libre prend en compte toutes les contributions d'origines entropiques et électrostatiques du système (annexe I-2-2). Les paramètres sont trop nombreux et il n'est donc pas évident de lier quantitativement sa minimisation à la grandeur mesurée expérimentalement. La pression ne



donne pas accès directement à la quantité adsorbée, mais elle y est fortement corrélée et l'étude de ses variations permet tout de même une approche qualitative de l'adsorption.

Dans un premier temps, la pression de surface du film de Langmuir sur eau est mesurée en fonction de la densité du film. Les transitions de phases sont étudiées à différents pH et températures (§5-1-2). Ensuite, le film de Langmuir est déposé sur des solutions de polyélectrolytes à différents pH ce qui entraîne la formation d'un film mixte. La mesure de la pression renseigne alors sur l'influence des polyélectrolytes adsorbés sur les propriétés de surface.

## 5-1-2 Film de Langmuir

### 5-1-2-1 Température

La cuve de Langmuir est remplie d'eau. A la surface libre, les molécules de DODA sont déposées à l'aide d'une seringue et forment un film à l'interface air/eau. Une barrière permet de comprimer le film, et l'ensemble de la cuve est entouré par un système de régulation d'eau lié à un bain thermostaté. Avec ce dispositif, la densité du film peut être variée à température fixe. Des isothermes ont été réalisées pour des températures comprises entre 13 et 22°C. Sur le graphe suivant, la pression de surface  $\pi$  de ces films est tracée en fonction de A l'aire par molécule de DODA déposée.

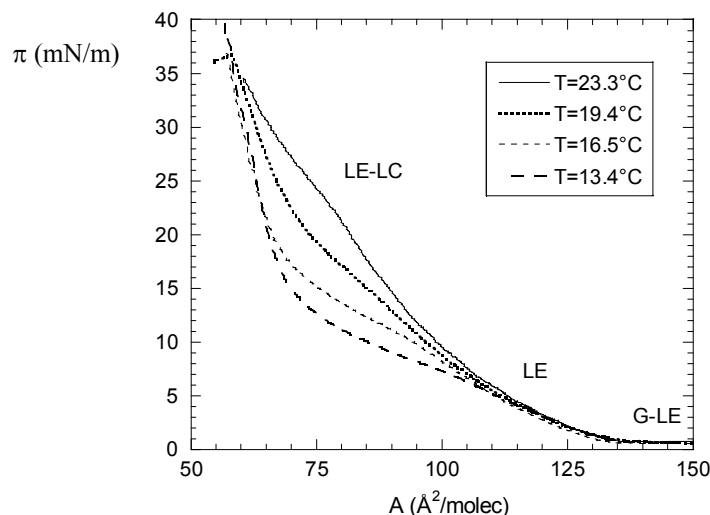


Fig. 5-1\_(1). Isothermes de DODA sur eau pure. Pression du film de Langmuir seul  $\pi$  en fonction de l'aire par molécule A pour des températures s'étalant de 13° à 23°C. Diagramme de phases : G gaz, LE liquide expansé, LC liquide condensé.

Pour des grandes aires par tête polaire, i.e. supérieures à  $130 \text{ \AA}^2$ , ou des densités  $\sigma$  inférieures à  $0.77 \text{ molec/nm}^2$ , la pression est quasiment nulle. Dans la région des très grandes aires par tête polaire, le film constitué d'un nombre très faible de molécules est comme un gaz (G). Lorsque sa densité augmente, la pression présente un plateau de coexistence gaz - liquide expansé (G-LE). Le passage de la phase gaz à la transition gaz - liquide expansé est difficilement observable avec la résolution du tensiomètre.

Aux plus faibles aires par tête polaire, le film entre dans une phase de liquide expansé (LE). Dans cette phase, la température n'a pas beaucoup d'influence, et les isothermes sont pratiquement toutes superposées.

En continuant de comprimer, une transition liquide expansé - liquide condensé (LE-LC) a lieu. Même si ce plateau de transition n'est pas véritablement horizontal, il présente une dépendance en température caractéristique des transitions de phases du premier ordre. La largeur et la hauteur du plateau sont sensibles à la température. Un écart de  $10^\circ\text{C}$  entraîne jusqu'à  $10 \text{ mN/m}$  de différence sur la pression du plateau. La largeur du plateau de transition LE-LC diminue avec la température. Dans la gamme de température étudiée, c'est donc à  $13^\circ\text{C}$  qu'il est le plus large, il s'étend sur des aires par molécule comprises entre  $100$  et  $70 \text{ \AA}^2$ , soit des densités  $1 < \sigma < 1.43 \text{ molec/nm}^2$ . A température ambiante ( $23^\circ\text{C}$ ), le plateau n'apparaît quasiment pas, cependant une rupture de pente indique clairement un changement de phase.

Les différentes isothermes se rejoignent dans la phase LC vers  $\pi \sim 35 \text{ mN/m}$ . En continuant la compression, la pression atteint un maximum et chute ensuite brutalement, on parle de 'collapse'. Le film ne peut plus résister aux hautes pressions et tend à former des couches 3D. La pression de collapse est liée à une aire par molécule de compaction maximale, estimée d'après les isothermes à environ  $55 \text{ \AA}^2$ .

### **5-1-2-2 pH**

Pour mieux définir le rôle du film de Langmuir dans la pression du film mixte aux différents pH, des isothermes sont réalisées à température ambiante sur de l'eau avec de l'acide chlorhydrique.

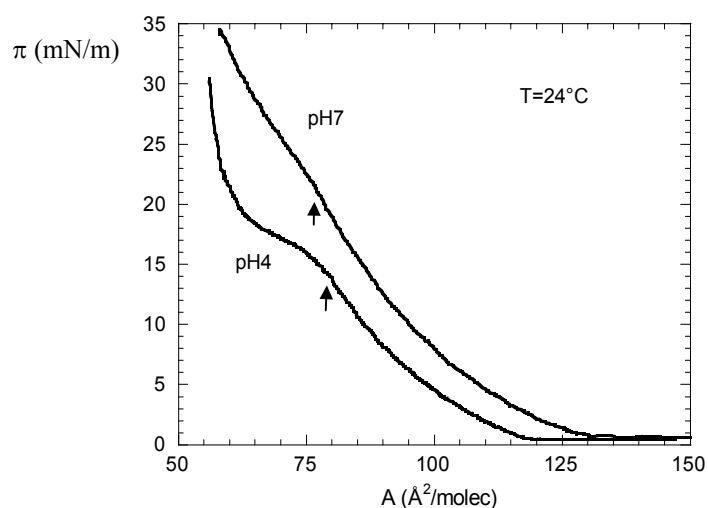


Fig. 5-1\_(2). Pression de surface  $\pi$  d'un film de DODA sur eau à différents pH à  $T=24^\circ\text{C}$  en fonction de  $A$  l'aire par molécule déposée. A température ambiante, la transition liquide expansé - liquide condensé (LE-LC) est plus marquée à pH=4. Les flèches indiquent le début du plateau LE-LC.

A pH4, la phase LE commence à  $118 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ , soit une densité notée  $\sigma_{\text{LE}}=0.85 \text{ molec}/\text{nm}^2$ , une densité à peine supérieure à celle sur eau pure. Au cours de la phase LE, la pression sur eau pure est supérieure de quelques mN/m à celle à pH4. La différence entre les deux pH est surtout significative lors du plateau LE-LC. Comme cela a été déjà observé au paragraphe précédent, il est peu visible sur l'eau pure. Un changement de pente l'indique vers  $75 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  ( $1.3 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ). Au contraire à pH4 le plateau apparaît clairement, il débute à  $80 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  (soit une densité notée  $\sigma_{\text{LE-LC}}=1.25 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ) et s'étend jusqu'à  $60 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  ( $1.65 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ). A hautes densités, les isothermes tendent à converger entre elles.

L'ajout d'ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans la sous-phase change les propriétés du film à l'interface : sa pression diminue et son diagramme de phases est modifié. Pour comprendre l'effet des ions en solution sur les têtes chargée positivement des molécules de DODA, des isothermes ont été réalisées sur des solutions à différentes concentrations en NaCl (0.1 , 1 et 10 mM), cf fig 5-1\_(3).

Les isothermes de DODA sur de l'eau contenant différentes concentrations en NaCl sont superposées, et sont peu éloignées de celle contenant du HCl. La présence du même contre-ion  $\text{Cl}^-$  en solution influence de manière très similaire le film de Langmuir. La différence de pression est principalement due à un écart en température.

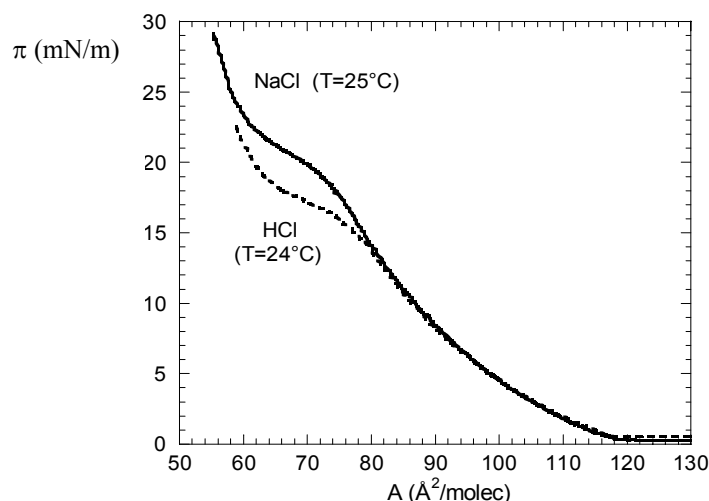


Fig. 5-1\_(3). Pression de surface  $\pi$  du film de DODA sur différentes solutions d'électrolytes. Les isothermes en présence de NaCl à plusieurs concentrations (0.1, 1, 10 mM) sont superposées et sont très proches de celle avec HCl pH4 (0.1mM).

Avec des contre-ions monovalents, la variation de pression en fonction de la densité est liée à la taille des ions. La couche est d'autant plus expansée que le contre-ion est gros [Ahuja94] ; cet effet est observé sur les isothermes aux différents pH (fig. 5-1\_(2)) : l'ion  $\text{OH}^-$  à pH7 est plus volumineux que l'ion  $\text{Cl}^-$  à pH4.7.

### 5-1-3 Film mixte à pH4.7

Le film de Langmuir chargé est mis en présence des polyélectrolytes de charge opposée. Les molécules de DODA sont déposées sur une solution diluée de PAA (0.17 mM). Il n'y a pas de soude ajoutée en solution, le pH à cette concentration est alors de 4.7 : en volume, seul un monomère sur huit est alors chargé. Dans ces conditions, les expériences réalisées mettent en évidence l'existence de temps caractéristiques du système DODA-PAA. Avec des temps longs mais accessibles expérimentalement, la pression du film mixte tend vers une mise à l'équilibre. Les résultats qui suivent, présentent l'évolution de la pression  $\pi$  (hors d'équilibre et à l'équilibre) en fonction de  $\sigma$ .

#### 5-1-3-1 Formation du film mixte

Lorsque les molécules de DODA sont déposées à la surface de la solution de PAA, la pression de surface est mesurée en fonction du temps juste après dépôt (origine des temps). Le graphe

suisant présente l'évolution de la pression pour deux densités :  $\sigma = 0.45$  et  $\sigma = 0.69$  molec/nm<sup>2</sup>.

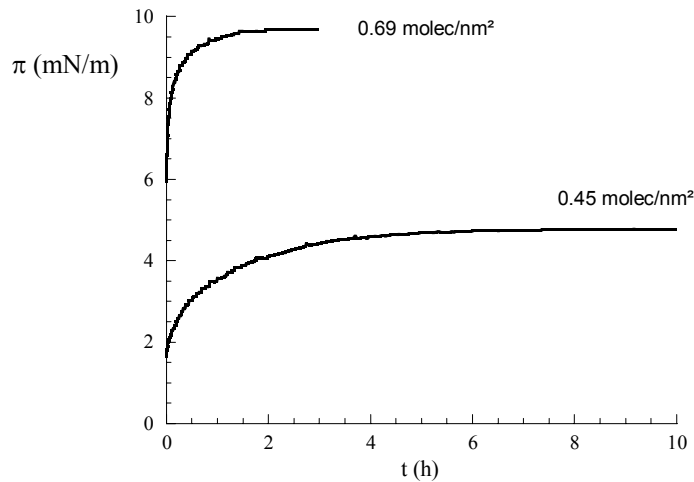


Fig. 5-1\_(4). Adsorption de PAA à pH4.7 (0.17mM) par un film de DODA. Pression de surface  $\pi$  en fonction du temps  $t$  (en heures) pour deux densités de film : 0.45 et 0.69 molec/nm<sup>2</sup> (resp. 220 et 145 Å<sup>2</sup>/molec).  $t=0$  marque la fin de dépôt direct du film de DODA. La cinétique d'adsorption est lente avant d'atteindre une pression d'équilibre :  $\pi_{eq} \sim 4.7$  mN/m pour 0.45 molec/nm<sup>2</sup>, et  $\pi_{eq} \sim 9.6$  mN/m pour 0.69 molec/nm<sup>2</sup>.

La pression de surface augmente continûment avec le temps. Aux mêmes quantités de molécules déposées sur eau, la pression de surface est nulle. La présence des polyélectrolytes en sous-phase est donc responsable de l'augmentation de pression observée. Initialement en volume, ils sont adsorbés par la surface de charge opposée.

L'évolution temporelle de la pression traduit un profond bouleversement des propriétés d'interface. Dans les premières secondes, l'augmentation de la pression est brutale et immédiate à peine le dépôt des molécules effectués. Puis, la pression continue d'augmenter au cours du temps, mais avec une cinétique beaucoup plus lente. Progressivement l'augmentation de pression s'atténue, et finit par se stopper après de longues heures. Le système atteint alors un équilibre thermodynamique associé à une pression d'équilibre notée  $\pi_{eq}$ .

La pression de surface est sensible à la charge de surface. D'une part, la cinétique de formation du film mixte est plus rapide quand  $\sigma$  augmente. A  $\sigma = 0.45$  molec/nm<sup>2</sup> il faut attendre près de 6 heures pour atteindre l'équilibre du système, contre seulement 3 heures à  $\sigma = 0.69$  molec/nm<sup>2</sup>. D'autre part, la pression à l'équilibre augmente avec  $\sigma$ . En augmentant la charge de surface, les polyélectrolytes tendent à s'adsorber davantage.

### 5-1-3-2 Histoire du film mixte

- compressions successives / dépôt direct

Une compression du film mixte dans la cuve de Langmuir permet de suivre la pression à différentes densités. Avec une cinétique d'adsorption lente, les pressions sont rapidement hors équilibre. Il faut procéder par étapes successives avec de faibles taux de compression à vitesse extrêmement lente ( $v \sim 10 \text{ cm}^2/\text{min}$ , soit quelques  $\text{\AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Cela permet de ne pas trop s'écarter de l'état d'équilibre, et d'éviter notamment le collapse du film.

Dans l'exemple présenté, le dépôt de DODA sur la solution de PAA forme un film de Langmuir de  $0.26 \text{ molec}/\text{nm}^2$ . Lorsque la pression d'équilibre est atteinte, le film subit une compression jusqu'à la densité  $0.32 \text{ molec}/\text{nm}^2$ . La compression finie, la pression relaxe lentement. On procède ainsi, de manière itérative, en prenant bien soin de laisser au système le temps d'atteindre sa pression d'équilibre.

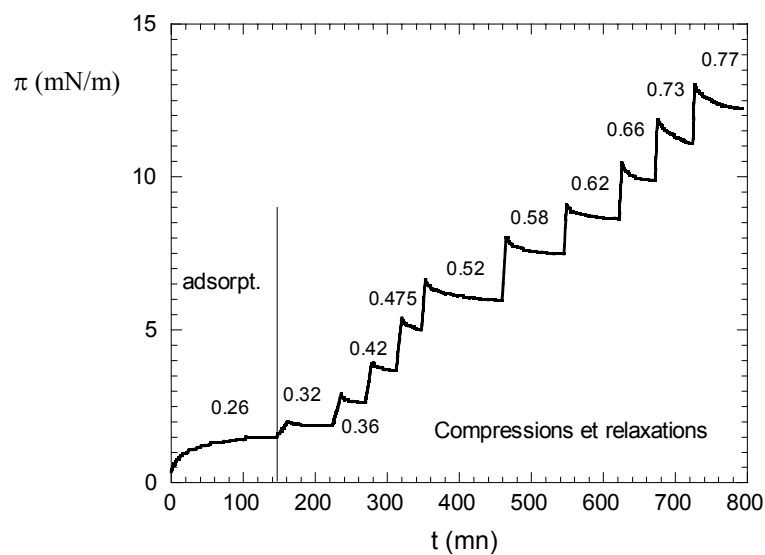


Fig. 5-1\_(5). Adsorption de PAA à pH4.7 ( $0.17 \text{ mM}$ ) par un film de Langmuir peu dense ( $0.26 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ). Le film mixte subit ensuite une série de compressions successives. La pression de surface  $\pi$  du film est suivie en fonction du temps  $t$  (en minute). Les augmentations brutales de pression correspondent aux compressions (la densité du film est précisée en  $\text{molec}/\text{nm}^2$ ). Entre chaque compression, le film relaxe.

Pour s'assurer que la pression du film mixte ne dépende pas de son histoire, les pressions d'équilibre des compressions successives sont comparées à celles obtenues par dépôt direct. Dans l'expérience décrite fig. 5-1\_(5), les compressions successives conduisent aux

pressions :  $\pi_{eq} = 5 \text{ mN/m}$  pour  $\sigma = 0.475 \text{ molec/nm}^2$  et  $\pi_{eq} = 9.5 \text{ mN/m}$  pour  $\sigma = 0.66 \text{ molec/nm}^2$ . Ces mesures sont en accord avec celles du graphe précédent 5-1\_(4). Dans ces conditions d'attente, les pressions d'équilibre aux différentes densités sont les mêmes quel que soit le mode de procéder.

- compression/expansion

Une autre expérience a été réalisée pour suivre l'évolution de la pression en fonction de l'histoire du film. Un film à l'équilibre subit, soit une compression, soit une expansion, jusqu'à des densités finales proches :  $\sigma \sim 0.35$  et  $0.36 \text{ molec/nm}^2$ . La variation de pression entre les deux cas est symétrique et aboutit après relaxation à des pressions d'équilibre proches. Pour que les effets soient quantitativement symétriques, il aurait fallu imposer le même taux de compression/expansion.

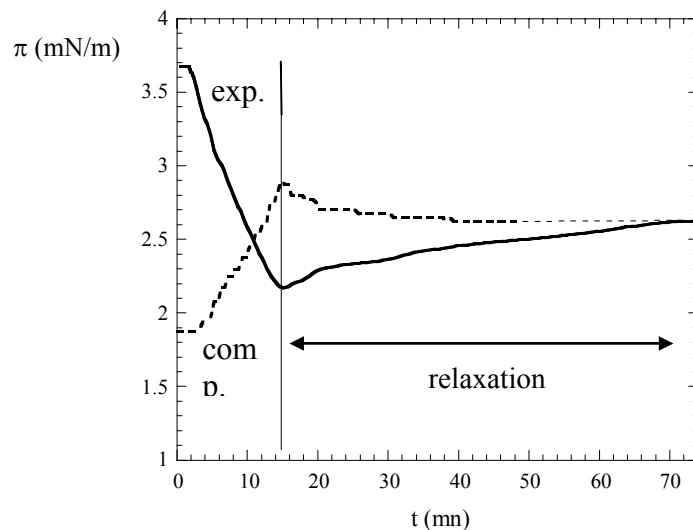


Fig. 5-1\_(6). Compression/expansion d'un film mixte constitué de DODA-PAA à pH4.7. A  $t=0$  le film mixte à l'équilibre est mis hors d'équilibre. En trait pointillé, le film de DODA a une densité surfacique  $\sigma=0.32 \text{ molec/nm}^2$ , il est comprimé jusqu'à  $0.36 \text{ molec/nm}^2$ ; pendant la période relaxation, la pression diminue. En trait plein, la pression diminue quand  $\sigma$  passe de  $0.42$  à  $0.35 \text{ molec/nm}^2$ ; à la fin de l'expansion la pression augmente.

On remarque également que la valeur finale de la pression est cohérente avec celles par dépôt direct et compressions successives. Dans ces approches, le système a été amené à un même état final en passant par des états intermédiaires différents.

- conclusion

Ces expériences (dépôt direct, décompression ou compression successives) convergent vers la même valeur de pression d'équilibre pour une densité surfacique  $\sigma$  donnée. Cela permet d'affirmer qu'avec une attente suffisante (temps d'adsorption ou de relaxation), la pression de surface à l'équilibre ne dépend pas de l'histoire du film. Cette propriété résulte certainement du fait que les polymères utilisés sont courts. En effet, de longues chaînes engendrent facilement des phénomènes d'hystérésis liés à leur entropie de conformation. Par exemple, la formation d'étranglement dans la couche adsorbée peut figer la réorganisation des polymères adsorbés et le système se bloque alors dans des minimums locaux d'énergie (§1-3-4). Avec notre système, il est arrivé que cela se produise, mais le film mixte finissait toujours par sortir de ces états métastables avec des temps plus ou moins longs (une à deux heures).

### 5-1-3-3 Pression d'équilibre

Dans le graphe suivant fig. 5-1\_(7), sont rassemblées toutes les pressions d'équilibre en fonction de la densité  $\sigma$  du film de Langmuir déposé. Ces pressions ont été obtenues par dépôts directs ou compressions successives. La densité étudiée s'étend de 0.2 à 1.18 molec/nm<sup>2</sup> (soit une aire par tête polaire comprise entre 85 et 500 Å<sup>2</sup>). Même si l'aire minimale d'encombrement pour la molécule de DODA est 55 Å<sup>2</sup>, il est difficile d'obtenir à pH4.7 des films avec moins de 80 Å<sup>2</sup> par molécule : le film collapse, il est trop facilement instable à ces hautes pressions.

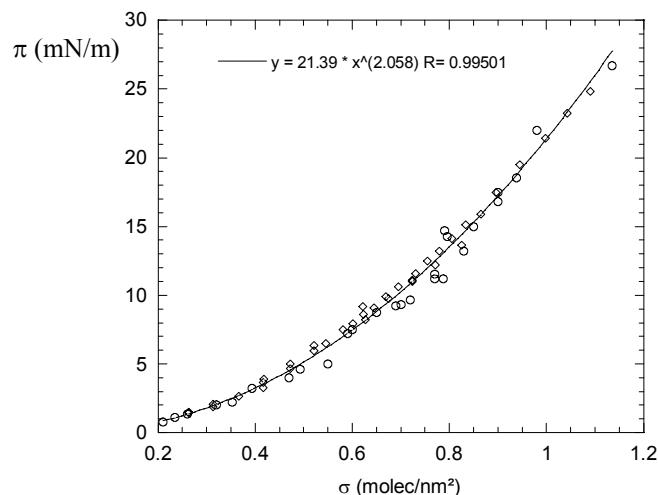


Fig. 5-1\_(7). Pression de surface  $\pi$  à l'équilibre du film mixte (DODA-PAA) à pH4.7 en fonction de  $\sigma$  la densité surfacique du film de DODA. Les losanges sont des mesures par dépôt direct et les ronds par compressions successives. La pression suit une loi puissance :  $\pi_{eq} \sim \sigma^2$ .



L'adsorption des polyélectrolytes à pH4.7 entraîne une augmentation de la pression de surface qui est donnée par une loi de puissance :  $\pi_{eq} \sim \sigma^\alpha$  avec  $\alpha = 2.05 \pm 0.05$ . Le plateau G-LE a disparu, et même les très faibles densités induisent des pressions de surface.

### 5-1-3-4 Pression hors équilibre

Une fois la pression d'équilibre atteinte, les films mixtes sont comprimés rapidement. Sur le graphe suivant, la pression des films mixtes (à l'équilibre et hors d'équilibre) est tracée en fonction de la densité  $\sigma$ .

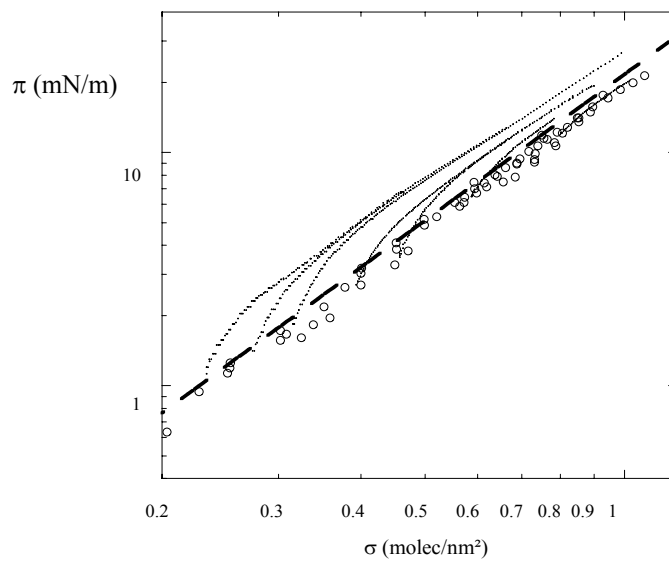


Fig. 5-1\_(8). Pression  $\pi$  des films mixtes (DODA-PAA) à pH4.7 en fonction de la densité surfacique  $\sigma$  (échelle log-log). Les films mixtes initialement à l'équilibre sont comprimés à grande vitesse ( $v \sim 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Les ronds sont les pressions à l'équilibre  $\pi_{eq}$  aux différentes densités, et la ligne pointillée est la régression par la loi de puissance  $\pi_{eq} \sim \sigma^2$ . Les courbes représentent la pression des films mixtes comprimés hors d'équilibre.

Les pressions à l'équilibre en fonction de  $\sigma$  suivent une droite en échelle log-log ( $\pi_{eq} \sim \sigma^2$ ). Celles du film comprimé partent de ces états d'équilibre, puis augmentent également avec  $\sigma$  mais pas suivant la même loi de variation. La pression du film comprimé hors équilibre est toujours supérieure ou égale à la pression du film à l'équilibre. Les courbes dépendent fortement de la densité *initiale* de compression. Lorsque la compression débute à partir d'un film peu dense, la pression s'écarte rapidement des pressions d'équilibre. En partant de films

de plus en plus denses, elle s'en écarte de moins en moins. Les fins de compressions se ressemblent davantage, elles sont parallèles à la pression d'équilibre.

Cette expérience suit le comportement du film mixte lorsqu'il est mis hors équilibre. Elle montre que le film s'éloigne plus rapidement de l'état d'équilibre à faible densité qu'à densité élevée et que loin de sa position d'équilibre, la pression du film mixte suit la même évolution quelle que soit la densité à laquelle débute la compression.

#### **5-1-4 Film mixte à différents pH**

Jusqu'à présent, les résultats expérimentaux présentés concernent des polyélectrolytes avec un taux de charge  $f$  faible (pH4.7). Les diverses expériences ont mis en évidence la formation à l'interface air/eau d'un film mixte (DODA-PAA) qui possède une cinétique lente. On va maintenant étendre l'étude précédente aux polyélectrolytes plus fortement chargés pour essayer de caractériser l'adsorption des polyélectrolytes en fonction du taux de charge  $f$ . On regarde comment la cinétique est affectée par ce changement de pH. Puis on s'intéresse à la pression en fonction de  $\sigma$  pour les différents  $f$ .

##### **5-1-4-1 Cinétique**

Des adsorptions ont été réalisées à partir de solutions de polyélectrolytes à différents pH. La solution au pH le plus bas est celle sans soude, il s'agit du cas étudié précédemment pH4.7. Des pH de plus en plus élevés ont été obtenus en augmentant la quantité de NaOH dans la solution de polyélectrolytes (§3-2). Le pH le plus élevé étudié est  $\sim 8.5$ , les polyélectrolytes en volume sont alors soumis à la condensation de Manning.

Une série d'isothermes a été réalisée en suivant la même méthode. Une faible quantité de DODA est déposée sur chacune des solutions de polyélectrolytes. Après mise à l'équilibre, les films sont tous comprimés très lentement (à la même vitesse  $\sim 0.1 \text{ \AA}^2 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) jusqu'à  $1.1 \text{ molec/nm}^2$ . A cette densité, la compression est arrêtée, et la pression de surface  $\pi$  est suivie en fonction du temps  $t$ .

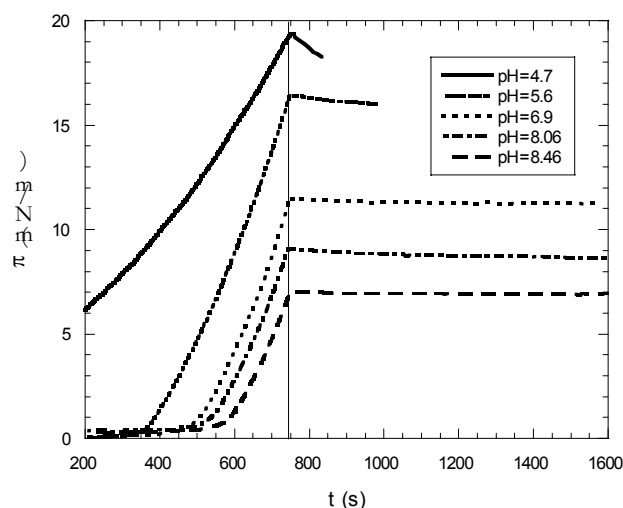


Fig. 5-1\_9). Pression de surface  $\pi$  des films mixtes (DODA-PAA) à différents pH en fonction du temps  $t$  (en secondes). Au début ( $\sim 200$  à  $800s$ ), les films sont comprimés jusqu'à  $1.1 \text{ molec/nm}^2$  ( $90 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ ), puis (après  $800s$ ) la pression relaxe plus ou moins selon le pH.

Lors de la compression, les pressions de surface à tous les pH augmentent avec la densité du film, et par conséquent avec le temps. A la fin de la compression ( $\sigma=1.1 \text{ molec/nm}^2$ ), le système peut relaxer, et la cinétique observée dépend du taux de charge  $f$ . A pH4.7, nous retrouvons sans surprise une diminution de la pression dès la fin de compression (§5-1-3-2). A pH5.6, cette tendance se retrouve, mais moins marquée, et aux pH plus élevés ( $\text{pH} \geq 6.5$ ) la relaxation est quasiment inexistante.

Pour s'assurer de l'équilibre des pressions après compression pour les  $\text{pH} \geq 6.5$ , des dépôts directs à  $1.1 \text{ molec/nm}^2$  ont été effectués à ces pH. La cinétique est plus lente (heures) que dans le cas de la compression (quelques minutes), mais les pressions finales sont identiques. Une compression aide le système pour les pH élevés à atteindre plus rapidement son équilibre thermodynamique.

L'augmentation du taux de charge change la cinétique d'adsorption et autorise des compressions à l'équilibre 'sans étape' pour les  $\text{pH} \geq 6.5$ . Pour les  $\text{pH} < 6.5$ , il faut rester vigilant aux temps de relaxation du système.

### 5-1-4-2 Pressions

Les pressions de surface aux différents pH ont été mesurées en fonction de la densité surfacique du film de Langmuir déposé. Excepté à pH4.7, les pressions présentées sont issues de compressions sans attente. Aux  $\text{pH} \geq 6.5$  et pH4.7 elles correspondent à des pressions d'équilibre. Celles à 5 et 5.8, compte tenues des observations précédentes sur la cinétique d'adsorption, sont hors d'équilibre.

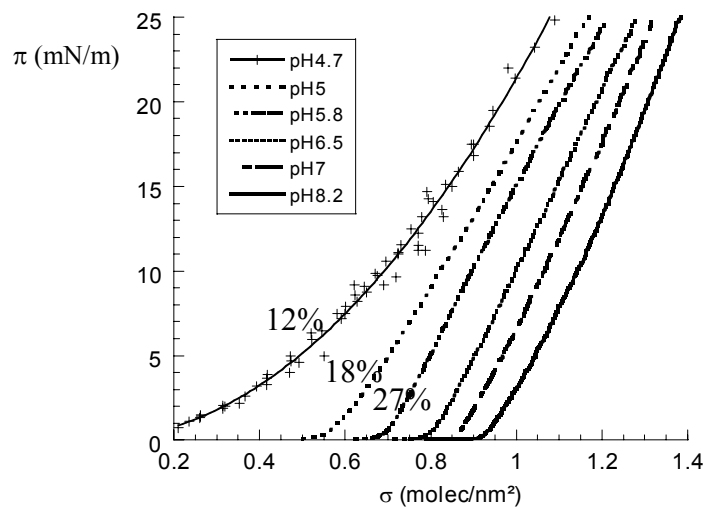


Fig. 5-1\_(10). Pression de surface  $\pi$  des films mixtes (DODA-PAA) à différents pH en fonction de  $\sigma$  la densité surfacique. Par ailleurs, est indiqué sur les courbes en % (d'après ch3) le taux de charge de polyélectrolytes en volume ; à  $\text{pH} > 6.5$  la condensation de Manning intervient.

Les systèmes aux pH différents de 4.7 présentent un plateau de coexistence (G-LE) où la pression est quasi-nulle  $\pi \approx 0$ . Lorsque le film mixte sort de cette coexistence, la pression croît rapidement avec  $\sigma$ . Les courbes ont sensiblement le même comportement : il n'y a pas de changement brutal de pente. Aux hautes pressions, le faisceau de courbes tend à se resserrer. En effet, une pression de 1 mN/m est obtenue pour des densités comprises entre 0.2 et 0.9 molec/nm<sup>2</sup> selon les pH, alors qu'une pression de 20 mN/m s'obtient pour une gamme plus restreinte de densité  $0.9 < \sigma < 1.3$  molec/nm<sup>2</sup>. Ainsi, les courbes se rapprochent et semblent converger vers la même pente.

La pression de surface est sensible aux taux de charge  $f$  des polyélectrolytes, particulièrement aux faibles taux ( $f < 30\%$ ). Elle augmente avec les  $f$  décroissants. Pour une densité de  $1 \text{ molec/nm}^2$ , la pression passe de 3 à 23 mN/m lorsque le pH chute de 8.2 à 4.7.

### 5-1-5 Effets des polyélectrolytes aux différents pH

Pour comprendre l'influence des polyélectrolytes sur le film mixte, les propriétés du film mixte (pression et structure en microscopie) sont comparées avec celles du film de Langmuir seul. Dans un premier temps, on s'intéresse à la variation de pression et aux changements de phases des films avec et sans polyélectrolytes. Ensuite, une étude complémentaire en fonction de la température détaille les similitudes entre les films de Langmuir seuls et les films mixtes constitués de polyélectrolytes *fortement* chargés.

#### 5-1-5-1 Variation de pression

La variation de pression entre le film mixte (DODA+PAA) et le film de Langmuir seul (DODA) est étudiée à pH4.7 et 7. Dans ce paragraphe, aucune nouvelle courbe n'est présentée : les pressions sur eau sont issues des isothermes du §5-1-2-1, et les pressions d'équilibre avec polyélectrolytes des § 5-1-3-3 et 5-1-4-2.

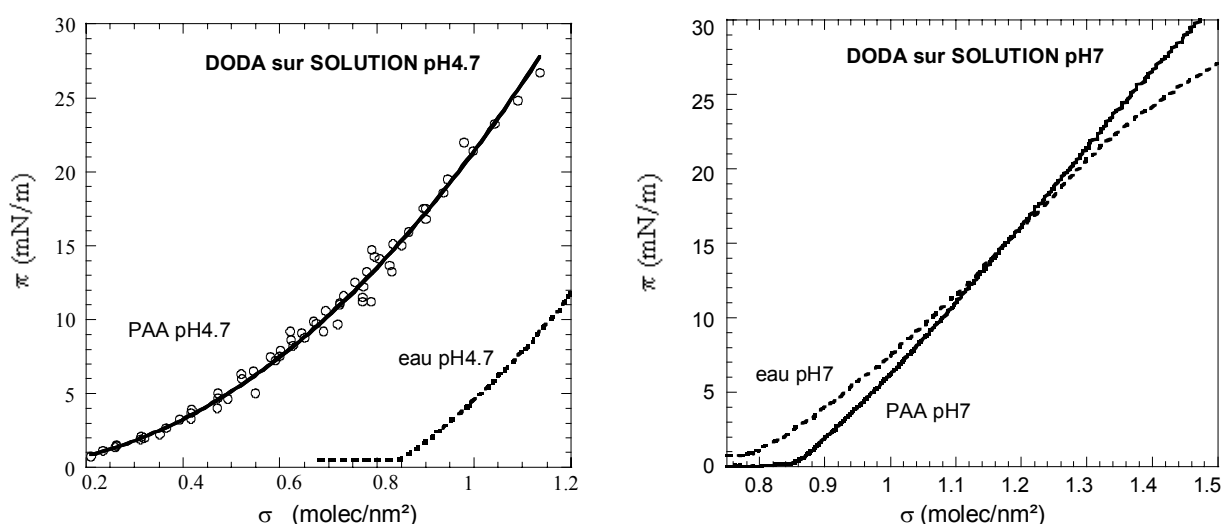


Fig. 5-1\_(11). Pression d'équilibre  $\pi$  des films mixtes (DODA-PAA) et des films de Langmuir seuls (DODA) en fonction de la densité surfacique  $\sigma$  : sur des solutions à pH4.7 à gauche, et à pH7 à droite, courbes issues de la fig 5-1\_(2), 5-1\_(7), et 5-1\_(10).

A pH4.7, la différence de pression avec et sans polyélectrolytes est importante et toujours positive. En dessous  $0.85 \text{ molec/nm}^2$ , la contribution des molécules amphiphiles à la pression de surface est nulle, l'augmentation de pression du film mixte résulte de l'adsorption des polyélectrolytes. Même au dessus de  $0.85 \text{ molec/nm}^2$ , les polymères continuent d'induire une pression importante. A ce pH, les polyélectrolytes adsorbés dominent les propriétés d'interface.

Au contraire, à pH7, la présence des polyélectrolytes ne modifie pratiquement pas la pression de surface du film mixte. Lors de la compression, le film de Langmuir sans polyélectrolyte entre en phase LE avant le film mixte, la variation de pression est alors négative aux faibles densités. Cela ne signifie pas forcément que les polyélectrolytes ne s'adsorbent plus. De manière générale, l'adsorption de polyélectrolytes ne conduit pas forcément à la mesure d'une variation  $\Delta\pi > 0$ . D'ailleurs, comme nous le verrons dans la suite, les expériences d'infrarouge (présentées §5-4) ont montré la présence de polyélectrolytes adsorbés à ce pH pour des densités inférieures à  $1 \text{ molec/nm}^2$ . Aux densités plus élevées, la différence de pression change de signe, mais les pressions des films avec et sans polyélectrolytes restent proches. Les variations de pression sont faibles et le film mixte est principalement gouverné par le film de Langmuir.

### **5-1-5-2 Transitions de phases**

On s'intéresse aux transitions G-LE et LE-LC du film mixte. Nous comparons les résultats obtenus pour des films de Langmuir chargés déposés sur des solutions avec et sans polyélectrolytes.

#### **- Transition G-LE**

On étudie à partir de quelle densité de DODA déposée sur une solution de PAA à différents pH, la pression du film mixte sort du plateau  $\pi \approx 0$  (fin de la coexistence G-LE). On note  $\sigma_{LE}$  la densité pour laquelle la pression commence à augmenter, elle correspond à l'entrée du film dans la phase LE. Sur le graphe suivant, la densité  $\sigma_{LE}$  est tracée en fonction du pH des solutions.

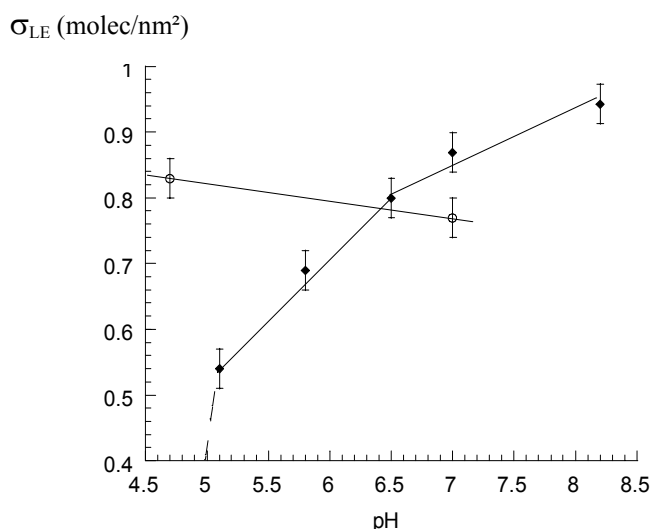


Fig 5-1\_(12). Densité  $\sigma_{LE}$  à partir de laquelle la pression du film à l'interface entre dans la phase LE en fonction du pH de la sous-phase. Les ronds correspondent aux mesures sur le film de Langmuir sans polyélectrolytes (DODA) reportés de la fig 5-1\_(2), et les losanges sur le film mixte (DODA+PAA) reportés de la fig 5-1\_(10). La pression de surface du film de DODA sur une solution de polyélectrolytes à pH4.7 ne présente pas de plateau G-LE. A titre indicatif la droite en pointillé pointe sur la densité de 0.2 molec/nm<sup>2</sup>, qui est la densité la plus faible où le film mixte (DODA+PAA) pH4.7 a été étudié, la pression à cette densité est alors de 1 mN/m.

Les films de Langmuir sans polyélectrolytes présentent systématiquement un plateau G-LE (fig 5-1\_(2)). La variation de pression aux différents pH dépend de la taille des ions en sous-phase (fig. 5-1\_(3)). Avec des petits ions monovalents, le film de Langmuir n'est que faiblement modifié. Le début de la phase LE se produit pour une densité  $\sigma_{LE}^{DODA} \sim 0.8$  molec/nm<sup>2</sup>.

En présence de polyélectrolytes, le décollement de la pression dépend fortement du pH. Le début de la phase LE est alors lié au taux de charge  $f$  des polyélectrolytes (fig 5-1\_(10)). A faible taux de charge ( $f \sim 0.12$ , pH4.7), sur la large gamme de densité étudiée dans nos expériences nous n'obtenons pas de plateau G-LE. Même les très faibles densités surfaciques induisent une pression de surface. La ligne en pointillé indique, comme repère, la densité la plus basse réalisée de 0.2 molec/nm<sup>2</sup> pour laquelle la pression du film est de 1 mN/m. En augmentant légèrement le taux de charge des polyélectrolytes (sur le graphe à partir de pH5.1,  $f \sim 0.18$ ), les films mixtes présentent alors un plateau G-LE, tout comme le film de Langmuir seul. La densité d'entrée dans la phase LE augmente avec le taux de charge. Ainsi, le

décollement de la pression est obtenue pour des densités de  $\sim 0.55$  et  $1 \text{ molec/nm}^2$  respectivement pour les pH 5.1 et 8.2.

#### - Transition LE-LC

De la microscopie à l'angle de Brewster a été réalisée sur des films avec et sans polyélectrolytes : cette technique est sensible à la différence d'indice et permet de bien mettre en évidence la coexistence de phase LE-LC.

A température ambiante ce plateau de transition n'apparaît pas nettement en pression pour les films de Langmuir sur eau et sur une solution de PAA à pH 7 ; il est en revanche clairement observé en microscopie. A faible densité, le film est en phase liquide expansé (LE), la surface visualisée est homogène. En augmentant la densité, des domaines de liquide condensé (LC) commencent à apparaître et coexistent avec les domaines de liquide expansé. Nous observons en microscopie (fig 5-1\_(13)) des zones très lumineuses qui correspondent au liquide de forte densité : il s'agit des domaines de liquide condensé. Entre ces domaines, des zones sombres (moins dense) du liquide en phase expansé sont présentes. En comprimant le film, les domaines de liquides condensés croissent, et adoptent des formes fractales ou dendritiques.

Ce changement de phases n'est pas observé sur le film de Langmuir sur une solution de PAA à pH 4.7 dans la gamme de densité explorée, i.e. jusqu'à  $\sim 1.2 \text{ molec/nm}^2$ . Il n'apparaît ni en tensiométrie où la pression ne présente pas de plateau ( $\pi \propto \pi^2$ ), ni en microscopie où le film reste homogène. L'adsorption de polyélectrolytes à faible taux de charge modifie la structure du film mixte, ce qui n'est pas le cas pour les polyélectrolytes plus fortement chargés.



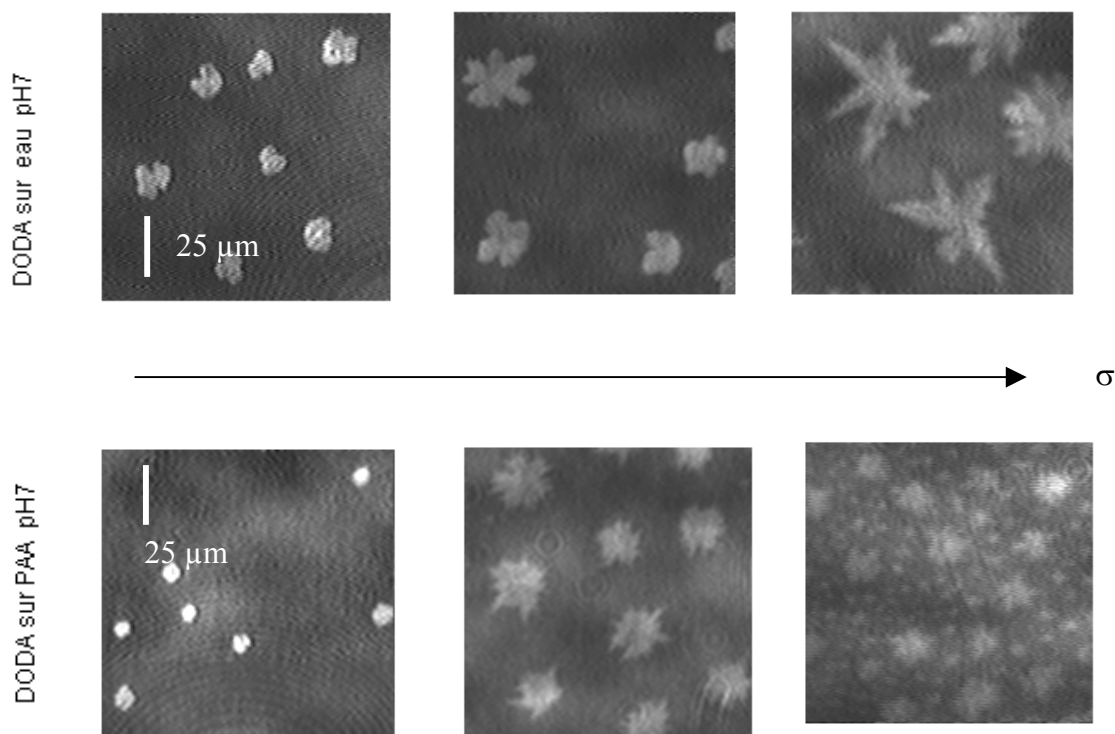


Fig. 5-1\_(13). Microscopie à l'angle de Brewster sur le plateau LC-LE présent sur le film de Langmuir seul (DODA) et sur les films mixtes (DODA-PAA) à pH7, à des densités légèrement différentes. Des domaines de LC (zones lumineuses) coexistent avec des domaines de LE (zones sombres). En augmentant la densité, les domaines de LC croissent. A haute densité, pour le film mixte (DODA+PAA), de grands et petits domaines de LC coexistent en présence de LE. Contrairement à ces films, le films mixte (DODA-PAA) à pH4.7 ne présente pas ce changement de phase.

### 5-1-5-3 Films mixtes pH7 à différentes températures

Lorsque les polyélectrolytes sont fortement chargés, la pression du film mixte est proche de celle du film de Langmuir sans polyélectrolytes et présente les mêmes transitions de phase G-LE et LE-LC. Afin de pousser la comparaison entre ces films, nous avons réalisé une série d'isothermes du film mixte à pH7 pour des températures comprises entre 11 et 23°C. Ci-dessous les compressions obtenues pour les films avec et sans polyélectrolytes au même pH.

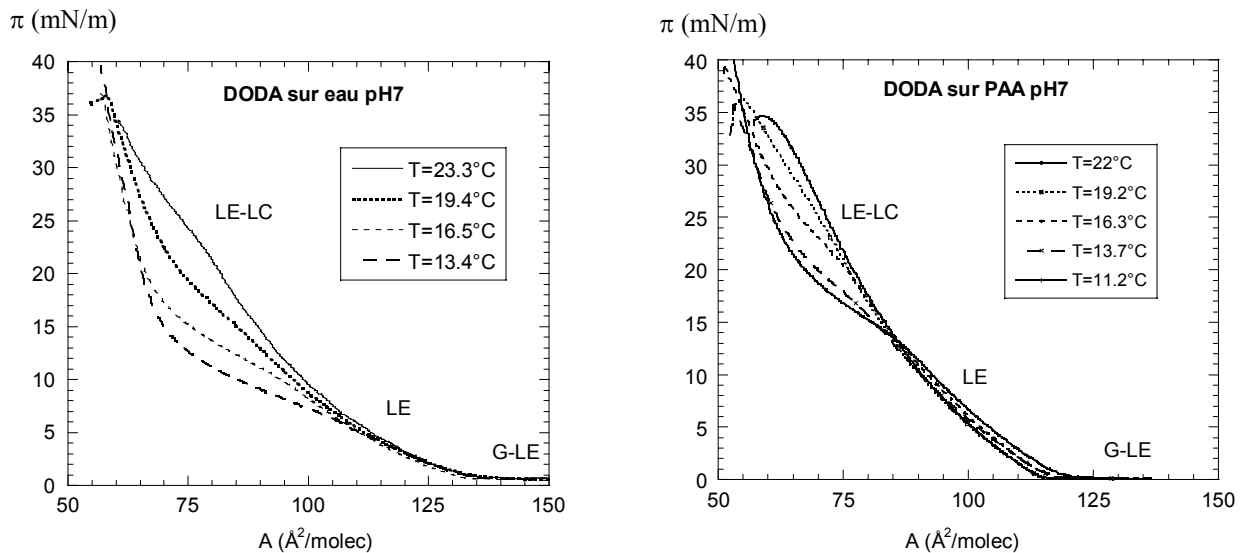


Fig 5-1\_(14). Isothermes de DODA sur des solutions pH7 pour des températures s'étalant de  $11^\circ$  à  $23^\circ\text{C}$ . La pression de surface  $\pi$  avec et sans polyélectrolytes est tracée en fonction de  $A$  l'aire par molécule de DODA. A gauche : sur de l'eau pure (isothermes commentées au §5-1-2-1). A droite : sur une solution de PAA (0.17mM) avec de la soude, à ce pH les polyélectrolytes en volume sont fortement chargés et donc sensibles à la condensation de Manning. Diagramme de phases : G gaz, LE liquide expansé, LC liquide condensé.

L'étude en température fait apparaître un diagramme de phases très similaire pour les films de DODA seul, et les films de DODA en présence de polyélectrolytes fortement chargés. Aux faibles densités, les films présentent un plateau de G-LE dont la densité de sortie dépend peu de la température. Ils entrent ensuite dans la phase LE où la pression monte rapidement. Dans cette phase, les isothermes sont toutes superposées : la température n'a pas beaucoup d'influence. Aux densités plus élevées, le film suit une transition LE-LC, dont la hauteur et largeur du plateau montrent une dépendance en température caractéristique des transitions de phases du premier ordre.

Les polyélectrolytes ne changent pas drastiquement la pression de surface mais leur présence entraîne quelques modifications. Comme nous l'avons déjà discuté au §5-1-5-2, la densité du début de phase LE est décalée. A pH7, le décollement de la pression se produit à une densité d'environ  $118 \text{\AA}^2/\text{molec}$  ( $0.85 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ) avec polyélectrolytes, au lieu de  $130 \text{\AA}^2/\text{molec}$  ( $0.77 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ) sans polyélectrolytes. Cette différence conduit à une variation de pression négative aux faibles densités.

D'autre part, dans la phase LE, l'augmentation de pression est plus rapide sur la solution de PAA que sur l'eau. C'est d'ailleurs pendant cette phase que la variation de pression change de signe. Le croisement des isothermes dépend de la température : à 13°C il a lieu à  $\sim 100 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  ( $1 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ) et à température ambiante à  $83 \text{ \AA}^2/\text{molec}$  ( $1.2 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ).

Autre conséquence et sûrement la plus frappante en observant les séries de courbes : en présence de polyélectrolytes le plateau LC-LE commence à des densités  $\sigma_{\text{LE-LC}}$  et des pressions plus élevées, et se termine toujours à  $\sim 55 \text{ \AA}^2/\text{molec}$ , aire liée à l'encombrement minimal d'une molécule de DODA, le faisceau de courbes est par conséquent plus resserré. Sur le graphe suivant, les densités de début de plateau LE-LC des isothermes présentées fig 5-1\_(15) sont tracées en fonction de la température.

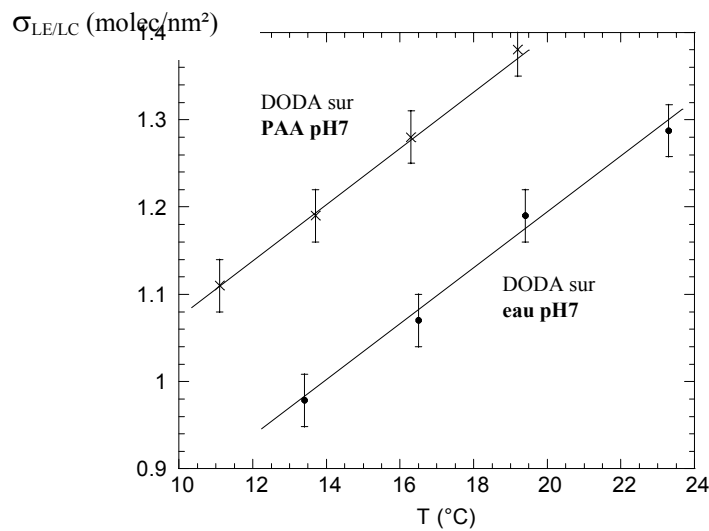


Fig 5-1\_(15). Densité  $\sigma_{\text{LE-LC}}$  à partir de laquelle le film entre dans le plateau de coexistence LE-LC en fonction de la température  $T$ . En ronds, pour un film de Langmuir sur de l'eau pure. En croix, pour un film de Langmuir en présence de polyélectrolytes fortement chargés (solution à pH7).

L'entrée de la phase LC-LE dépend de la température. Lorsque la température est basse, elle se produit pour des films moins denses. L'agitation des molécules étant proportionnelle à la température, un changement de phase à 'haute' température nécessite une plus grande énergie (compression) pour arriver à condenser le film. En présence de polyélectrolytes l'entrée dans la phase LC est déplacée d'environ  $0.2 \text{ molec}/\text{nm}^2$  vers les hautes densités.

### 5-1-6 Bilan

Les résultats de la mesure de pression de surface portent dans un premier temps sur la monocouche de DODA seule. Les isothermes montrent que le film de Langmuir suit, sur la gamme de température étudiée (13 à 24°C), successivement des phases G, LE, et LC. L'allure exacte des isothermes dépend des ions en sous-phase.

Ensuite, la monocouche est déposée sur des solutions de polyélectrolytes à différents pH. L'adsorption des polyélectrolytes par le film de Langmuir conduit à la formation d'un film mixte à l'interface eau-air. La pression de surface du système (DODA-PAA) augmente avec  $\sigma$  le nombre de charge par unité de surface du film de DODA et diminue avec  $f$  le taux charge des polyélectrolytes. A faible taux de charge ( $f \sim 12\%$ ), les polyélectrolytes adsorbés dominent les propriétés d'interface : le film mixte ne présente plus de plateau G-LE et la cinétique de formation du film est lente. La pression suit une loi de puissance :  $\pi_{eq} \sim \sigma^2$ . Avec des taux de charges croissants, les pressions avec et sans polyélectrolytes se rapprochent et les temps de relaxation du système diminuent. Les caractéristiques du film mixte constitué de polyélectrolytes fortement chargés tendent vers celles du film de Langmuir seul.

## 5-2 Elasticité

### 5-2-1 Introduction

Le module de compression caractérise le comportement élastique du film à l'interface lorsque sa surface est variée. A la densité  $\sigma_0$  du film, il est proportionnel à la variation de pression en fonction de la densité  $\sigma$  (autour de  $\sigma_0$ ).

Sa mesure a été réalisée par deux techniques expérimentales détaillées au ch.3 : tensiométrie et ondes capillaires. En tensiométrie, l'élasticité  $\varepsilon^{\text{iso}}$  est directement déduite de la pente des isothermes. Avec cette technique, la perturbation générée (compression) à l'interface permet de balayer le film en densité,  $\varepsilon^{\text{iso}}$  est calculée pour toutes les densités  $\sigma_0$  de l'isotherme. Dans le cas des ondes capillaires, la perturbation (électrocapillaire) sonde le film qu'autour d'une densité  $\sigma_0$  avec des fréquences comprises entre 200 et 600 Hz. Une mesure d'élasticité  $\varepsilon^{\text{ond}}$  est alors effectuée pour chaque densité  $\sigma_0$ .

L'aire du film n'est pas variée de la même manière dans ces deux techniques. Avec des ondes capillaires, les variations relatives d'aire sont beaucoup plus petites et plus rapides qu'avec une isotherme. Cela impose deux conditions pour que les élasticités  $\varepsilon^{\text{ond}}$  et  $\varepsilon^{\text{iso}}$  soient comparables. Premièrement, il faut que lors d'une isotherme, le film soit comprimé *rapidement* afin de générer des perturbations du même ordre que les ondes capillaires. Deuxièmement, la comparaison des élasticités pour une densité  $\sigma_0$  n'a de sens que si le film est à l'équilibre (plus généralement dans le même état) à  $\sigma_0$  dans les deux expériences. Si le temps de mise à l'équilibre du système est court, la comparaison de  $\varepsilon^{\text{ond}}$  et  $\varepsilon^{\text{iso}}$  ne pose pas de problème. En revanche pour des systèmes avec des cinétiques lentes, il faut être vigilant à l'état du film lors de la mesure pour la comparaison.

Le début des résultats présentés concerne le film de Langmuir seul. La mesure de l'élasticité sur ce système simple est l'occasion de valider la cohérence entre les deux techniques. La suite concerne les propriétés du film mixte. L'élasticité complète les résultats sur la pression obtenus par tensiométrie. Nous avons vu dans le paragraphe précédent 5-1 que la présence des polyélectrolytes modifie la pression de surface, avec des cinétiques qui dépendent du pH. Au dessus de pH6.5, la pression du film est à l'équilibre lors d'une isotherme (§5-1-4-1). L'élasticité s'obtient alors aisément par une isotherme. Aux bas pH, (et particulièrement au

plus bas, i.e. à pH4.7), la cinétique du film est lente. L'élasticité dépend alors de l'équilibre du film sur lequel sont effectuées les mesures.

### 5-2-2 Films de Langmuir

Les expériences ont lieu dans la cuve de Langmuir. Le film de DODA est placé sur de l'eau pH4. L'élasticité en fonction de la densité du film à l'interface est mesurée par les deux techniques, les résultats sont comparés sur la fig 5-2\_(1).

L'élasticité  $\varepsilon^{iso}$  est obtenue à partir d'une isotherme telle que celle présentée fig 5-1\_(2). En guise de barre d'erreur, les élasticités ont été tracées pour plusieurs isothermes. Elles diffèrent particulièrement entre elles sur le plateau LE-LC. Dans cette région, le film est sensible à la température, la moindre différence d'une fraction de degré influence la pression. Les élasticités sont calculées à l'aide d'un programme qui lisse les isothermes et calcule ensuite leur pente sur un nombre réduit de points. Ces précautions étaient nécessaires : les points de mesure étant très nombreux et par conséquent très rapprochés. L'inconvénient, c'est qu'en procédant de la sorte, pour les variations brutales de la pente de la pression (changement de phase), le calcul engendre une variation de l'élasticité étalée et légèrement décalée en densité.

Des ondes capillaires sont réalisées dans la phase LE (0.85 et 1.25 molec/nm<sup>2</sup>). A chaque densité, les vecteurs d'onde imaginaire  $k_i$  et réel  $k_r$  sont mesurés à différentes fréquences (211,311,411,511,611 Hz). Pour une fréquence donnée, plusieurs mesures sont effectuées. L'élasticité  $\varepsilon^{ond}$  et la tension superficielle  $\gamma$  du film sont ensuite déterminées en injectant les mesures de  $k_i$  et  $k_r$  dans l'équation de dispersion (§4-2-2-1 & annexe II-2). La barre d'erreur des mesures provient principalement de deux facteurs : 1- la dispersion de la mesure des  $k_i$  sur plusieurs aller-retours à une fréquence donnée (la mesure de  $k_r$  est moins sensible à ce problème), 2- la dispersion *aléatoire* des mesures de  $k_i$  et  $k_r$  aux différentes fréquences.

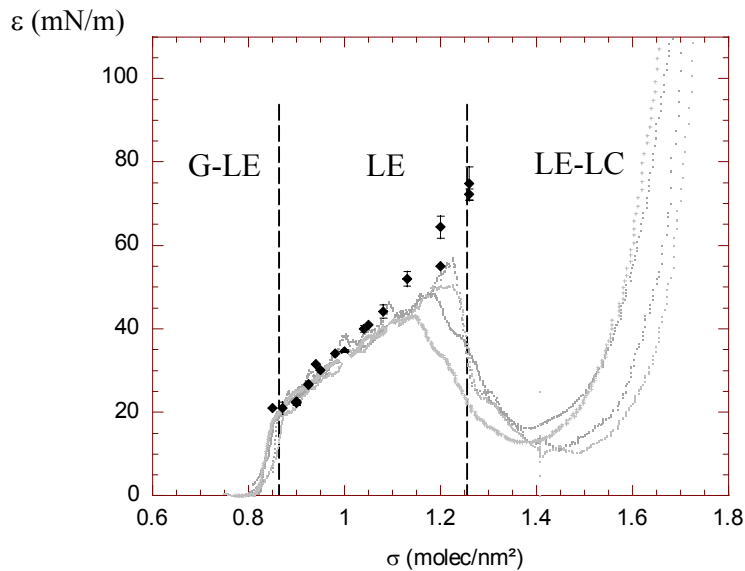


Fig 5-2\_(1) Elasticité  $\varepsilon$  d'un film de DODA sur eau pH4 en fonction de la densité  $\sigma$  du film. 'Les courbes' sont les élasticités déduites des isothermes (à température ambiante  $T \approx 23 \pm 1^\circ\text{C}$ ), 'les losanges' sont les mesures obtenues par ondes capillaires. Les transitions de phases (associées à une pression 'constante') correspondent à une élasticité 'nulle'.

L'élasticité est nulle quand la pression de surface présente un plateau de transition 'horizontal'. C'est le cas pour la transition G-LE ( $\sigma < 0.85 \text{ molec/nm}^2$ ). Pour la coexistence LE-LC ( $1.25 < \sigma < 1.65 \text{ molec/nm}^2$ ), le plateau n'est pas parfaitement horizontal sur l'isotherme, il en résulte que l'élasticité diminue mais ne s'annule pas : elle chute de 50 à 20 mN/m.

L'élasticité du film de Langmuir seul ne prend une valeur non nulle qu'à partir de la phase LE ( $0.85 < \sigma < 1.25 \text{ molec/nm}^2$ ). Au début de la phase LE, elle est d'environ 20 mN/m puis croît linéairement avec la densité, elle atteint alors  $\sim 50 \text{ mN/m}$  en fin de phase LE. Les mesures  $\varepsilon^{\text{iso}}$  et  $\varepsilon^{\text{ond}}$  sont entièrement compatibles ; en fin de phase, elles tendent à s'éloigner légèrement. Une faible différence de température entre les mesures peut être probable. A cela s'ajoute une autre explication possible : à l'entrée du plateau LE-LC, deux phases de densités surfaciques de charges différentes coexistent, et la perturbation électrocapillaire ne s'applique donc plus sur un film homogène. Les mesures de l'élasticité  $\varepsilon^{\text{ond}}$ , sensibles aux inhomogénéités de densité  $\sigma$ , s'éloignent de celles de  $\varepsilon^{\text{iso}}$  qui sont moyennées sur toute la surface sur du film.

La cohérence entre les deux techniques est également validée par la comparaison entre la pression de surface mesurée avec la lame de Wilhelmy et la tension superficielle déduite des ondes capillaires : elles sont identiques à la précision des mesures près.

Sans présence d'HCl, à température ambiante, le plateau LE-LC n'apparaît quasiment plus (fig 5-1\_(2)). L'élasticité du film de Langmuir sur eau pure (pH7) ne chute que d'une dizaine de mN/m sur le 'plateau' LE-LC ( $0.65 < \sigma < 0.75$  molec/nm<sup>2</sup>) puis continue à croître aux densités plus élevées.

### 5-2-3 Films mixtes à pH4.7

On s'intéresse dans cette partie, aux mesures d'élasticité réalisées sur le système (DODA+PAA) à pH4.7. En premier sont présentées les mesures de l'élasticité aux densités où la pression est à l'équilibre. Puis on s'intéresse aux mesures hors d'équilibre.

#### 5-2-3-1 Elasticité du film à l'équilibre

La cuve de Langmuir est remplie de la solution de PAA. Les molécules de DODA sont déposées à l'interface et forment un film de Langmuir de densité  $\sigma_0$ . A peine les molécules déposées, les polyélectrolytes commencent à être adsorbés par le film de Langmuir (§5-1-3-1). Un film mixte à l'interface (DODA+PAA) se forme progressivement pour finalement se stabiliser après plusieurs heures à une pression d'équilibre  $\pi_{eq}$  (fig 5-1\_(4)).

Des mesures d'ondes capillaires sont réalisées sur le film à l'équilibre pour différentes densités  $\sigma_0$ . L'élasticité du film  $\varepsilon_{\sigma_0}^{ond}$  est mesurée pour des fréquences comprises entre 211 et 511 Hz. Ces mesures sont comparées à celles obtenues par tensiométrie. La pression de surface est mesurée en fonction de la densité  $\sigma$  lors d'une compression rapide effectuée sur le film mixte après mise à l'équilibre (expérience décrite §5-1-3-4, fig 5-1\_(8)). L'élasticité  $\varepsilon_{\sigma_0}^{iso}$  du film en  $\sigma_0$  est proportionnelle à la tangente à la courbe de pression en  $\pi_{eq}$  :  $\varepsilon_{\sigma_0}^{iso} = \sigma_0 (d\pi/d\sigma)$  (ou  $\varepsilon^{iso} = -A_0(d\pi/dA_0)$  avec  $A_0 = 1/\sigma_0$  § 4-2-1). A pH4.7, lors d'une telle compression du film, la pression pour les autres densités ( $\sigma > \sigma_0$ ) est rapidement hors équilibre. Seule l'élasticité à  $\sigma_0$  (où la pression est à l'équilibre) est comparable à l'élasticité mesurée par ondes capillaires. Le graphe suivant présente un exemple d'élasticité  $\varepsilon_{\sigma_0}^{iso}$  obtenue à partir d'un film mixte de densité  $\sigma_0 \sim 0.32$  molec/nm<sup>2</sup> (310 Å<sup>2</sup>/molec).



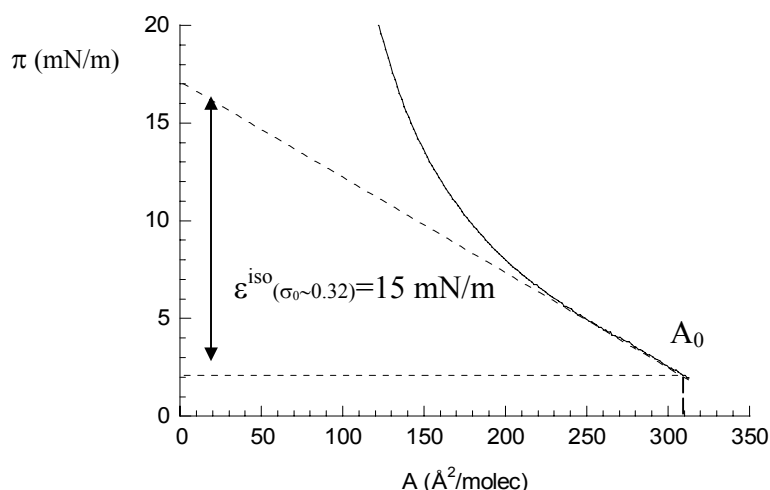


Fig 5-2\_(2). Pression de surface  $\pi$  du film mixte (DODA+PAA) en fonction de l'aire par molécule  $A$  lors d'une compression rapide. Avant la compression, le film est à l'équilibre, il a alors une pression  $\pi_{eq}=2\text{mN/m}$  à la densité  $\sigma_0\sim 0.32$  molec/nm<sup>2</sup> (soit  $A_0\sim 310$  Å<sup>2</sup>/molec). L'élasticité  $\varepsilon^{iso}$  est déduite de la variation de pression autour de la pression d'équilibre  $\pi_{eq}$  :  $\varepsilon^{iso} = A_0(d\pi_{eq}/dA_0)$ , dans ce cas  $\varepsilon^{iso}(\sigma_0\sim 0.32)=15$  mN/m . Pour des densités  $\sigma > \sigma_0$  (ou  $A < A_0$ ), le film comprimé est hors équilibre avec une pression  $\pi > \pi_{eq}$  (fig 5-1\_(8)).

Sur le figure suivante 5-2\_(3), sont rassemblées les élasticités mesurées sur un film avec les deux méthodes en fonction de la densité  $\sigma$  du film de DODA déposé. Les mesures d'élasticité reportées à chaque  $\sigma_0$  sont réalisées sur des films ayant en  $\sigma_0$  une pression d'équilibre  $\pi_{eq}$ .

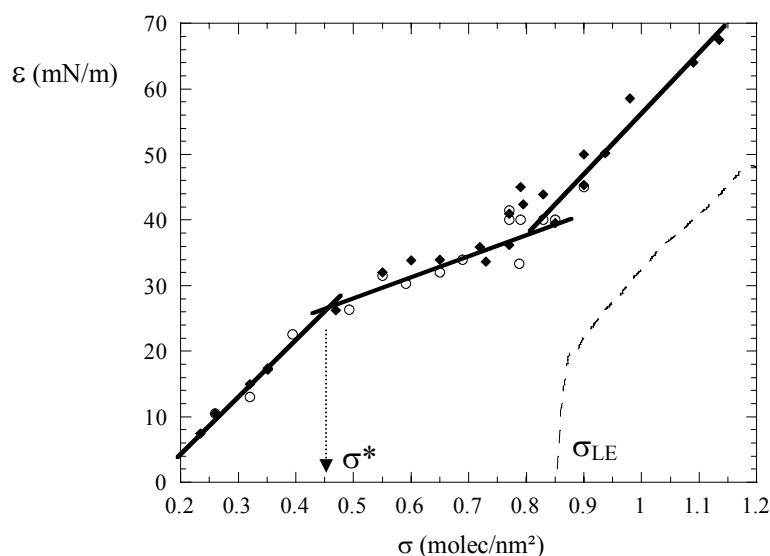


Fig 5-2\_(3). Elasticité de compression  $\varepsilon$  d'un film mixte (DODA+PAA) à pH4.7 en fonction de la densité surfacique  $\sigma$ . En ronds,  $\varepsilon^{nd}$  obtenues par ondes capillaires ; en losanges, les élasticités  $\varepsilon^{iso}$  obtenues par tensiométrie. On retrouve à  $\sigma_0\sim 0.32$  molec/nm<sup>2</sup>, l'élasticité de 15 mN/m de l'exemple présenté fig 5-2\_(2). Quelle que soit la technique, chaque élasticité aux différents  $\sigma_0$  est mesurée sur un film ayant une pression d'équilibre  $\pi_{eq}$  en  $\sigma_0$ . Courbe en pointillée, élasticité du film de DODA seul.

Les élasticités  $\varepsilon^{\text{ond}}$  et  $\varepsilon^{\text{iso}}$  sont en parfait accord pour les densités entre 0.2 et 0.9 molec/nm<sup>2</sup>. Il n'y a malheureusement pas d'expériences d'ondes capillaires effectuées au delà de 0.9 molec/nm<sup>2</sup>. Trois régimes d'élasticité sont observés sur la gamme de densité  $0.2 < \sigma < 1.2$  molec/nm<sup>2</sup>. Pour les faibles densités,  $\sigma < \sigma^*$  ( $\sigma^* \approx 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>), soit des aires par molécule supérieures à 220 Å<sup>2</sup>, l'élasticité croît rapidement avec  $\sigma$ . Dans ce régime, de très faibles densités surfaciques de charge induisent des élasticités de film mixte considérables (jusqu'à 25 mN/m). Pour les densités intermédiaires,  $\sigma$  compris entre 0.45 et 0.80 molec/nm<sup>2</sup>, l'élasticité croît peu, elle passe de 25 à 35 mN/m. Elle croît à nouveau rapidement aux densités plus élevées  $\sigma > 0.80$  molec/nm<sup>2</sup>. Ce dernier régime coïncide avec l'entrée dans la phase LE du film de Langmuir seul ( $\sigma_{\text{LE}} \approx 0.85$  molec/nm<sup>2</sup>, fig 5-1\_(2)) ; et les élasticités avec et sans polyélectrolytes suivent les mêmes variations en fonction de  $\sigma$ .

La pression de surface  $\pi_{\text{eq}}$  mesurée avec la lame de Wilhelmy aux différentes densités ( $\pi_{\text{eq}} \sim \sigma^2$ ) est cohérente avec la tension superficielle déduite des ondes capillaires. L'écart entre les deux techniques est toujours inférieur à 1mN/m.

### **5-2-3-2 Elasticité du film hors équilibre**

Nous allons nous intéresser à l'élasticité du film durant toute la compression rapide. Elle est calculée à partir des courbes décrites sur le graphe 5-1\_(8).

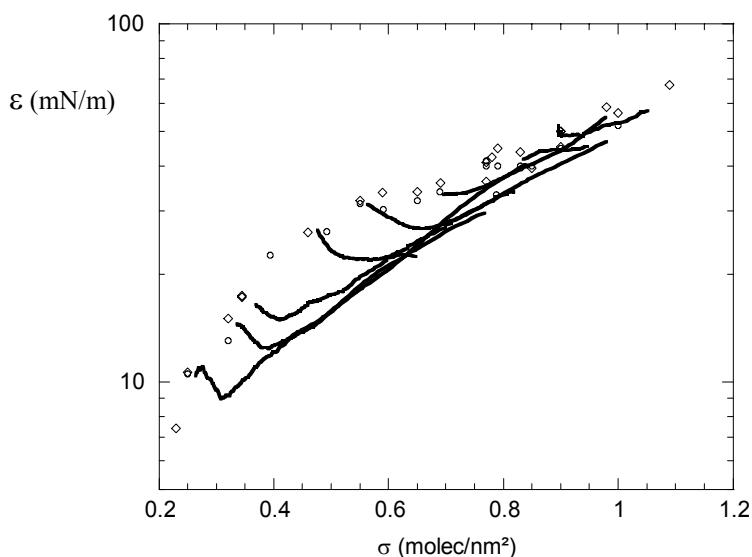


Fig 5-2\_(4). Elasticité du film mixte (DODA+PAA) à pH4.7 en fonction de la densité surfacique  $\sigma$  lors d'une compression rapide. 'Les ronds et les losanges' sont les élasticités en début de compression, ils correspondent à l'élasticité du film à l'équilibre tracée fig 5-2\_(3). 'Les courbes' sont les élasticités hors équilibre, elles sont déduites des compressions rapides présentées fig. 5-1\_(8). La pression du film mixte n'est pas à l'équilibre aux densités  $\sigma > \sigma_0$ .

Le film est hors équilibre, excepté à la densité initiale  $\sigma_0$  du film. Lorsque la compression débute d'un film peu dense, l'élasticité commence par chuter puis elle croît avec la densité. En partant de films plus denses, cette chute est presque inexistante. La chute de l'élasticité en début de compression suggère un temps de réarrangement important pour les films peu denses. En fin de compression, à une densité donnée, le film a les mêmes propriétés d'élasticité quelle que soit la densité à partir de laquelle il a été comprimé. Ces courbes confirment les observations faites en tensiométrie (§5-1-3-4).

#### 5-2-4 Films mixtes à différents pH

La variation du taux de charge du polyélectrolyte modifie la cinétique d'adsorption et la pression de surface. Pour des films constitués de polyélectrolytes fortement chargés ( $\text{pH} > 6.5$ ), la cinétique étant rapide, l'élasticité déduite des isothermes est celle d'un film à l'équilibre. Pour des pH inférieurs, les pressions s'écartent de la pression d'équilibre lors d'une compression : a priori légèrement au pH5.8, de manière non négligeable à pH5.1, et fortement à pH4.7.

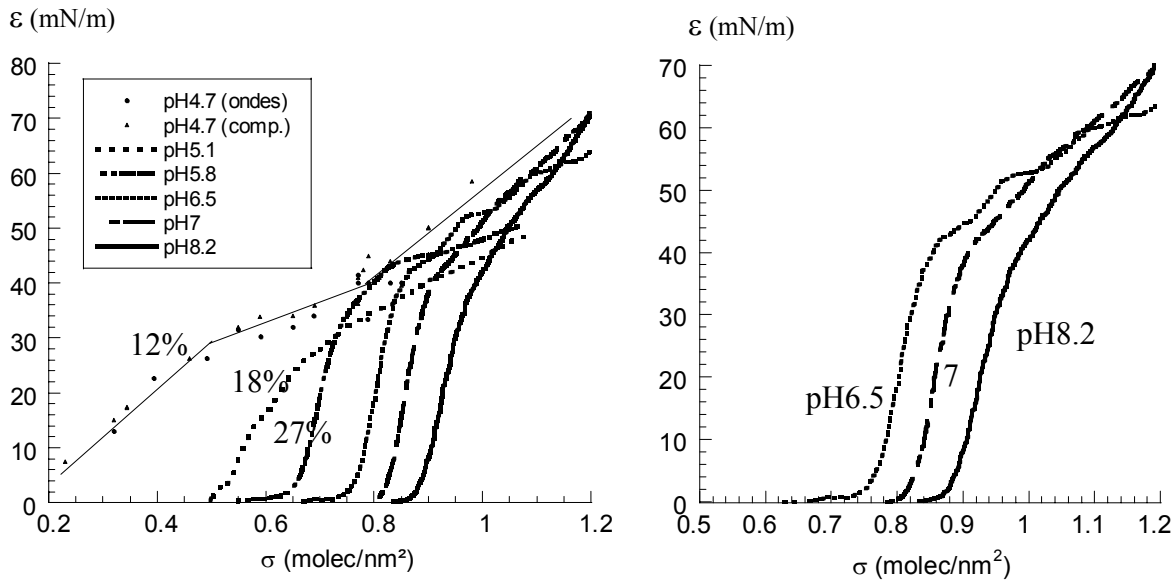


Fig 5-2\_(5) A gauche : élasticités de compression  $\varepsilon$  d'un film mixte de (DODA+PAA) à différents pH. Les courbes (pH5.1 à 8.2) sont les élasticités déduites des isothermes présentées fig 5-1\_(10). Les points sont les élasticités à pH4.7, mesurées par ondes capillaires et tensiométrie. Par ailleurs, le taux de charge des polyélectrolytes en volume est indiqué en % sur les courbes; à pH>6.5 la condensation de Manning intervient (d'après ch3). A droite : zoom sur les courbes de compression à l'équilibre des polyélectrolytes fortement chargés (pH $\geq$ 6.5).

A pH4.7, l'élasticité tracée sur le graphe, a été mesurée sur des films à l'équilibre (§ 5-2-3-1). Pour les pH>5.1, les élasticités sont déduites des isothermes fig. 5-1\_(10). Elles sont nulles sur le plateau G-LE, et décollent à l'entrée de la phase LE. Les densités pour lesquelles cela se produit, sont décalées par rapport aux pressions pour la raison déjà évoquée précédemment sur le traitement des isothermes (§5-2-3-1). Aux densités élevées, les films mixtes convergent vers les mêmes élasticités. On distingue, les films à l'équilibre (pH 8.5, 7, 6.5 et 4.7) qui tendent vers la même élasticité pour  $\sigma$  grand, et les films hors d'équilibre au cours de la compression (pH5.1 et 5.8) dont l'élasticité aux densités élevées est un peu plus basse mais suit les mêmes variations. Les films aux pH5.1 et 5.8 présentent un plateau G-LE à partir duquel ils ont été comprimés. La pression étant nulle dans cette région, il n'est pas certain que l'état d'équilibre soit atteint avant compression pour ces systèmes (et ce n'est pas facilement contrôlable à pression nulle). Ce qui expliquerait que ces films aient une élasticité plus faible que les autres en fin de compression.

Dans la phase LE du film de Langmuir  $\sigma > 0.85 \text{ molec/nm}^2$ , l'élasticité du film mixte est peu sensible au taux de charge des polyélectrolytes adsorbés. Aux densités inférieures  $\sigma < 0.85 \text{ molec/nm}^2$ , qui correspondent à la transition G-LE du film sans polyélectrolytes, l'élasticité dépend du pH. Elle est non nulle lorsque les polyélectrolytes ont des taux de charge  $f < 0.3$ . A  $\sigma \sim 0.85 \text{ molec/nm}^2$ , elle a déjà atteint pour ces taux de charge environ 40 mN/m : soit le double du film sans polyélectrolyte.

Les oscillations que l'on observe sur les élasticités de compression (particulièrement à pH6.5) résultent d'une avancée par à coup de la barrière de compression. Cet effet apparaît peu sur la pression lors d'une isotherme, mais il devient visible lors du calcul de la dévirée.

### 5-2-5 Bilan

L'élasticité est proportionnelle à la variation de pression de surface, les résultats obtenus avec ces deux grandeurs sont donc directement corrélés. Les mesures d'élasticité sur les différents films complètent les résultats de l'étude en pression. Ainsi, l'élasticité du film de Langmuir seul devient non nulle qu'à partir de la phase LE ( $\sigma = 0.85 \text{ molec/nm}^2$ ), puis augmente avec la densité jusqu'à plateau LE-LC ( $\sigma < 1.2 \text{ molec/nm}^2$ ). L'élasticité du film mixte (DODA+PAA), tout comme la pression, augmente particulièrement dans le cas de polyélectrolytes adsorbés *faiblement* chargés ( $f < 0.3$ ).

Le résultat nouveau dans l'étude comparée, est surtout pour le film mixte à pH4.7 à l'équilibre. La pression de ce film suit une loi de puissance  $\pi_{eq} \sim \sigma^2$  alors que l'élasticité sur la même gamme de densité présente trois régimes de variation en  $\sigma$ . Aux très faibles densités ( $\sigma < 0.45 \text{ molec/nm}^2$ ) l'élasticité croît rapidement, aux densités intermédiaires ( $0.45 < \sigma < 0.85 \text{ molec/nm}^2$ ) elle croît toujours mais moins vite, et aux densités élevées ( $\sigma > 0.85 \text{ molec/nm}^2$ ) sa croissance est à nouveau rapide. Ce dernier régime coïncide avec l'entrée dans la phase LE du film de Langmuir seul. Il est commun à tous les pH (contrairement aux autres régimes) : les films mixtes convergent vers la même élasticité quel que soit le taux de charge des polyélectrolytes adsorbés.

## 5-3 Ellipticité

### 5-3-1 Introduction

L'ellipsométrie est une technique qui mesure les propriétés de réflectivité d'une interface entre deux milieux diélectriques d'indices  $n_1$ ,  $n_2$ . A partir d'un laser de longueur d'onde  $\lambda$  et d'un système optique qui modifie la polarisation de la lumière, cette technique mesure une grandeur appelée ellipticité qui permet d'étudier les films ultra-minces aux interfaces. L'ellipticité à l'angle de Brewster, notée  $\text{tg}\Psi_B$ , dépend des caractéristiques du film (indice  $n_f$ , et épaisseur  $h \ll \lambda$ ) suivant la loi de Drude (§ 3-3-2-1) :

$$\text{tg}\Psi_B = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2} \int_0^h \frac{(n_f^2(z) - n_1^2)(n_f^2(z) - n_2^2)}{n_f^2(z)} dz \quad [1]$$

Dans nos expériences, les films sont à l'interface air/eau ( $n_1 \sim 1$ ,  $n_2 \sim 1.33$ ), et le faisceau est généré par un laser He-Ne ( $\lambda \sim 633$  nm). Nous avons mesuré l'ellipticité du film de Langmuir sur eau, notée dans la suite  $\rho_B^{\text{DODA}}$ , et celle du film de Langmuir sur une solution de polyélectrolytes  $\rho_B$ . En présence de la surface chargée, les polyélectrolytes viennent à l'interface, et forment un film d'épaisseur  $\delta$  et d'indice  $n$ . La différence  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{\text{DODA}}$  correspond à l'ellipticité de la couche adsorbée. Ceci suppose que le polymère ne pénètre pas dans la couche de DODA, et que l'on peut ainsi différencier nettement les polymères du film de Langmuir. D'autre part, on suppose également que l'ellipticité  $\rho_B^{\text{DODA}}$  du film de DODA ne dépend pas de la sous phase : plus exactement que l'ellipticité du film de DODA sur eau est la même que celle du DODA sur PAA. Avec ces hypothèses, la différence d'ellipticité suit :

$$\Delta\rho_B = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2} \int_0^\delta \frac{(n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2)}{n^2} dz \quad [2]$$

En général, l'ellipsométrie sert à mesurer une épaisseur. Elle peut être déterminée en connaissant  $n$  et en supposant le film homogène dans la couche  $\delta$  adsorbée (§4-3-2-1). Malheureusement l'indice du film  $n$  n'est pas souvent une donnée connue du système expérimental étudié.

Dans notre étude, l'ellipsométrie va nous servir pour mesurer une quantité adsorbée  $\Gamma = \int_0^\delta c(z) dz$ , où  $c$  est la concentration des monomères dans cette couche adsorbée. Si la concentration est constante dans la couche :  $c = \Gamma / \delta$ . En première approximation, la couche

adsorbée est un mélange de polyélectrolytes et d'eau, l'indice du film peut raisonnablement s'écrire de la manière suivante :  $n = n_2 + \alpha c$ , où  $\alpha$  est une grandeur tabulée [Brandrup99]. L'équation de Drude devient alors :

$$\Delta\rho_B = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_2} 2\alpha \int_0^\delta c(z) dz \approx \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_2} 2\alpha \Gamma \quad [3]$$

Sous cette forme, l'ellipticité est directement proportionnelle à  $\Gamma$  le nombre total de monomères adsorbés par unité de surface. Cette technique offre ainsi une approche quantitative de l'adsorption. L'étude présentée dans cette partie, concerne l'adsorption des polyélectrolytes à différents taux de charge  $f$  en fonction de la densité surfacique  $\sigma$ .

### 5-3-2 Films de Langmuir

Les expériences ont lieu dans une petite cuve circulaire protégée par un couvercle avec deux fenêtres transparentes qui laisse passer le faisceau. L'ellipticité du film de DODA sur eau pH4.7 a été mesurée en fonction de la densité surfacique de film  $\sigma$ . La cuve ayant une aire fixe, pour faire varier la densité, des quantités différentes de DODA sont déposées.

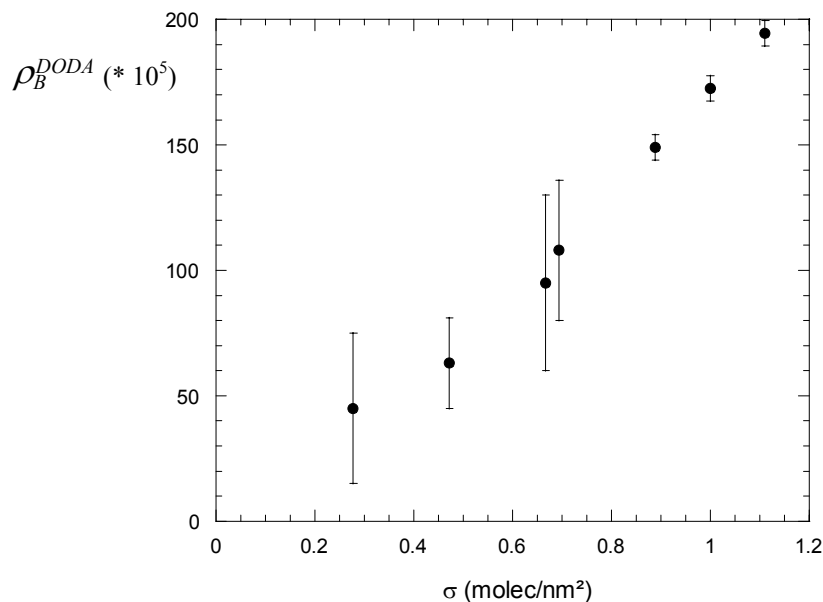


Fig 5-3\_(1). Ellipticité  $\rho_B^{DODA}$  d'un film de DODA sur eau pH4.7 en fonction de la densité surfacique  $\sigma$ .

L'ellipticité augmente avec la densité du film. Aux faibles densités ( $\sigma < 0.85 \text{ molec/nm}^2$ ), les barres d'erreur sont importantes. Elles traduisent la coexistence de phases G-LE. Le faisceau sonde différentes régions à l'interface : certaines sont peu denses (gaz), d'autres plus denses (liquide expansé). Pour  $\sigma > 0.85 \text{ molec/nm}^2$ , le film est en phase LE, et l'ellipticité augmente sans grandes fluctuations avec la densité. Lorsque la densité du film augmente, les molécules se resserrent et les chaînes aliphatiques tendent à se redresser, il en résulte une augmentation de l'indice et de l'épaisseur, donc de l'ellipticité (équation [1]).

### 5-3-3 Films mixtes à pH4.7

L'ellipticité est mesurée en fonction du temps, après que les molécules aient été déposées sur une solution de PAA à pH4.7 (les mesures commencent environ 30 minutes après dépôt, le temps de régler l'appareil de mesure). L'évolution temporelle de l'ellipticité pour différentes densités de film déposées est représentée sur le graphe fig 5-3\_(2). Au cours de la formation du film mixte, l'ellipticité suit les mêmes caractéristiques que la pression de surface fig 5-1\_(4).

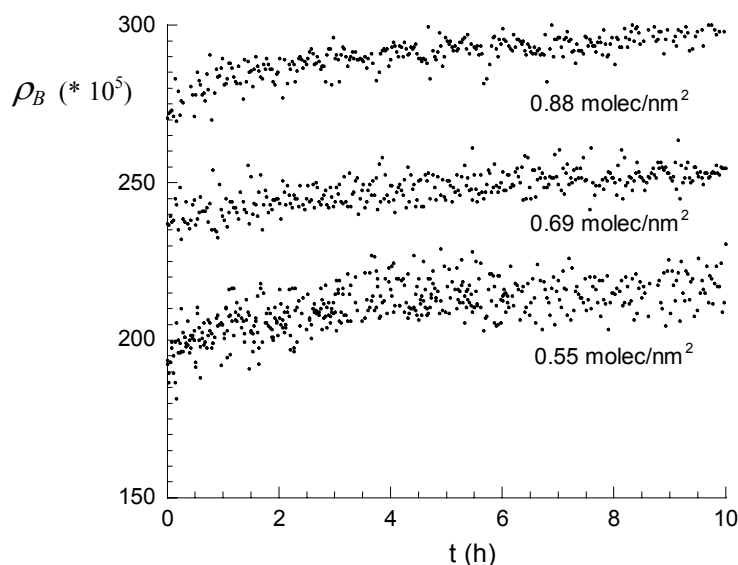


Fig 5-3\_(2). Adsorption de PAA à pH4.7 par un film de DODA. Ellipticité  $\rho_B$  du film mixte en fonction du temps  $t$  (en heures) pour différentes densités  $\sigma$  de film.  $t=0$  marque la fin des réglages de l'ellipsomètre, ce qui correspond à  $\sim 30$  minutes après du dépôt du film de DODA.

Au cours du temps, l'ellipticité croît. Les polyélectrolytes viennent s'adsorber formant ainsi un film plus dense à l'interface. La cinétique est lente (plus de 10 heures), mais



l'augmentation se produit principalement durant les premières heures. Tout comme l'ellipticité  $\rho_B^{\text{DODA}}$  du film de Langmuir sur eau, l'ellipticité du film mixte  $\rho_B$  augmente avec la densité  $\sigma$ . Afin de déterminer l'influence des polyélectrolytes,  $\rho_B^{\text{DODA}}$  et  $\rho_B$  sont représentées en fonction de  $\sigma$  sur le même graphe (fig 5-3\_(3)).

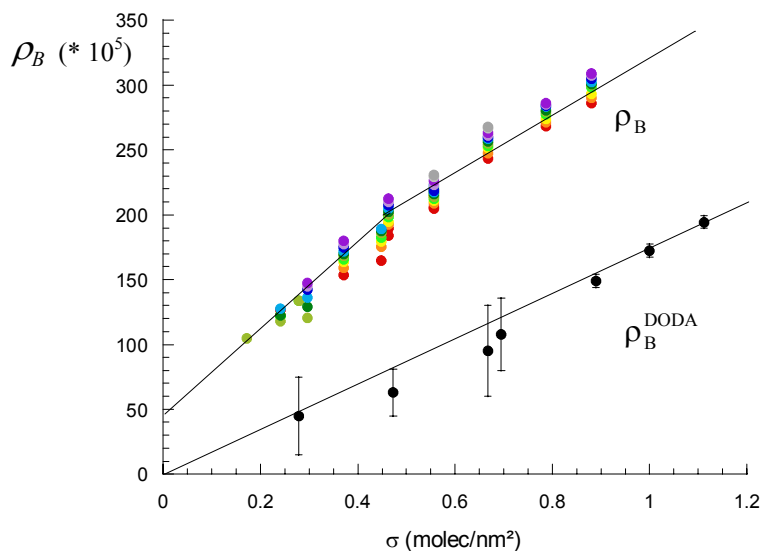


Fig 5-3\_(3). Ellipticités avec et sans polyélectrolytes en fonction de la densité surfacique  $\sigma$ . En haut, ellipticité  $\rho_B$  du film mixte (DODA-PAA) à pH4.7 à différents temps de formation (premier point après 1h30 d'attente, puis ~2h30 entre chaque point, les mesures s'étalent sur une journée); en bas, ellipticité  $\rho_B^{\text{DODA}}$  du film de Langmuir (DODA) sur eau à pH4.7.

Les lignes tracées permettent d'estimer l'écart entre les ellipticités avec et sans polyélectrolytes  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{\text{DODA}}$ . La différence  $\Delta\rho_B$  dépend de  $\sigma$ . Pour  $\sigma < \sigma^*$  ( $\sigma^* \approx 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>) elle croît rapidement. Au dessus de  $\sigma^*$ , elle augmente peu, et elle semble même presque constante. La variation de  $\Delta\rho_B$  en fonction de la densité  $\sigma$  est directement liée à la quantité adsorbée (équation [3]). La quantité adsorbée de polyélectrolytes faiblement chargés ( $f \sim 0.12$ ) n'augmente donc pas linéairement avec  $\sigma$ . Elle présente un changement de régime comparable à celui mesuré en élasticité à  $\sigma^* \approx 0.45$  molec/nm<sup>2</sup> (§5-2-3-1).

### 5-3-4 Films mixtes à différents pH

Le film de Langmuir est déposé sur des solutions de PAA (0.17 mM) contenant de la soude. Sans soude, le pH de la solution est de pH4.7, le taux de charge  $f$  des polyélectrolytes en

volume est alors  $f \sim 0.12$ . L'ajout d'une quantité de soude en solution augmente le taux de charge : il est pour pH5.8 de  $f \sim 0.27$ , et à pH8.2 les polyélectrolytes subissent l'effet de la condensation de Manning en volume. L'ellipticité  $\rho_B$  des films mixtes aux différents pH est représentée en fonction de  $\sigma$ .

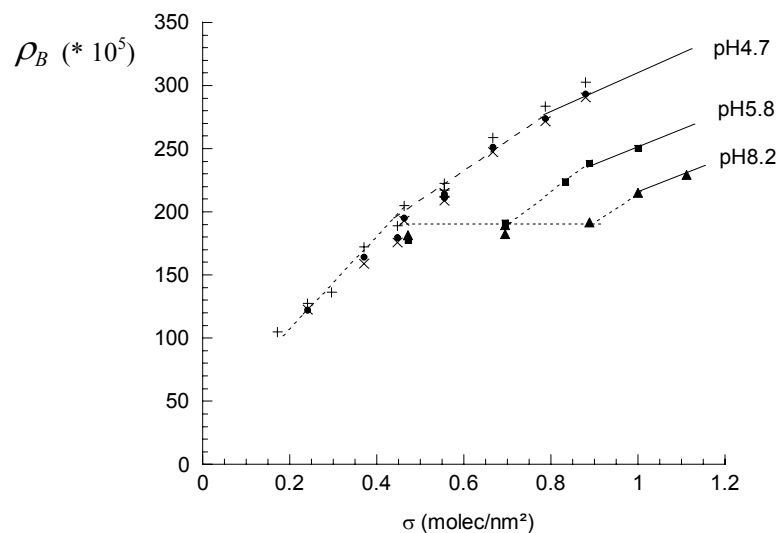


Fig 5-3 (4). Ellipticité  $\rho_B$  du film mixte (DODA-PAA) à différents pH en fonction de la densité surfacique  $\sigma$ . Le tracé des droites pour les différents pH, n'est qu'à titre indicatif, il relie arbitrairement entre eux les points expérimentaux.

Lorsque les polyélectrolytes sont fortement chargés à pH5.8 et 8.2, l'ellipticité du film mixte est constante aux faibles densités, puis commence à augmenter aux densités plus élevées. A pH5.8 elle croît à partir de  $\sigma \sim 0.75$  molec/nm<sup>2</sup>, à pH8.5 à partir de  $\sigma \sim 0.95$  molec/nm<sup>2</sup>. Cette augmentation d'ellipticité coïncide avec la sortie du plateau G-LE pour le film mixte (cf. fig 5-1 (10)).

Aux fortes densités, la pente des ellipticités, sur les quelques points de mesures, semble être la même. Par comparaison au pH4.7, la variation d'ellipticité avec et sans polyélectrolytes aux pH5.8 et 8.2 en fonction de  $\sigma$  paraît constante.

Pour une densité fixée, l'ellipticité dépend du taux de charge. Nous nous sommes intéressés à la densité  $\sigma \sim 0.88$  molec/nm<sup>2</sup>. A cette densité, le film de Langmuir sur eau est en phase LE, et sa pression ne dépend pas énormément du pH (§5-1-2-2). Ce film a été déposé sur des

solutions de polyélectrolytes à différents pH. Sur le graphe suivant est représentée la différence d'ellipticité avec et sans polyélectrolytes  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{DODA}$  en fonction du pH.

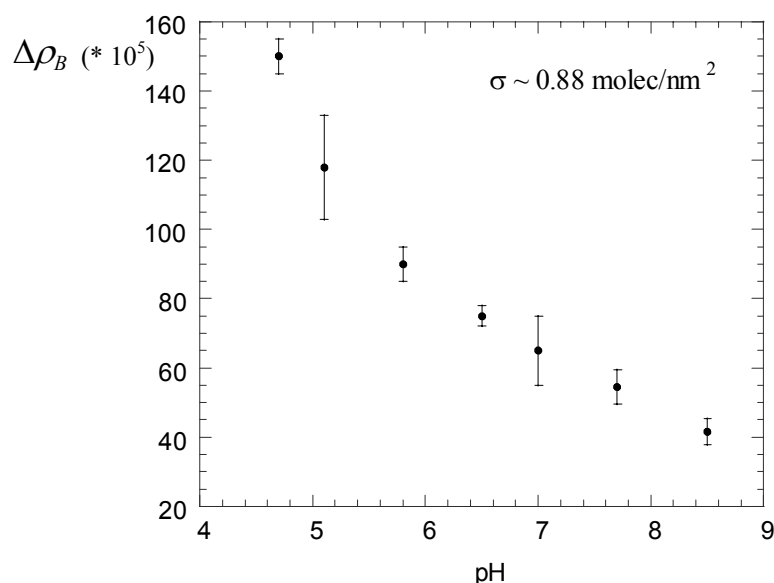


Fig 5-3\_(5). Un film de DODA de densité  $\sigma \sim 0.88 \text{ molec/nm}^2$  est déposé sur des solutions de PAA (0.17mM) à différents pH. La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{DODA}$  est tracée en fonction du pH.

Tout comme la pression de surface, l'ellipticité du film mixte  $\rho_B$  diminue avec le pH. La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{DODA}$  est proportionnelle à la quantité adsorbée (équation[3]). D'après la fig 5-3\_(5), les polyélectrolytes fortement chargés (pH élevé) s'adsorbent beaucoup moins que ceux qui le sont faiblement. La quantité adsorbée est environ quatre fois plus faible à pH8.5 qu'à pH4.7.

### 5-3-5 Epaisseur

La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{DODA}$  du film de Langmuir avec et sans polyélectrolytes, correspond à l'ellipticité de la couche de polyélectrolytes adsorbés. Les polyélectrolytes forment à l'interface un film d'indice  $n$  et d'épaisseur  $\delta$  d'ellipticité :

$$\Delta\rho_B = \frac{\pi}{\lambda} \frac{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}}{n_1^2 - n_2^2} \int_0^\delta \frac{(n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2)}{n^2} dz$$

Si l'indice  $n$  est connu et en supposant le film homogène dans la couche, l'épaisseur  $\delta$  peut être déduite de l'équation précédente :

$$\delta \sim \Delta\rho_B \frac{\lambda}{\pi} \frac{n_1^2 - n_2^2}{\sqrt{n_1^2 + n_2^2}} \frac{n^2}{(n^2 - n_1^2)(n^2 - n_2^2)}$$

Des études de Decher et al. sur le même système [Ruths00] [Ladam00], conduit à une mesure de l'indice  $n$  de la couche de PAA  $n \sim 1.45$ . Pour nos expériences, réalisées à l'interface air-eau ( $n_1 \sim 1$ ,  $n_2 \sim 1.33$ ) avec un laser He-Ne ( $\lambda \sim 633$  nm), l'épaisseur  $\delta$  du PAA supposé d'indice  $n \sim 1.45$  est alors donnée par :  $\delta$  (nm)  $\sim 533 * \Delta\rho_B$ . Les mesures d'ellipticité sont faibles  $\Delta\rho_B < 200.10^{-5}$  (fig 5-3\_(3) et fig 5-3\_(4)), et aboutissent à des épaisseurs de film de polyélectrolytes très minces  $\delta < 1$  nm.

### 5-3-6 Bilan

La mesure d'ellipticité apporte des informations sur la quantité de polyélectrolytes adsorbés. Les résultats obtenus confirment et complètent les tendances observées avec les autres techniques. Expérimentalement, à faible  $\sigma$ , l'ellipticité et la pression de surface du film mixte suivent les mêmes variations en  $f$  et  $\sigma$  : l'adsorption des polyélectrolytes par une surface de charge opposée augmente avec  $\sigma$  le nombre de charge par unité de surface du film de DODA et diminue avec  $f$  le taux de charge du polyélectrolytes. Aux densités élevées, l'ellipticité due aux polyélectrolytes augmente peu et semble même quasiment constante.

A faible taux de charge ( $f \sim 0.12$ ), la quantité de polyélectrolytes adsorbés augmente rapidement avec  $\sigma$  aux faibles densités  $\sigma < \sigma^*$  (avec  $\sigma^* \approx 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>), puis augmente beaucoup plus lentement aux densités plus élevées. L'élasticité suit également un changement de régime similaire à  $\sigma = \sigma^*$  (fig 5-2\_(3)).

## 5-4 Spectrométrie infrarouge

### 5-4-1 Introduction

La technique de PM-IRRAS est sensible aux différents modes de vibration des groupements situés à l'interface air/eau. Lorsque les rayonnements électromagnétiques de très faible énergie sont envoyés sur le film, ils agissent sur les liaisons interatomiques, ce qui induit la vibration des liaisons. L'absorption des rayonnements a lieu à des fréquences bien spécifiques qui sont caractéristiques de la liaison et du mode de vibration excité. Pour sonder les différentes vibrations du système, un balayage en nombre d'onde est effectué. L'intensité d'un pic d'adsorption est proportionnelle au nombre  $N$  de liaisons excitées et à une fonction  $F$  de l'orientation de la vibration  $i$  :  $\Delta S_i = C_i N_i F_i$ , où  $C$  est une constante associée à la vibration considérée.

Notre étude s'est portée sur les groupements ionisés et non ionisés du polymère adsorbé. Le poly(acide acrylique), étant un polyélectrolyte faible le nombre de groupements carboxyle  $\text{COOH}$  et d'ion carboxylate  $\text{COO}^-$  le long d'une chaîne n'est pas fixe, il dépend des conditions expérimentales imposées. La technique de PM-IRRAS distingue très nettement les deux formes du monomère. Les bandes d'absorption qui les caractérisent sont toutes comprises dans la gamme de fréquence comprise entre  $1800$  et  $1000 \text{ cm}^{-1}$ . Nous avons également réalisé des spectres sur le film d'amphiphiles seul (DODA sans poly-électrolytes). A noter que *seule une* bande d'absorption à  $1470 \text{ cm}^{-1}$  de faible intensité issue de la monocouche (déformation du groupe  $\text{CH}_2$ ) s'intercale dans la zone d'absorption des groupements  $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$  du PAA.

### 5-4-2 Simulations

Le signal  $S = 2J_2(r_{pp}^2 - r_{ss}^2)/[(r_{pp}^2 + r_{ss}^2) + J_0(r_{pp}^2 - r_{ss}^2)]$  obtenu en PM-IRRAS (§ 4-3-3-1) va être comparé à un spectre simulé qui sert de référence pour interpréter l'orientation des molécules. Il est nécessaire pour simuler le signal de connaître les coefficients de réflexion d'une onde qui se réfléchit sur un film mince et absorbant déposé sur un diélectrique. Ces dernières années, une étude théorique approfondie sur la réflectivité sur ces films a été développée par le groupe de B. Desbat, avec qui nous avons collaboré pour réaliser toutes nos expériences de spectrométrie [Blaudez93].

Les propriétés optiques nécessaires pour simuler nos spectres expérimentaux sont totalement définies par l'indice complexe du film  $\tilde{n} = n + ik$ . Ces indices optiques sont déterminés par des spectres de transmittance [Buffeteau99]. Des films minces ( $h < \lambda$ ) sont déposés sur un substrat solide transparent à l'infrarouge. Ces spectres ont été effectués pour le polymère sous forme acide ou basique. La mesure de la transmittance étant réalisée sur un échantillon en poudre, les indices optiques déterminés correspondent à une distribution isotrope des orientations des molécules. La connaissance des indices optiques permet alors de simuler les spectres infrarouge de PM-IRRAS. [Blaudez93] [Buffeteau99].

a- Spectres PAA sous forme acide pour une distribution isotrope des orientations :

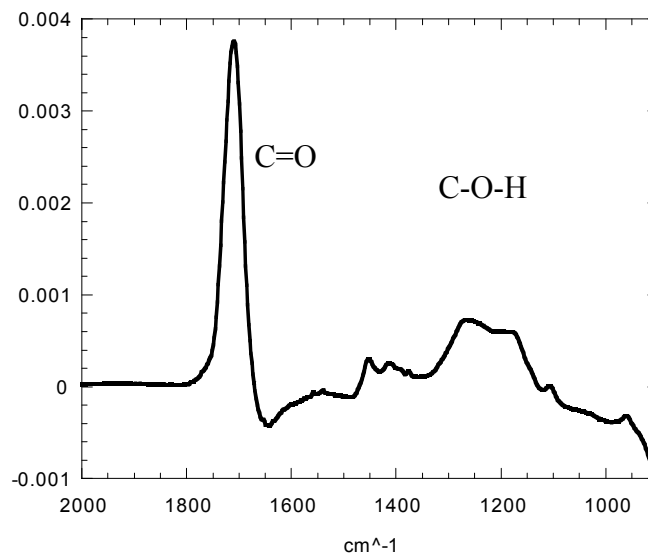


Fig 5-4\_(1). Signal  $\Delta S/S$  *simulé* en fonction du nombre d'onde pour une couche de PAA complètement non ionisée à la surface de l'eau. La simulation suppose une répartition **isotrope** de l'orientation des liaisons. D'autre part l'épaisseur du film de polyélectrolytes adsorbés à l'interface de l'eau est prise égale à 10 Å et sa densité égale à 1.

Le pic d'élongation de la double liaison C=O à 1700  $\text{cm}^{-1}$  est très intense ( $\nu_{\text{C=O}}$ ). Cette double liaison est présente uniquement dans le cas du groupement carboxyle COOH. En effet, quand ce groupement s'ionise, les électrons de la double liaison se délocalisent sur les deux simples liaisons C-O. Le pic de la double liaison C=O n'apparaît donc pas pour l'ion carboxylate  $\text{COO}^-$ .

Une autre région du spectre est caractéristique du monomère non ionisé. Il s'agit d'un double pic compris entre 1250 et 1150  $\text{cm}^{-1}$  résultant des vibrations du groupement C-O-H. Cette double bosse prend en compte le couplage entre l'élongation de la liaison C-O et la déformation de la liaison O-H ( $\nu_{\text{C-O}} + \delta_{\text{OH}}$ ). Chaque pic du groupement C-O-H est cinq fois moins intense que celui de la liaison C=O.



Fig 5-4\_(2). Représentation des différentes moments des groupements C=O et C-O-H. Les flèches sur les liaisons représentent le mouvement des atomes. La double flèche grisée représente le moment d'absorption.

b- Spectres PAA sous forme basique pour une distribution isotrope des orientations :

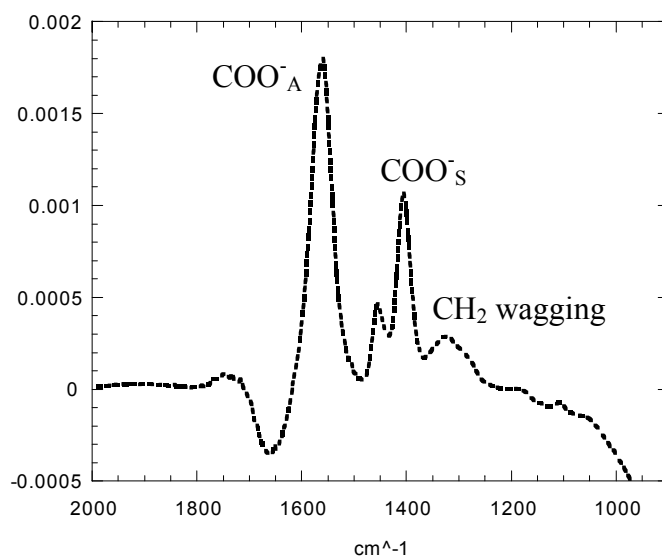


Fig 5-4\_(3). Signal  $\Delta S/S$  **simulé** en fonction du nombre d'onde pour une couche de PAA dissocié à la surface de l'eau. La simulation suppose une distribution **isotrope** de l'orientation des liaisons. L'épaisseur du film de polyélectrolytes adsorbés à l'interface de l'eau est prise égale à 10 Å, et sa densité égale à 1.

Sur ce spectre, deux pics de vibration du groupement carboxylate dominant : le pic d'élongation symétrique ( $\nu_s\text{COO}^-$ ) à  $1400\text{ cm}^{-1}$  et celui antisymétrique ( $\nu_a\text{COO}^-$ ) à  $1550\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de la bande associée à la vibration antisymétrique est presque deux fois supérieure à celle symétrique. D'autre part, un pic, très étalé entre  $1350$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ , peut être attribué à des vibrations 'wagging' des groupements  $\text{CH}_2$ , mouvement collectif en forme de vague le long de la chaîne carbonée ( $\gamma_w\text{CH}_2$ ).

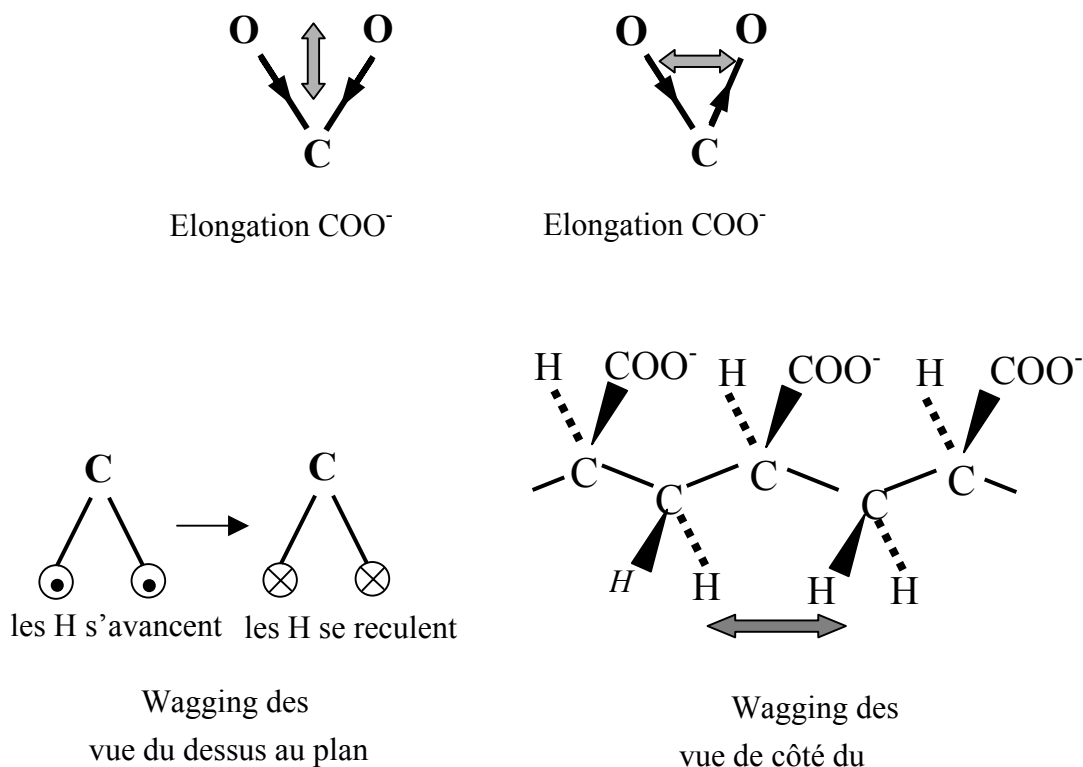


Fig 5-4\_(4). Représentation des différentes vibrations des groupements  $\text{COO}^-$  et du mouvement collectif de 'wagging' des  $\text{CH}_2$ . Les flèches sur les liaisons représentent le mouvement des atomes. Les doubles flèches grisées représentent les moments d'absorption.

### c- Spectres PAA sous forme acide et basique

En augmentant le pH, le polyélectrolyte a davantage de monomères chargés : le long d'un polymère en solution, le nombre de groupements  $\text{COOH}$  diminue au profit des  $\text{COO}^-$ . Les expériences d'infrarouge différencient clairement les vibrations de ces deux groupes (fig 5-4\_(5)). La localisation de ces pics est en accord avec la littérature [Leyte67].



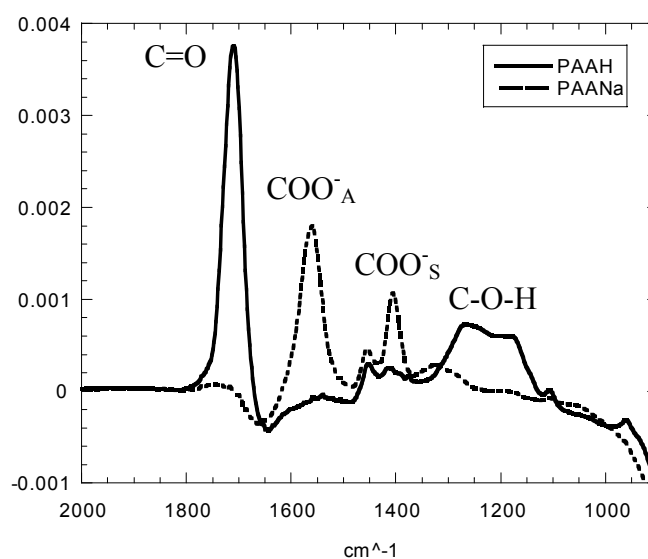


Fig 5-4\_(5). Signal  $\Delta S/S$  *simulé* en fonction du nombre d'onde pour le PAA sous formes acide et basique. La simulation suppose une distribution **isotrope** de l'orientation des liaisons pour une épaisseur de film égale à 10 Å et une densité égale à 1.

Dans la grande majorité des spectres, des 'creux' sont situés à 1650  $\text{cm}^{-1}$  et 900  $\text{cm}^{-1}$ , ils sont la signature de la forte absorption de l'eau. La présence du creux à 1650  $\text{cm}^{-1}$  à proximité des pics C=O et  $\text{COO}^-$  souligne un problème délicat du dépouillement. L'extraction des pics d'absorption nécessite de définir 'une ligne de base' qui est effectuée manuellement sur chacun des spectres. Le décalage de cette ligne d'un spectre à l'autre peut engendrer des différences de renormalisation.

### 5-4-3 Spectres expérimentaux

Ces expériences ont été réalisées dans une cuve de Langmuir. Une quantité de surfactant est déposée sur les solutions de polyélectrolytes à différents pH ( $4.5 < \text{pH} < 8.5$ ). Le film formé à l'interface est ensuite comprimé ( $0.75 < \sigma < 1.3 \text{ molec}/\text{nm}^2$ ).

Dans un premier temps, les pics expérimentaux vont être comparés aux simulations afin de préciser l'orientation des différentes liaisons à l'interface. Puis on s'intéresse à la variation de ces pics en fonction de  $f$  et  $\sigma$ . On termine cette étude par l'évolution temporelle des pics lors de formation du film mixte.

### 5-4-3-1 Orientation

Les résultats sont présentés par densité à deux pH différents. Les densités choisies ( $\sigma = 0.75$  et  $1.18 \text{ molec/nm}^2$ ) encadrent la gamme balayée. Les pH présentés (pH4.7 et 6.5) sont ceux des spectres les moins bruités, mais ils sont tout à fait représentatifs des autres résultats obtenus. Ces spectres expérimentaux sont comparés aux simulations pour étudier l'orientation des liaisons. Les résultats sont détaillés par groupement ( $\text{COOH}$  et  $\text{COO}^-$ ).

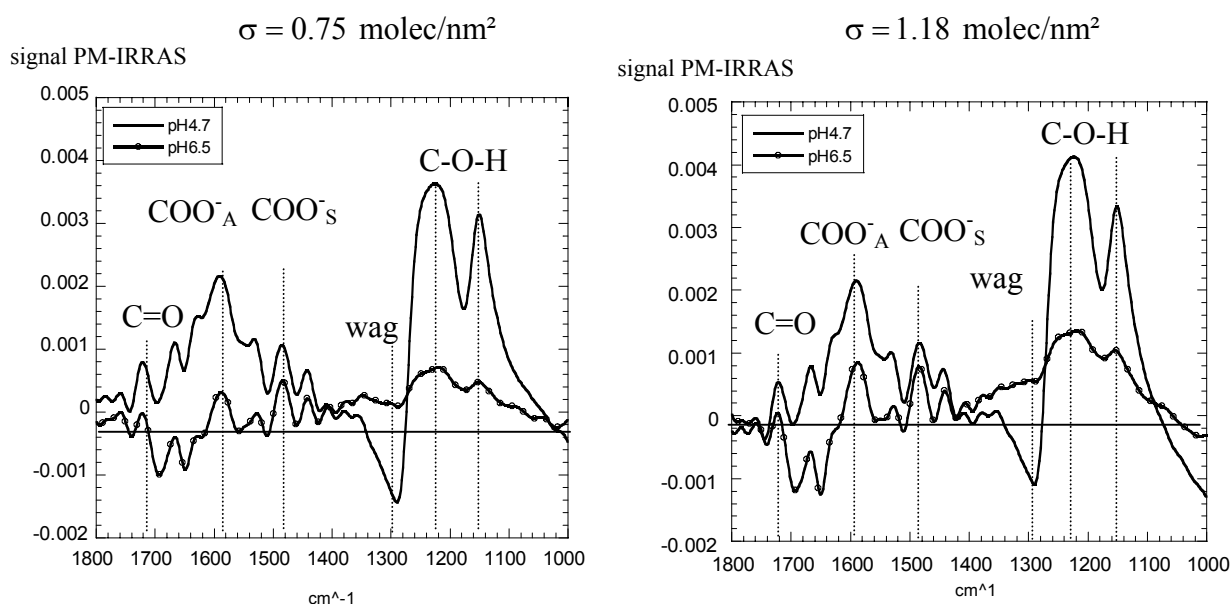


Fig 5-4\_(6). Signal PM-IRRAS  $\Delta S/S$  en fonction du nombre d'onde. Monocouche de DODA à densité fixée ( $\sigma = 0.75$  et  $1.18 \text{ molec/nm}^2$ ) sur une solution de PAA à différents pH (4.8 et 6.5).

#### a- groupement carboxyle $\text{COOH}$

- A pH4.7, les deux pics C-O-H expérimentaux sont plus intenses que ceux de la simulation. Pour expliquer cette différence, une simulation à partir des liaisons C-O et O-H permet de rendre compte du rôle de l'anisotropie des orientations fig 5-4\_(7). Lorsque les liaisons sont situées dans le plan horizontal ( $k_x = k_y$  et  $k_z = 0$ ), les pics sont quatre fois plus intenses que pour une distribution isotrope d'orientation ( $k_x = k_y = k_z$ ). Dans les spectres expérimentaux, les pics C-O-H sont très intenses à bas pH, ce qui indique que les groupements C-O-H adsorbés dans ces conditions sont à peu près orientés dans le plan de l'interface

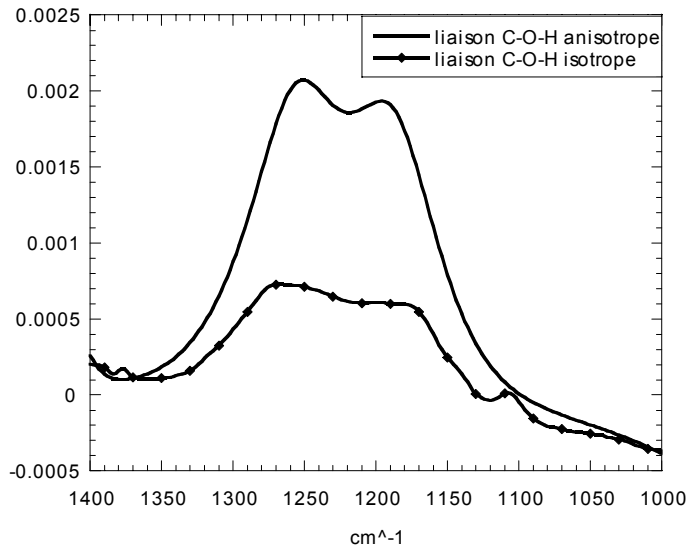


Fig 5-4\_(7). Signal  $\Delta S/S$  *simulé* en fonction du nombre d'onde pour les liaisons C-O-H du PAA adsorbé à la surface de l'eau. Dans ces simulations les liaisons C-O et O-H ont un angle d'inclinaison  $\gamma$  isoréparti sur tous les angles  $0^\circ < \gamma < 90^\circ$  par rapport à la normale, ou sont orientés parallèlement à la surface ( $\gamma = 90^\circ$ ).

- Le pic de la double liaison C=O à  $1700 \text{ cm}^{-1}$  est positif et peu intense (fig 5-4\_(6)). La présence des pics de C-O-H implique forcément la présence du groupement carboxyle et donc de la double liaison. Le peu de signal mesuré est donc de toute évidence lié à l'orientation de la liaison. D'après la simulation de l'intensité du pic en fonction de l'angle d'inclinaison par rapport à la normale fig 5-4\_(8), la liaison est proche de  $38^\circ$  de la normale (un peu supérieur  $\sim 48^\circ$ ). L'évaluation quantitative exacte n'est pas évidente, le pic s'enfonce dans le creux de l'eau.

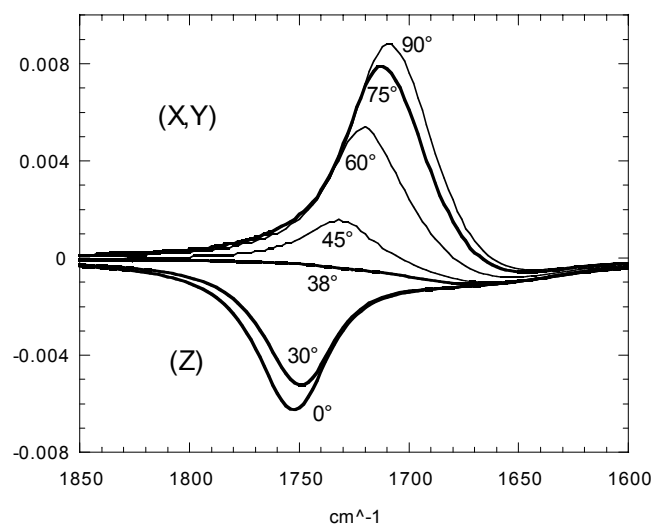


Fig 5-4\_(8). Intensité du pic simulé  $\Delta S/S$  de la double liaison C=O du PAA en fonction de l'angle d'inclinaison  $\gamma$  par rapport à la normale.

La comparaison des spectres expérimentaux avec les simulations permet de remonter à l'orientation du groupe COOH. La liaison C=O a une orientation proche de l'angle magique  $\gamma_e$  (d'extinction de l'intensité) à  $38^\circ$  par rapport à la normale à l'interface ; et les liaisons du groupement C-O-H sont orientées dans le plan de l'interface, ce qui explique la forte intensité des pics obtenus. Ces deux orientations sont compatibles entre elles, et montrent une forte orientation des groupes carboxyles adsorbés.

#### b- Groupement carboxylate COO<sup>-</sup>

- Les hauteurs relatives des pics de COO<sup>-</sup> symétrique et antisymétrique sont comparables à celles de la simulation qui considère une répartition isotrope des orientations. Ces liaisons n'ont donc pas d'orientation particulière.
- La bande d'adsorption des 'wagging' ( $1300\text{ cm}^{-1}$ ) est très marquée à pH4.7. Comparée au spectre de 'simulation isotrope', l'intensité des spectres expérimentaux suggère qu'à ce pH la propagation des 'wagging' le long de la chaîne est très orientée. Le pic négatif indique que la chaîne de polyélectrolyte est orientée selon l'axe z.

### 5-4-3-2 Quantitatif à l'équilibre

Dans le paragraphe précédent, on s'est intéressé à l'*ordre de grandeur* de la hauteur des pics expérimentaux que l'on a comparé aux simulations pour en déduire une orientation des différentes liaisons des polyélectrolytes adsorbés. Dans ce qui suit, on s'intéresse plus particulièrement à la variation des hauteur des pics expérimentaux en fonction de  $\sigma$  et de  $f$ .

#### a- groupement carboxylate COO<sup>-</sup>

Le groupement carboxylate présente deux vibrations d'élongation qui vibrent perpendiculairement l'une par rapport à l'autre (cf. fig 5-4\_(4)) : l'une est symétrique ( $1500\text{ cm}^{-1}$ ) et l'autre antisymétrique ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ). Comme nous venons de le voir, le rapport de ces deux pics sur les gammes de pH et de densités étudiées dans nos expériences, est le même que celui de la simulation pour une distribution isotrope. La variation de hauteur de pics peut donc s'interpréter comme une variation de la quantité de COO<sup>-</sup> adsorbée. Ces pics sont présents

dans la région du creux de l'eau, l'étude quantitative est menée sur le pic de  $\text{COO}^-$  symétrique, pic le plus éloigné du creux. Les hauteurs des pics de  $\text{COO}_s^-$  sont tracées en fonction de la densité surfacique  $\sigma$  du film de Langmuir.

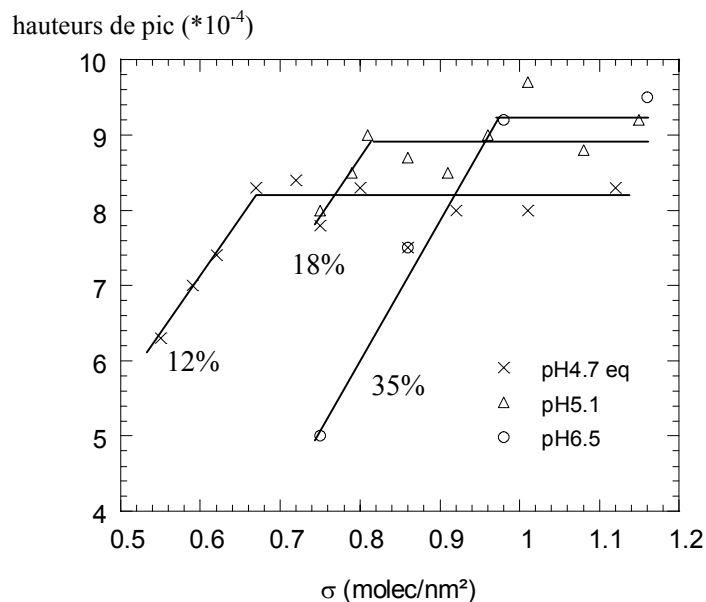


Fig 5-4\_9). Hauteurs de pic des spectres expérimentaux pour l'élongation symétrique du groupe carboxylate du PAA, notée  $\text{COO}_s^-$ , en fonction de  $\sigma$  la densité surfacique pour différents pH de la solution de polyélectrolytes (pH 4.8, 5.1 et 6.5). Les % indiquent le taux de charge des polyélectrolytes en volume.

Aux différents pH, les hauteurs de pics du  $\text{COO}_s^-$ , et donc la quantité de monomères de  $\text{COO}^-$  adsorbée, augmentent avec les faibles densités  $\sigma$ . Aux  $\sigma$  plus élevés, il y a un changement de régime. Les hauteurs de pics saturent. Dans ce régime, la quantité de  $\text{COO}^-$  à l'interface reste constante : quel que soit le pH, les monomères chargés ne s'adsorbent plus sur la surface de charge opposée. La densité, pour laquelle la saturation a lieu, augmente avec le taux de charge. Pour un pH donné, le nombre de  $\text{COO}^-$  le long de la chaîne *en volume* est fixé. Si l'on suppose que le taux de charge  $f$  a quasiment la même valeur à l'interface, les variations de la quantité de  $\text{COO}^-$  adsorbés  $f\Gamma$  sont directement liées à la quantité totale  $\Gamma$  des polyélectrolytes adsorbés. On distingue alors deux régimes : aux faibles densités  $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$ ,  $\Gamma$  est proportionnel à  $\sigma$ . et aux densités plus élevées  $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$   $\Gamma$  est indépendant de  $\sigma$ .

Il est délicat de comparer les expériences entre elles. Les hauteurs de pics reportées sont systématiquement soustraites de l'influence de l'eau. Les bandes d'absorption de l'eau n'étant pas les mêmes aux différents pH, l'intensité est relative.

#### b- groupement carboxyle COOH

Le pic de C=O étant peu intense et situé dans le creux de l'eau, il n'est pas évident d'extraire un sens de variation pour cette liaison, l'étude se concentre sur les pics du groupement C-O-H. Ce groupement présente un couplage entre l'élongation de la liaison C-O et la déformation de la liaison O-H. Il apparaît sur le spectre avec un double pic étalé. La bosse à  $1220\text{ cm}^{-1}$  est notée C-O-H(1), celle à  $1150\text{ cm}^{-1}$  est notée C-O-H(2). Sur le graphe suivant sont présentées leurs hauteurs de pic pour les pH4.7 et 6.5 en fonction de la densité  $\sigma$ .

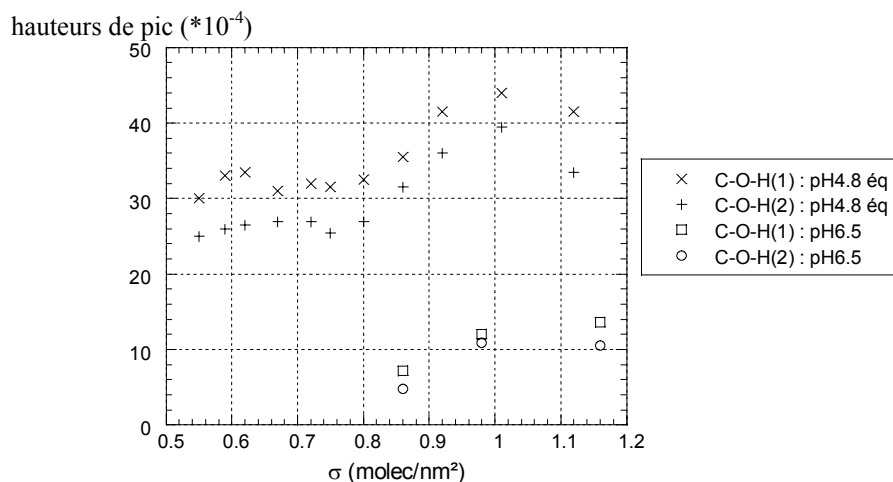


Fig 5-4\_(10). Hauteurs de pic des spectres expérimentaux pour les liaisons du groupe C-O-H du PAA en fonction de  $\sigma$  la densité surfacique pour les pH4.7 et 6.5.

L'intensité d'un pic d'adsorption est proportionnelle au nombre de liaisons excitées et à une fonction de leurs orientations. Les hauteurs de pics varient peu avec  $\sigma$  aux différents pH. Nous avons vu au paragraphe précédent que, sur la même gamme de densité, la quantité de polyélectrolytes augmente puis sature avec  $\sigma$ . La faible variation des pics de C-O-H en fonction de  $\sigma$  n'est alors que la résultante d'une réorientation des liaisons.

La variation des pics est surtout sensible au pH ; le double pic C-O-H est très intense au faible pH et diminue au pH plus élevé. La proportion de groupements COOH présents *en volume* diminue avec le pH. A pH4.7, près de 7 monomères sur 8 sont neutres. En augmentant le pH, le taux de charge augmente et le nombre de groupements carboxyles COOH diminue. A

pH6.5, 2 monomères sur 3 sont neutres. Le pourcentage de groupements neutres en volume passe alors théoriquement de  $\sim 87\%$  à  $\sim 66\%$ . Ainsi à bas pH, le nombre des monomères neutres le long des chaînes qui s'adsorbent est considérable, tandis qu'à haut pH il est moins important. Sur le graphe, on observe bien une diminution avec le pH de la hauteur de pics de C-O-H à l'interface. La variation est importante et cohérente avec la chute de du nombre de monomères neutres

### 5-4-3-3 Quantitatif hors équilibre à pH4.7

Les résultats présentés dans cette partie nécessiteraient des expériences complémentaires. Ceux obtenus sont effectivement incomplets mais apportent énormément d'informations très prometteuses qui méritent d'être exposées. En premier lieu, on suit l'évolution temporelle vers un état d'équilibre lors de l'adsorption de polyélectrolytes par un film de faible densité. Dans la deuxième expérience, des adsorptions sont réalisées à partir de films de Langmuir de densité plus élevée. Avant que les films mixtes aient atteint l'équilibre, ils subissent une série de compression successives.

- adsorption par un film de Langmuir de faible densité

Un film de DODA d'une densité de  $0.55 \text{ molec}/\text{nm}^2$  est déposé à la surface d'une solution de PAA pH4.7. Des spectres sont enregistrés au cours de la formation du film mixte. Le premier spectre est effectué 40 minutes après le dépôt du film, le second après 1h30 et le dernier quand le film a atteint son équilibre après plus de 4h d'attente.

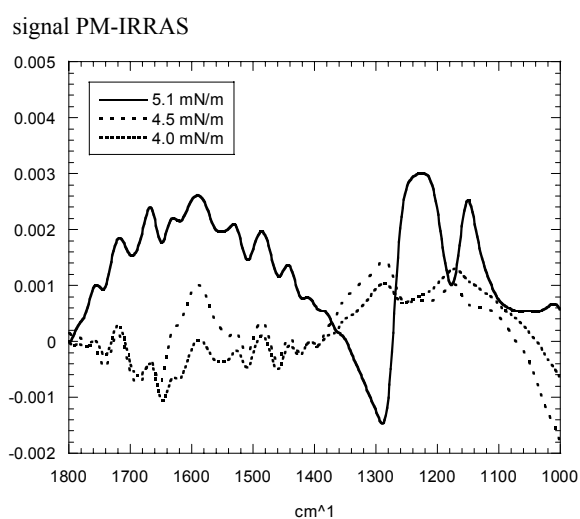
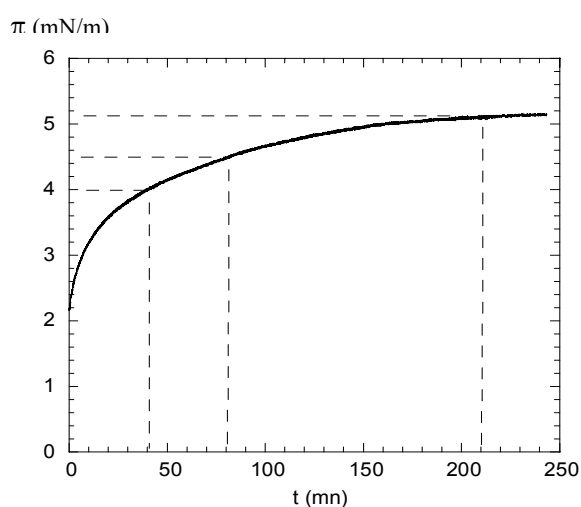


Fig 5-4\_(11). Film de DODA ( $0.55 \text{ molec/nm}^2$ ) déposé sur la solution de PAA ( $0.17 \text{ mM}$ ) pH4.7. A gauche : la pression de surface  $\pi$  du film mixte (DODA-PAA) est mesurée en fonction du temps  $t$  (en minute). A droite : les spectres de PM-IRRAS qui correspondent à différents instants de l'adsorption du PAA.

Les films hors équilibre (en pointillés) ont une forme de spectre très différente que celui à l'équilibre. La différence entre les spectres pour les nombres d'onde compris entre  $1800 \text{ cm}^{-1}$  et  $1400 \text{ cm}^{-1}$  est liée au creux de l'eau. Il est curieux de noter que le creux de l'eau n'est pas présent au pH4.7 pour le film à l'équilibre. Ce qui est inhabituel pour des systèmes usuels. Même si la ligne de base peut déplacer le 'zéro', cet effet n'est pas dû à un écart de renormalisation. L'interprétation de cette disparition n'est pas simple, elle correspond quoiqu'il en soit à une orientation particulière (laquelle ?) des molécules d'eau près de l'interface à ce pH. Aux nombres d'ondes compris entre  $1400 \text{ cm}^{-1}$  et  $1100 \text{ cm}^{-1}$ , les pics à l'équilibre et hors équilibre n'ont pas grand chose en commun : ils n'ont pas de correspondance directe et il n'est pas facile d'en comprendre les changements au cours du temps. Le seul changement net concerne le pic de la propagation des wagging  $\text{CH}_2$ . On rappelle que ce pic est uniquement dû aux  $\text{CH}_2$  du PAA (les  $\text{CH}_2$  du DODA ne présentent pas de tel mouvement collectif). D'après la fig 5-4\_(11), ce pic a une intensité positive hors équilibre qui devient négative à l'équilibre : ce changement indique que les chaînes de polyélectrolytes passent d'une orientation dans le plan de l'interface (X,Y), à une orientation perpendiculaire à l'interface (suivant Z) lorsque l'état d'équilibre est atteint.

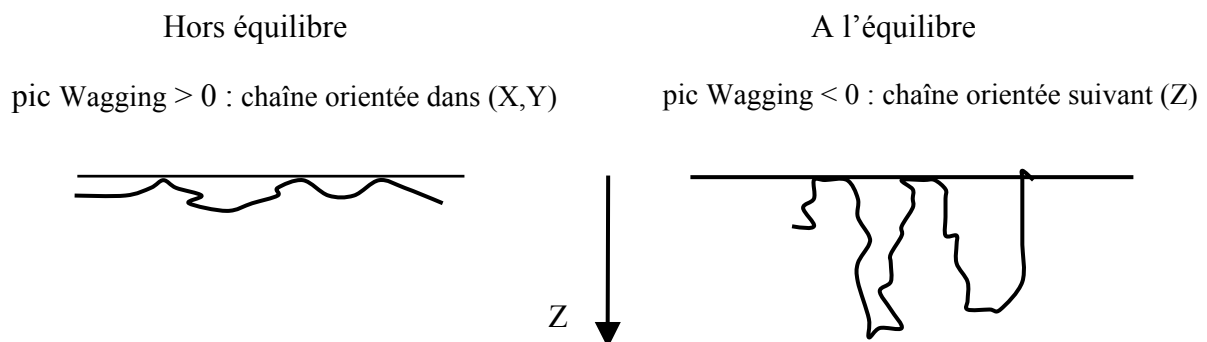


Fig 5-4\_(12). Le changement de signe du pic de la propagation des wagging des  $\text{CH}_2$  traduit un changement de conformation des polyélectrolytes adsorbés.



Même si une interprétation détaillée des orientations n'est pas proposée, cette expérience montre de toute évidence une profonde réorganisation des polyélectrolytes adsorbés ainsi que de leur environnement (eau) dans le processus de formation du film mixte.

- compressions successives d'un film mixte

Un film de DODA d'une densité de  $0.85 \text{ molec/nm}^2$  est déposé à la surface d'une solution de PAA pH4.7. Sans que la pression d'équilibre soit atteinte, le film mixte est comprimé, et des spectres sont acquis à différentes densités. Ces spectres sont comparés avec ceux d'un film à l'équilibre. Il s'agit du film dont les spectres ont été présentés fig 5-4\_(11) qui a subi, après avoir atteint sa pression d'équilibre, une série de compressions avec une attente entre chaque compression pour la mise à l'équilibre. Les spectres à l'équilibre et hors équilibre sont comparés pour les mêmes densités sur la fig 5-4\_(13).

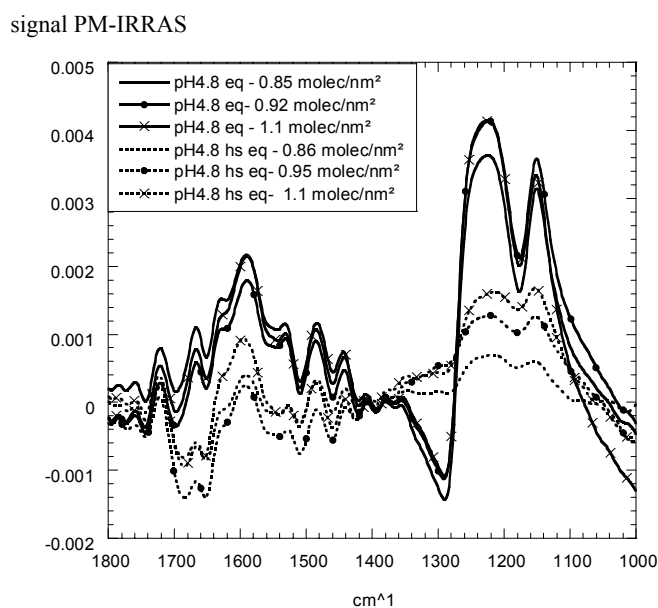


Fig 5-4\_(13). Spectres expérimentaux du PAA adsorbé par un film de Langmuir de densité comprise entre  $0.85$  et  $1.18 \text{ molec/nm}^2$ . Les spectres en traits pleins, sont obtenus sur un film mixte à l'équilibre dont le dépôt initial avant compression est de  $0.55 \text{ molec/nm}^2$  (présenté sur la fig 5-4\_(11)). Les spectres en traits pointillés sont réalisés sur un film de dépôt initial de  $0.85 \text{ molec/nm}^2$  qui été comprimé **avant** que le film ait atteint une pression d'équilibre.

Le premier spectre du PAA hors équilibre est enregistré 40 minutes après le dépôt du film de DODA (courbe en pointillée sans signe). Le film est ensuite comprimé bien avant que la pression d'équilibre soit atteinte (courbes en pointillées avec signes). Ces spectres ne

présentent pas la même forme que les spectres hors équilibre obtenus en déposant une quantité plus faible de DODA fig 5-4\_(11), les formes de pics ‘transitoires’ avant équilibre du C-O-H n’apparaissent plus. Le spectre hors équilibre aux densités élevées est alors proche de ceux à l’équilibre avec des intensités de pics plus faibles. La différence de forme se situe surtout dans la zone du creux de l’eau bien présente, et des wagging faiblement positifs dans les systèmes hors équilibre. Ainsi, la comparaison des spectres montre qu’à l’équilibre, les molécules d’eau sont fortement orientées dans la couche adsorbée et la propagation des waggings le long de la chaîne de polyélectrolytes est très intense.

Les spectres effectués lors de la compression hors équilibre ne montrent pas de changement d’orientation, seule l’intensité augmente. Les pics de C-O-H hors équilibre restent 3 à 4 fois inférieurs à ceux de l’équilibre. Les variations de hauteur de pic du  $\text{COO}_s^-$  en fonction de  $\sigma$ , à l’équilibre et hors équilibre, sont comparées sur le graphe 5-4\_(14). Les hauteurs de pic du  $\text{COO}_s^-$ , obtenus par différentes séries de compressions hors équilibre, y sont reportées.

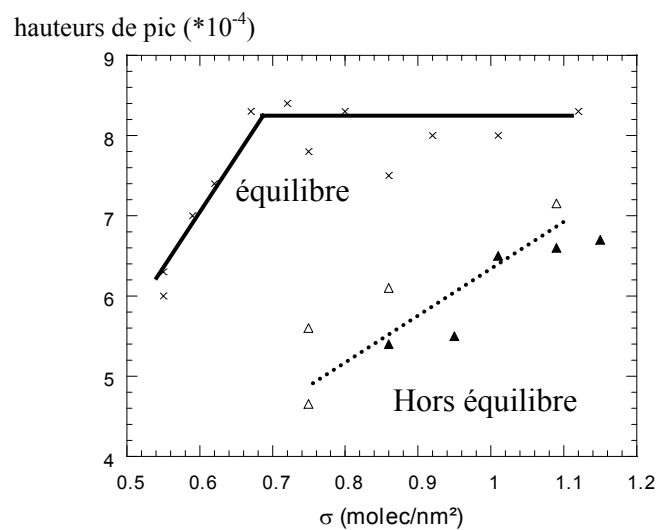


Fig 5-4\_(14). Hauteurs de pic des spectres expérimentaux pour l’élongation symétrique du groupe carboxylate ( $\text{COO}_s^-$ ) du PAA à pH4.7 en fonction de  $\sigma$  la densité surfacique. Les croix sont pour le film mixte à l’équilibre et les triangles pour le film mixte comprimé **avant** que la pression de surface à l’équilibre  $\pi_{eq}$  n’ait été atteinte (hors d’équilibre).

La quantité de  $\text{COO}^-$  hors équilibre est inférieure à celle à l’équilibre. Lorsque le film mixte est comprimé avant l’équilibre, non seulement l’organisation de la couche adsorbée n’est pas achevée, mais également l’adsorption des polyélectrolytes n’est pas maximum. Aux densités

élevées, la quantité de  $\text{COO}^-$  à l'interface n'est donc pas saturée, elle continue de croître avec  $\sigma$ .

#### 5-4-4 Bilan

Le PAA étant un polyélectrolyte faible, la dissociation des groupements carboxyles  $\text{COOH}$  présents dans chaque monomère dépend du pH. La technique d'infrarouge différencie clairement les vibrations des liaisons de la forme acide ( $\text{COOH}$ ) et de la forme basique ( $\text{COO}^-$ ) des monomères. Sa sensibilité permet une approche structurale et quantitative de la couche adsorbée.

Des spectres ont été réalisés sur des polyélectrolytes adsorbés par des films de Langmuir à différentes densités surfaciques  $\sigma$ . Ainsi, sur les densités et les pH balayés, le groupement  $\text{COOH}$  est fortement orienté près de l'interface : la liaison  $\text{C}=\text{O}$  a une orientation proche de  $38^\circ$  par rapport à la normale de l'interface, et les liaisons du groupement  $\text{C}-\text{O}-\text{H}$  font un angle faible avec le plan de l'interface. Au contraire le groupement  $\text{COO}^-$  n'a pas d'orientation particulière. La quantité de  $\text{COO}^-$  adsorbée augmente avec  $\sigma$  aux faibles densités ( $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$ ), puis sature en fonction de  $\sigma$  aux densités plus élevées ( $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$ ). Cette augmentation de la quantité adsorbée, suivie d'un régime de saturation, est observée aux différents pH étudiés.

Des spectres hors équilibre ont également été réalisés sur un film mixte à pH 4.7 en formation. Les expériences montrent qu'avant d'atteindre l'état d'équilibre, les polyélectrolytes continuent de s'adsorber et de s'organiser à l'interface. Aux faibles densités  $\sigma$ , le changement d'orientation des groupements au cours du temps traduit une réorganisation des polyélectrolytes plus profonde qu'aux hautes densités.

## Chapitre 6 : Interprétations

Dans ce chapitre, une interprétation des résultats expérimentaux exposés au ch.5 est proposée. Pour cela, on s'appuie sur les théories des polyélectrolytes près d'une interface chargée développées au ch.1 (§1-3-2-2).

### 6-1 Introduction

Considérons dans un premier temps, un cas simple et parfaitement résolu, celui d'une surface chargée en contact avec une solution d'électrolytes [Israelachvili92]. Une partie des contre-ions de la solution est attirée électrostatiquement par la surface de charge opposée, ils viennent se condenser près de la surface et perdent leur entropie de dilution. Le bilan énergétique du système conduit les contre-ions à neutraliser la charge de surface sur une distance de Gouy-Chapman.

Dans notre étude, la surface chargée est mise en présence d'une solution de *polyélectrolytes* de charge opposée. Le problème apparaît plus compliqué par la nature même des polyélectrolytes : succession de charges connectées entre elles, dotée d'une entropie de configuration. D'un point de vue électrostatique, l'attraction polyélectrolytes – surface chargée est toujours favorable à l'adsorption, mais il faut également prendre en compte les interactions répulsives entre monomères. L'existence de ces répulsions tend à limiter l'adsorption : les polyélectrolytes déjà adsorbés forment une barrière électrostatique aux polyélectrolytes présents en volume (§1-3-4). D'un point de vue entropique, le système fait intervenir de nombreux effets. Les polyélectrolytes en s'attachant à la surface perdent à la fois une entropie de dilution et de configuration. En contre partie, lorsque les polyélectrolytes s'adsorbent, ils remplacent les contre-ions accumulés près de l'interface, le système gagne alors en entropie grâce aux contre-ions relâchés en solution. Ce scénario d'adsorption suppose les ions monovalents, ainsi l'interaction entre la surface et les contre-ions n'est pas trop forte (comme cela peut être le cas avec des charges multivalentes) et peut être remplacée par l'interaction surface-monomère. Toutes ces contributions d'origine entropique et électrostatique sont prises en compte dans la minimisation de l'énergie libre du système. Au final, le résultat est similaire aux solutions d'électrolytes, les polyélectrolytes viennent s'adsorber pour neutraliser l'interface. La quantité adsorbée  $\Gamma$  par unité de surface est donc

fixée par les charges du système :  $\sigma$  le nombre de charges de la surface (par unité de surface) et  $f$  le taux de charge des polyélectrolytes (§1-3-1-3). Des études récentes expérimentales et théoriques ont montré que la charge apportée par les polyélectrolytes adsorbés surcompense légèrement (à faible salinité) la charge de la surface chargée (§1-3-3). La quantité adsorbée suit alors une variation de la forme :  $\Gamma = (\sigma + \Delta\sigma)/f$ . Rubinstein et al. ont montré qu'aux fortes densités surfaciques  $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$ , il est moins coûteux au système de continuer à neutraliser l'interface avec des contre-ions (§1-3-2-2). Dans ce régime, la quantité de polyélectrolytes adsorbés sature en fonction de  $\sigma$  et dépend alors uniquement du taux de charge  $f$  et de la taille du monomère  $a$  :  $\Gamma_{\text{sat}} = \sigma_{\text{ion}} / f$  avec  $\sigma_{\text{ion}} = f^{3/4} (a^3 l_B)^{-1/2}$  en solvant  $\Theta$ .

Les expériences décrites au ch.5 proposent une étude expérimentale détaillée de l'adsorption des polyélectrolytes en fonction des deux paramètres  $\sigma$  et  $f$ . Pour réaliser cette étude, des molécules amphiphiles (DODA) sont déposées à la surface libre d'une solution diluée de polyélectrolytes (PAA) sans sel ajouté. Les molécules amphiphiles insolubles forment un film de Langmuir dont la densité surfacique  $\sigma$  est connue. Chaque molécule amphiphile étant chargée (charge monovalente permanente), le film de Langmuir est constitué de  $\sigma$  charges par unité de surface. Les polyélectrolytes en solution sont de charge opposée à la surface recouverte par le film de Langmuir, et leur taux de charges  $f$  dépend du pH (polyélectrolytes faibles). L'adsorption des polyélectrolytes commence dès lors que les molécules amphiphiles sont déposées à l'interface air-solution. La cinétique d'adsorption peut être lente. La quantité  $\Gamma$  des monomères adsorbés est alors définie quand le système a atteint l'équilibre.

Dans nos expériences, le nombre de charges par unité de surface  $\sigma$  a été variée, soit en déposant des quantités différentes de DODA, soit en comprimant le film après déposition. La gamme de densité explorée s'étend entre 0.18 et  $\sim 2$  molec/nm<sup>2</sup>. Le film de DODA peut difficilement être plus dense, au-delà il est instable et s'effondre. La charge des polyélectrolytes a été variée en changeant le pH. Les expériences avec le plus faible taux de charge ont été réalisées avec une solution de PAA faiblement concentrée (0.17 mM) sans aucun ajout, à cette concentration  $f \sim 0.12$ , soit environ 1 monomère sur 8 chargé. Avec une quantité de soude ajoutée en solution, le taux de charge augmente et la distance entre monomères chargés diminue. La condensation de Manning intervient afin d'assurer une distance de 0.72 nm entre charges. Dans le cas du PAA, la taille du monomère étant d'environ 0.25 nm, la condensation de Manning se produit lorsque plus de 1 monomère sur 3 est ionisé, le taux de charge

théorique maximum est alors  $f \sim 0.35$ . Le taux de charge  $f$  des polyélectrolytes *en volume*, dans les expériences, a donc été varié entre  $1/8$  et  $1/3$ .

Dans ce qui suit, les grandeurs mesurées par les différentes techniques sont comparées et analysées. Dans un premier temps (§6-2), on étudie l'influence des polyélectrolytes adsorbés sur les caractéristiques du film mixte. Ensuite (§6-3), on s'intéresse plus particulièrement à la quantité de monomères présente à l'interface. Finalement (§6-4), on se penche sur le problème de surcompensation.

## **6-2 Propriétés du film mixte**

L'adsorption diminue avec le taux de charge  $f$  : plus les polyélectrolytes sont chargés, moins il faut en adsorber pour neutraliser la surface. Lorsque la surface est neutralisée uniquement avec des polyélectrolytes, la quantité adsorbée suit la loi  $\Gamma \propto f^{-1}$ , et dans le régime où les ions participent à la neutralisation  $\Gamma \propto f^{-1/4}$ . La variation de quantité adsorbée en fonction de  $f$  n'est pas sans effet sur les propriétés du film mixte. Ainsi, les quantités adsorbées sont considérables pour  $f$  faible, et les caractéristiques du film mixte sont alors gouvernées par les polyélectrolytes adsorbés. Au contraire, l'adsorption de polyélectrolytes fortement chargés est faible et les propriétés du film mixte sont alors peu modifiées par la présence des polyélectrolytes à l'interface.

Dans cette partie, on s'intéresse aux propriétés des films mixtes constitués de polyélectrolytes faiblement ou fortement chargés. Pour ces films, on aborde en premier la cinétique d'adsorption, elle est liée à la quantité de polyélectrolytes adsorbés et à la réorganisation de la couche à l'interface (§1-3-4). Puis, on étudie la variation de la pression avec et sans polyélectrolytes. Cette étude permet une compréhension qualitative de l'adsorption, même si elle ne donne pas directement accès à la quantité adsorbée. Et dans un dernier temps, on analyse la pression et l'élasticité du film mixte selon l'influence des polyélectrolytes adsorbés.

### **6-2-1 Films mixtes non dominés par les polyélectrolytes**

Les prochains paragraphes traitent de l'adsorption de polyélectrolytes fortement chargés par un film de Langmuir. Nous développons, les arguments qui justifient la faible influence des polyélectrolytes sur les propriétés du film mixte.

### 6-2-1-1 Cinétique

Il ne s'agit pas dans ce paragraphe de faire une étude *quantitative* de la cinétique d'adsorption. Les effets qui interviennent et se superposent (évaporation du chloroforme de la solution d'amphiphiles lors du dépôt, réorganisation du film de Langmuir) ne le permettent pas. On s'intéresse de manière qualitative à l'influence du taux de charge sur les temps caractéristiques du film mixte.

Dans nos expériences, les temps de relaxation du film mixte deviennent plus courts en augmentant le taux de charge  $f$  (fig 5-1\_(9)). Aux  $f$  élevés, d'une part la quantité adsorbée est faible (fig 5-3\_(5)), et d'autre part l'organisation des polyélectrolytes est moins complexe dans la couche adsorbée (fig 5-4\_(6)) : l'état d'équilibre est alors plus rapidement atteint. Ainsi, dans nos conditions expérimentales, pour les systèmes mixtes constitués de polyélectrolytes très fortement chargés, le temps de mise à l'équilibre est plus rapide que le temps mis pour réaliser la compression. La pression du film mixte reste alors à l'équilibre au cours d'une compression.

La cinétique d'adsorption n'est pas la même selon que la densité  $\sigma$  est réalisée à partir d'une compression après déposition ou par un dépôt direct (§5-1-4-1 et 5-1-3-2). Lors d'une compression, le système mixte atteint plus rapidement un état d'équilibre thermodynamique. En se rapprochant avec des états intermédiaires, les barrières énergétiques sont plus faciles à franchir à chaque étape de la compression que lors d'un dépôt direct.

### 6-2-1-2 Comparaison avec le film de Langmuir seul

Les isothermes du film mixte et celles du film de Langmuir seul montrent une très forte similitude. Lors d'une compression, la pression de ces films est très proche (fig 5-1\_(11)) et suit les mêmes transitions de phases. Aux faibles densités, les films présentent un plateau de pression quasi-nulle  $\pi \approx 0$ , qui traduit la coexistence de la phase G-LE. La densité  $\sigma_{LE}$  de sortie du plateau est peu différente avec et sans polyélectrolytes (fig 5-1\_(12)). Dans la phase LE, la pression de ces films dépend alors peu de la température (fig 5-1\_(14)). Aux densités élevées, les films (avec ou sans polyélectrolytes) entrent dans le plateau LE-LC à des densités  $\sigma_{LE-LC}$  légèrement décalées (fig 5-1\_(15)). Les variations de la hauteur et la largeur du plateau en fonction de la température sont caractéristiques des transitions de phases du premier ordre (§2-3).

Cette étude en pression est complétée par de la microscopie à l'angle de Brewster. Cette technique met en évidence la même structure pour les films avec et sans polyélectrolytes. En phase LE les films sont homogènes ; puis à densité plus élevée des domaines de LC apparaissent et coexistent avec la phase LE (fig 5-1\_(13)).

### 6-2-1-3 Pression et élasticité du film mixte

La contribution des polyélectrolytes adsorbés est analysée plus en détails. La différence de pression entre le film avec et le film sans polyélectrolyte diminue en augmentant  $f$  (fig 5-1\_(11)). Aux faibles  $f$ , la quantité de polyélectrolytes adsorbés est importante, lorsque le film est comprimé, la pression décolle rapidement (fig 5-1\_(12)). Avec des taux de charge croissants, la quantité de polyélectrolyte diminue, et la pression du film mixte commence à monter à des densités  $\sigma_{LE}$  plus élevées, et plus proches de celles sans polyélectrolytes.

Aux pH élevés ( $\text{pH} > 6.5$ ), les isothermes sont de plus en plus proches (fig 5-1\_(10) et fig 6-2\_(1)). Ces expériences suggèrent une saturation de l'adsorption en fonction du pH. Autrement dit, lorsque les polyélectrolytes sont *fortement* chargés ( $f$  élevé), la quantité adsorbée augmente peu avec  $f$ . La distance minimale entre deux charges de la surface chargée (de l'ordre de 0.7 nm pour  $\sigma \approx 2 \text{ molec/nm}^2$ ) est bien supérieure à celle entre deux charges d'un polyélectrolyte fortement chargé (de l'ordre de grandeur d'un monomère  $a \approx 0.25 \text{ nm}$ ). Il n'est alors pas forcément intéressant pour le système que tous les monomères (adsorbés) soient dissociés pour neutraliser l'interface. Le taux de charge des polyélectrolytes adsorbés semble saturer vers un taux de charge effectif.

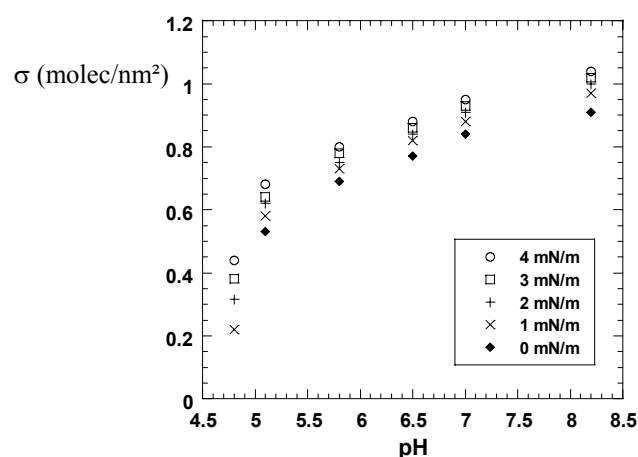


Fig 6-2\_(1). Densité surfacique  $\sigma$  pour différentes pressions du film mixte en fonction du pH. En losanges, on retrouve  $\sigma_{LE}$  qui correspond au décollage de la pression du film (cf. fig 5-1\_(10) et fig 5-1\_(12)).



Pour terminer cette étude sur les propriétés des films mixtes, nous nous intéressons à l'élasticité. Aux fortes densités surfaciques, les élasticités du film mixte en fonction de  $\sigma$  ont une croissance analogue à celle du film de Langmuir seul. La contribution des molécules amphiphiles devient importante, les molécules sont de plus en plus rapprochées, et cela devient de plus en plus difficile de les comprimer. Le film de Langmuir domine alors l'élasticité du film mixte quelque soit le pH (fig 5-2\_(3) et fig 5-2\_(5)). Les polyélectrolytes à l'interface augmentent l'élasticité du film, ils ont pour effet d'ajouter une élasticité constante à celle du film de DODA seul :  $\varepsilon \approx \varepsilon^{\text{DODA}} + \varepsilon(0)$ , avec  $\varepsilon(0) \sim 24$  mN/m pour les polyélectrolytes très faiblement chargés (pH4.7), et  $\varepsilon(0) \sim 20$  mN/m pour les polyélectrolytes fortement chargés (pH $\geq$ 6.5).

**En conclusion, avec des taux de charge élevés, les polyélectrolytes s'adsorbent en faible quantité, et leur adsorption modifie peu la pression et les transitions de phase du film de Langmuir seul. Les caractéristiques des films mixtes constitués de polyélectrolytes fortement chargés dépendent faiblement du pH : les films mixtes convergent progressivement vers la même pression et la même élasticité.**

### 6-2-2 Films mixtes dominés par les polyélectrolytes

On s'intéresse maintenant aux films mixtes constitués de polyélectrolytes très faiblement chargés ( $f \sim 0.12$ ). Nous allons détailler dans les paragraphes qui suivent, comment les polyélectrolytes adsorbés dominent les propriétés du film mixte.

#### 6-2-2-1 Cinétique

A pH4.7 ( $f \sim 0.12$ ), l'adsorption des polyélectrolytes est lente. A peine le dépôt des molécules de DODA effectuées à la surface de la solution de PAA, les propriétés de l'interface changent immédiatement : la pression de surface augmente brutalement. Ce bouleversement, dès les premières minutes, signe la présence de polyélectrolytes à l'interface, comme le confirment les mesures d'ellipticité et de spectrométrie (§5-3-3, §5-4-3-2). Après la première heure, la cinétique d'adsorption est plus lente. Elle s'atténue progressivement et finit par se stopper après une longue attente. Le système atteint alors un état d'équilibre thermodynamique (§5-1-3-1).

Tout au long de la formation du film mixte, les expériences réalisées (fig 5-4\_(11)&\_(14)) montrent que les polyélectrolytes continuent de s'adsorber et de s'organiser à l'interface. Lorsque l'état d'équilibre est atteint, la quantité adsorbée est alors maximum et l'organisation de la couche est achevée : les polyélectrolytes ainsi que de leur environnement (eau) sont très fortement orientés. En augmentant la densité surfacique  $\sigma$ , les temps caractéristiques deviennent plus courts (fig 5-1\_(4)) et les polyélectrolytes passent par moins d'orientations transitoires (comparaison fig 5-4\_(11)&\_(13)). Ces observations confirment les analyses théoriques (§1-3-4) : les barrières de résistance à l'adsorption des polyélectrolytes diminuent avec  $\sigma$  et le système atteint alors plus rapidement l'état d'équilibre.

Dans nos expériences, les polymères utilisés sont courts. Le faible degré de polymérisation ( $N=70$ ) rend d'une part les temps caractéristiques du polymère accessibles expérimentalement, et d'autre part, il limite les hystérésis dans la réorganisation de la couche adsorbée. Une série d'expériences a permis de s'assurer qu'avec un temps d'attente suffisant (temps d'adsorption et de relaxation), l'état d'équilibre ne dépend pas de l'histoire du film (§5-1-3-2). Cette étude traduit l'importance des polyélectrolytes dans la cinétique du film mixte. Même avec des polymères courts, la cinétique du film mixte est gouvernée par les temps caractéristiques des polyélectrolytes adsorbés.

### **6-2-2-2 Comparaison avec le film de Langmuir seul**

Comme attendu, à faible taux de charge, les mesures d'ellipsométrie et de spectrométrie infrarouge attestent d'une quantité importante de polyélectrolytes adsorbés (fig 5-3\_(3), fig 5-4\_(9)). Cette présence des polyélectrolytes à l'interface s'accompagne d'un changement des propriétés du film de Langmuir seul. Le diagramme de phase est profondément modifié (fig 5-1\_(12)). Aucun plateau de coexistence n'est observé sur la large gamme de densité étudiée. En effet, aux faibles densités, la pression du film mixte n'est pas nulle même aux plus faibles densités surfaciques réalisées. Et aux densités plus élevées le film mixte ne montre aucun signe de la transition LE-LC ni en pression, ni en microscopie.

La quantité de polyélectrolytes adsorbés est importante, on observe une forte augmentation de la pression de surface et de l'élasticité du film mixte (fig 5-1\_(11), fig 5-2\_(3)). Les propriétés du film mixte (DODA+PAA) sont considérablement différentes du film de Langmuir seul (DODA), et les polyélectrolytes adsorbés (PAA) sont responsables de ces changements observés.

### 6-2-2-3 Pression et élasticité du film mixte

Les propriétés du film mixte étant gouvernées par les polyélectrolytes adsorbés, nous allons comparer nos résultats expérimentaux aux théories des polymères. Comme cela a été détaillé au chapitre 1, l'adsorption des polyélectrolytes près d'une surface chargée résulte de l'équilibre de différentes forces. D'un côté, les polyélectrolytes sont attirés électrostatiquement par la surface chargée ; de l'autre côté s'y opposent les répulsions électrostatiques entre les polyélectrolytes, et le confinement des polyélectrolytes adsorbés. Selon la densité surfacique  $\sigma$ , certains effets deviennent plus dominants que d'autres, différents régimes d'adsorption sont alors distingués (§1-3).

Dans nos expériences, l'élasticité en fonction de  $\sigma$  présente un changement de régime à 0.45 molec/nm<sup>2</sup> : elle augmente rapidement en dessous, puis peu au dessus (fig 5-2\_(3)). Ce changement est cohérent avec la transition à  $\sigma^*$  prédite par Rubinstein (§1-3-2-2). Pour  $\sigma < \sigma^*$  la couche de polymère adsorbée est à plat et forme un liquide de Wigner dense difficile à comprimer. Pour  $\sigma > \sigma^*$ , les polymères forment une couche 3D auto-similaire plus facile à comprimer. La valeur expérimentale du changement de régime est plus faible que la valeur théorique  $\sigma^* = f/a^2$  mais dans le bon ordre de grandeur ( $\sigma^* \sim 2$  molec/nm<sup>2</sup>, avec  $f \sim 0.12$  et  $a \sim 0.25$  nm).

La pression de surface (à l'équilibre) mesurée ne présente pas de changement de régime, sur la même gamme de densité, elle suit une loi de puissance:  $\pi_{eq} \propto \sigma^2$  (fig 5-1\_(7)). Nous allons montrer dans la suite de ce paragraphe que les prédictions théoriques ne sont pas incohérentes avec la loi d'échelle mesurée. Pour  $\sigma < \sigma^*$ , la pression peut être calculée comme une pression osmotique d'une solution semi-diluée. En utilisant des arguments de loi d'échelle, la pression s'écrit sous la forme :  $\pi = kT(\Gamma/N)g(\Gamma/\Gamma^*)$  où  $g$  est une fonction en loi puissance de  $\Gamma/\Gamma^*$  avec  $\Gamma^*$  est la concentration de recouvrement  $\Gamma^* = N/L^2 \propto N^{-1}$ . D'autre part, les polyélectrolytes adsorbés sont enchevêtrés et forment une couche dense à l'interface, la pression est alors supposée indépendante du degré  $N$  de polymérisation des polyélectrolytes  $\pi \propto N^0$ . La résolution aboutit à  $\pi \propto \Gamma^2$  ; la pression suit (en supposant  $\Gamma \propto \sigma$ ) :  $\pi \propto \sigma^2$ . Pour  $\sigma > \sigma^*$ , Rubinstein et al. ont calculé la densité en monomères  $c$  de polyélectrolyte adsorbé :  $c(z) \propto (\delta - z)^2$ , où  $\delta$  est l'épaisseur de la couche adsorbée  $\delta \propto \sigma^{1/3}$ . Dans cette

étude, la couche de polyélectrolytes (où seul 1 sur 8 monomères est chargé) peut être assimilée à une couche de polymères neutres. D'autre part, les polyélectrolytes utilisés ont des propriétés proches d'une solution en solvant  $\Theta$  (§3-2), la pression d'une couche de polymères neutres dans ces conditions s'exprime en fonction de  $c$  suivant (§1-2-2-4-1) :

$$\pi = \int_0^{\delta} (1/6)\omega c(z)^3 dz \text{ [Barentin99]}. \text{ La pression suit alors la loi : } \pi \propto \delta^7 \propto \sigma^{7/3}.$$

Lors de la transition d'une configuration à plat à un tapis auto-similaire 3D de la couche, la pression induite par les polyélectrolytes passe alors d'une loi en  $\pi \propto \sigma^2$  à  $\pi \propto \sigma^{7/3}$ . Ce changement se traduit par une augmentation d'environ 15% de la pente en log-log. Les précisions expérimentales ne nous permettent pas d'observer une variation aussi faible, mais la mesure en  $\sigma^\alpha$  avec  $\alpha = 2.05 \pm 0.05$  est en accord avec les lois d'échelle. Aux densités  $\sigma < 0.8 \text{ molec/nm}^2$ , la contribution du film de Langmuir est nulle à la pression et donc à l'élasticité ( $\sigma_{LE} \approx 0.8 \text{ molec/nm}^2$ ), et les films mixtes sont alors dominés par les polyélectrolytes. De manière plus surprenante, la loi de puissance s'applique sur toute la gamme de densité  $0.2 < \sigma < 1.1 \text{ molec/nm}^2$  (cf. fit log-log des pressions d'équilibre fig 5-1\_(8)).

D'autre part, la variation de la pression suivant  $\pi_{eq} \propto \Gamma^2$ , suggère une élasticité telle que  $\varepsilon = d\pi/d \ln \Gamma = 2\pi$ . Nos mesures montrent clairement différents régimes où l'élasticité est systématiquement supérieure à  $2\pi$ . Ainsi, pour  $\sigma < 0.45 \text{ molec/nm}^2$ , on mesure  $\varepsilon \approx 6\pi$  [Vagharchakian03]. Ceci montre que les temps caractéristiques de mesure de  $\varepsilon^{iso}$  et  $\varepsilon^{ond}$  sont plus courts que le temps de relaxation du film.

**En conclusion, les polyélectrolytes très faiblement chargés s'adsorbent en grande quantité, et les caractéristiques des films mixtes sont alors dominées par les polyélectrolytes au moins pour  $\sigma < 0.8 \text{ molec/nm}^2$ . A  $\sigma \approx 0.8 \text{ molec/nm}^2$ , le film de Langmuir seul entre en phase LE (liquide expansé) et les molécules amphiphiles contribuent aux propriétés du film mixte.**

**Dans nos expériences, l'élasticité induite par les polyélectrolytes adsorbés suit un changement de régime en  $\sigma^* \approx 0.45 \text{ molec/nm}^2$  cohérent avec les prédictions théoriques. Lorsque  $\sigma < \sigma^*$  le film de polyélectrolytes est à plat, difficile à comprimer ; et lorsque  $\sigma > \sigma^*$  le film forme une couche 3D facile à comprimer. D'après les théories, la transition d'une couche à plat à 3D s'accompagne d'un faible changement de comportement de la pression  $\pi$  ( $\pi \propto \sigma^2$  à  $\pi \propto \sigma^{7/3}$ ). Cette variation est difficilement observable, mais la loi mesurée est dans le bon ordre de grandeur ( $\pi \propto \sigma^2$ ).**

### 6-3 Neutralisation

Dans cette partie, nous comparons les résultats obtenus par ellipsométrie et spectrométrie IR. Ces deux techniques sont tout à fait complémentaires pour étudier les quantités de polyélectrolytes adsorbées. Les mesures d'ellipticité donnent des informations sur la quantité totale  $\Gamma$  de monomères adsorbés par unité de surface, et la spectrométrie infrarouge permet de différencier les monomères chargés (densité  $f\Gamma$  des groupements  $\text{COO}^-$ ) des non chargés (densité  $\Gamma(1-f)$  des  $\text{COOH}$ ). La variation des quantités adsorbées ont été étudiées en fonction de  $f$  et  $\sigma$  par ces deux techniques. Dans ce qui suit, les résultats obtenus sont discutés en terme de neutralisation de la charge de surface.

#### 6-3-1 A pH4.7

Sur le graphe suivant sont rassemblées les mesures d'ellipsométrie et de spectrométrie d'infrarouge réalisées sur les films à pH4.7. Avec des échelles dissociées, l'ellipticité et l'intensité du pic d'adsorption lié au groupement  $\text{COO}^-$  sont tracées en fonction de la densité surfacique  $\sigma$ .

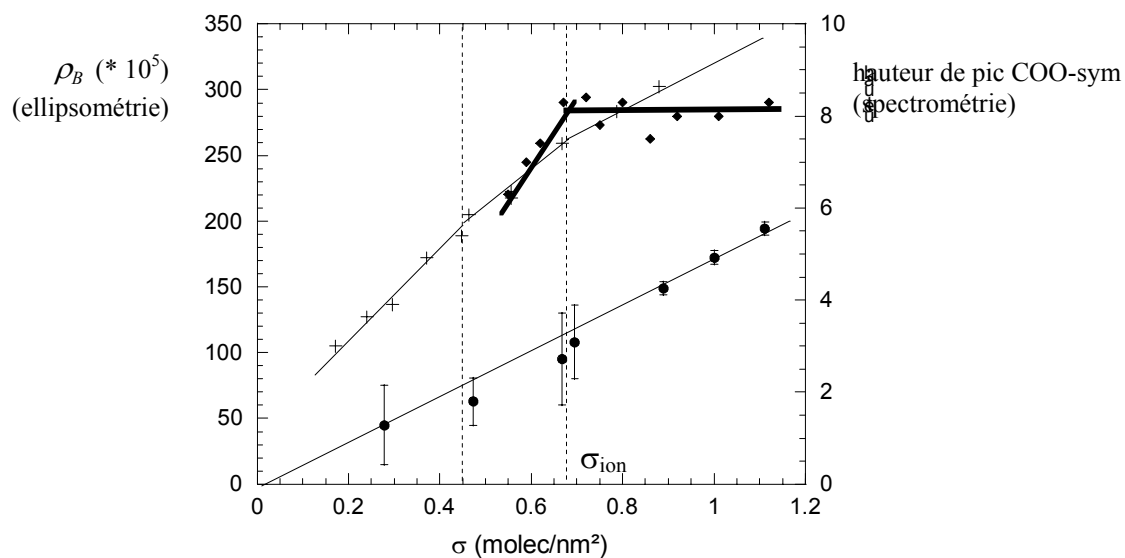


Fig 6-3\_(1) Mesures d'ellipsométrie et d'infrarouge effectuées sur des films de Langmuir déposés sur des solutions à pH4.7 à différentes densités surfaciques  $\sigma$ . Ordonnée de gauche (croix et ronds) : en croix ellipticité  $\rho_B$  du film mixte (DODA+PAA) et en ronds ellipticité  $\rho_B^{\text{DODA}}$  du film sans polyélectrolytes. Ordonnée de droite (losanges) : hauteur de pic de l'élongation symétrique du groupe carboxylate ( $\text{COO}_s^-$ ) obtenue par spectrométrie infrarouge.

La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{\text{DODA}}$  avec et sans polyélectrolytes (respectivement en croix et en rond) est proportionnelle à la quantité de monomères adsorbés par unité de surface  $\Delta\rho_B \propto \Gamma$  (§5-3-1), et les hauteurs de pics  $\text{COO}^-$  à la quantité  $f\Gamma$ . La comparaison de ces deux mesures nous amène à considérer trois régimes en fonction de  $\sigma$ , et non deux comme précédemment (fig 5-3\_(3) et fig 5-4\_(9)).

Aux faibles densités  $\sigma < 0.45 \text{ molec/nm}^2$ , la quantité totale  $\Gamma$  de monomères à l'interface augmente rapidement avec  $\sigma$ . Aux densités intermédiaires,  $0.45 < \sigma < 0.65 \text{ molec/nm}^2$ ,  $\Gamma$  continue d'augmenter avec  $\sigma$  mais moins rapidement. Les mesures d'infrarouges, aux mêmes densités, montrent que le nombre de monomères chargés  $f\Gamma$  augmente également. Aux densités élevées  $\sigma > 0.65 \text{ molec/nm}^2$ , la différence  $\Delta\rho_B$  est constante et les hauteurs de pics saturent : les quantités  $\Gamma$  et  $f\Gamma$  ne dépendent plus de  $\sigma$ .

Pour les deux premiers régimes, soit  $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$  avec  $\sigma_{\text{ion}} \approx 0.65 \text{ molec/nm}^2$  : l'adsorption suit la loi  $\Gamma \sim \sigma/f$  en négligeant la surcompensation. Il faut davantage de chaînes adsorbées pour neutraliser des charges de surface  $\sigma$  croissantes. L'augmentation de  $\Gamma$  et  $f\Gamma$  en fonction de  $\sigma$  correspond à une neutralisation de l'interface par les polyélectrolytes. Le dernier régime  $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$  est différent : les surfaces fortement chargées n'entraînent pas d'augmentation de l'adsorption. A ces densités, il est moins coûteux au système de neutraliser l'interface avec des contre-ions qu'en continuant à adsorber des polyélectrolytes (§1-3-2-2).

### 6-3-2 Aux différents pH

Le changement de comportement de la quantité adsorbée à pH4.7 en fonction de la densité  $\sigma$  a également été observé aux autres pH. D'après le §1-3-2-2, nous appelons "**régime I**", le régime pour lequel le nombre de monomères adsorbés par unité de surface  $\Gamma$  augmente avec  $\sigma$  suivant la loi  $\Gamma \approx \sigma/f$ , ce régime est présent aux faibles densités  $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$ . Nous appelons "**régime II**", le régime aux densités plus élevées  $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$ . Dans ce régime la quantité  $\Gamma \approx \sigma_{\text{ion}}/f$  est indépendante de  $\sigma$  et ne dépend que du taux charge des polyélectrolytes  $f$ . Les expériences d'ellipsométrie et de spectrométrie IR ne peuvent être comparées directement entre elles qu'à pH4.7 ; aux autres pH, seule l'une des deux techniques a été réalisée. Les mesures d'ellipticité ont été effectuées sur des films mixtes à pH5.8 et 8.5, et celles des spectres infrarouges à pH5.1 et 6.5.

- "régime I" :  $\Gamma \propto \sigma$

En spectrométrie, le régime  $\Gamma \propto \sigma$  est observé aux pH étudiés : la quantité de monomères chargés  $f\Gamma$  augmente avec  $\sigma$  sur la gamme des faibles densités (fig 5-4\_(9)). Malheureusement, les spectres infrarouges n'offrent qu'une valeur relative de la quantité adsorbée. Pour être exploités, les hauteurs de pic du  $\text{COO}^-$  sont systématiquement soustraites de l'influence de l'eau. Mais les bandes d'absorption de l'eau ne sont pas les mêmes aux différents pH. Par conséquent, les spectres infrarouge présentés donnent des informations sur la variation de l'adsorption en fonction  $\sigma$  pour chaque pH mais ne permettent pas une étude de la quantité absolue.

Les mesures réalisées en ellipsométrie sont en accord avec celles de spectrométrie : aux faibles densités  $\sigma$  ( $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$ ), l'adsorption des polyélectrolytes augmente avec  $\sigma$  aux différents pH (fig 5-3\_(4)). Le début de l'augmentation d'ellipticité coïncide avec celle de la pression de surface à la sortie du plateau G-LE. Les densités (notées  $\sigma_{\text{LE}}$ ) pour lesquelles commence l'augmentation de ces deux grandeurs, sont comparées sur le graphe suivant.

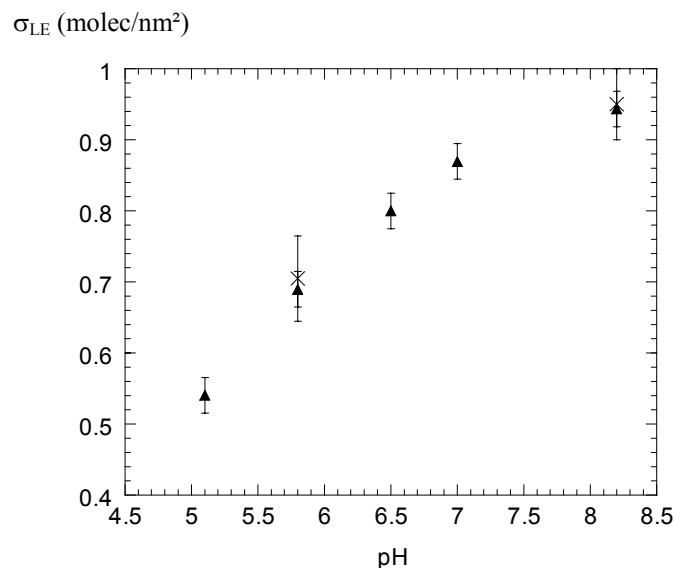


Fig 6-3\_(2). Densité surfacique  $\sigma_{\text{LE}}$  à laquelle la phase LE débute sur film mixte (DODA+PAA) en fonction du pH de la solution de polyélectrolytes. Lorsque  $\sigma < \sigma_{\text{LE}}$ ,  $\pi \approx 0$  ; à  $\sigma = \sigma_{\text{LE}}$ , la pression  $\pi$  et l'ellipticité  $\rho_B$  du film mixte commencent à augmenter. Les losanges sont les mesures obtenues par tensiométrie et les croix par ellipsométrie.

La différence d'ellipticité avec et sans polyélectrolytes est proportionnelle à  $\Gamma$ . Mais contrairement aux spectres infrarouge, la constante de proportionnalité est connue :  $\Delta\rho_B = c_\alpha \Gamma$  avec  $c_\alpha = (\pi/\lambda)(\sqrt{n_1^2 + n_2^2}/n_2)2\alpha$  (§ 5-3-1). La grandeur  $\alpha$  caractérise la variation de l'indice  $n$  d'une solution de polyélectrolytes en fonction de sa concentration  $c$  :  $\alpha = (dn/dc)$ . Cet indice est tabulé pour les différents polymères. Pour le PAA,  $\alpha = 1.6 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^3/\text{molec}$  [Brandrup99] et on obtient  $c_\alpha \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{molec}$ . Aux faibles densités surfaciques, les polyélectrolytes tendent à neutraliser l'interface, la quantité adsorbée suit la loi :  $\Gamma \sim \sigma/f$ . La différence d'ellipticité s'exprime alors directement en fonction de  $\sigma$  :  $\Delta\rho_B = \Delta\beta \cdot \sigma$ . Nous pouvons ainsi comparer aux différents pH, la valeur théorique  $\Delta\beta^{\text{th}} = c_\alpha/f$ , et celle expérimentale  $\Delta\beta^{\text{exp}}$  qui s'obtient aisément de la différence des pentes de  $\rho_B$  et  $\rho_B^{\text{DODA}}$  en fonction de  $\sigma$ .

A pH4.7, nos mesures aboutissent à  $\Delta\beta^{\text{exp}} \approx (3.3 - 1.6) \cdot 10^{-3} \approx 1.7 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2/\text{molec}$ . D'autre part,  $\Delta\beta^{\text{th}} = c_\alpha/f$  dépend uniquement du taux de charge  $f$  ( $c_\alpha \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{molec}$ ). A ce pH,  $\Delta\beta^{\text{th}} \approx \Delta\beta^{\text{exp}}$  en prenant  $f \sim 0.12 \pm 0.02$ . Cette valeur du taux de charge est la valeur attendue à pH4.7 (cf. la correspondance du pH en fonction de  $f$  établie au ch.3 fig 3-2\_(3)). De même, à pH5.8, la valeur de  $\Delta\beta^{\text{exp}} \approx (2.4 - 1.6) \cdot 10^{-3} \approx 8 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{molec}$  correspond exactement à la valeur théorique  $\Delta\beta^{\text{th}} = c_\alpha/f$  avec le taux de charge  $f$  associé à ce pH  $f \sim 0.25 \pm 0.03$  (fig 3-2\_(3)). Et finalement à pH8.5, la mesure  $\Delta\beta^{\text{exp}} \approx (2.1 - 1.6) \cdot 10^{-3} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{molec}$  est cohérente avec une valeur de taux de charge effectif  $f_{\text{eff}} \sim 0.40 \pm 0.05$ . Cette valeur de saturation du taux de charge des polyélectrolytes *adsorbés* est proche de celle du taux de charge effective pour les polyélectrolytes *en volume* fortement chargés (condensation de Manning fig 1-2\_(3) et 3-2\_(4)).

**En conclusion, la variation  $\Delta\rho_B$  en fonction de  $\sigma$  aux faibles densités  $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$  (régime I), nous donne accès à la grandeur  $\Delta\beta^{\text{exp}} = \Delta\rho_B/\sigma$ . Nous avons comparé cette valeur expérimentale à la valeur théorique de  $\Delta\beta^{\text{th}}$  calculée en supposant  $\Gamma = \sigma/f$ . Dans cette approche,  $\Delta\beta^{\text{th}}$  et  $\Delta\beta^{\text{exp}}$  sont en très bon accord aux différents pH. Les variations de  $\Delta\rho_B$  attestent donc que la quantité adsorbée par unité de surface  $\Gamma$  est en  $\sigma/f$  (à la surcompensation près).**



- "régime II" :  $\Gamma$  indépendant de  $\sigma$

Les mesures en spectrométrie (fig 5-4\_(9)) mettent clairement en évidence l'effet de saturation des quantités adsorbées en fonction de  $\sigma$  aux pH 4.7, 5.1 et 6.5. Aux autres pH (5.8, 8.5), il manque des mesures expérimentales en ellipsométrie, mais les quelques points réalisés semblent confirmer l'existence de ce régime de saturation. La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B$  ( $\propto \Gamma$ ) paraît constante aux fortes densités. En effet, sur la fig 5-3\_(4) les ellipticités avec et sans polyélectrolytes en fonction de  $\sigma$  semblent être parallèles (pH 4.7, 5.8 et 8.5).

Sur le graphe 6-3\_(3), la densité  $\sigma_{ion}$  à laquelle cet effet se produit est représentée en fonction du taux de charge  $f$ . A partir de cette densité, ce sont les ions qui neutralisent toute augmentation des charges surfaciques. Les mesures obtenues par les deux techniques sont rassemblées sur ce graphe.

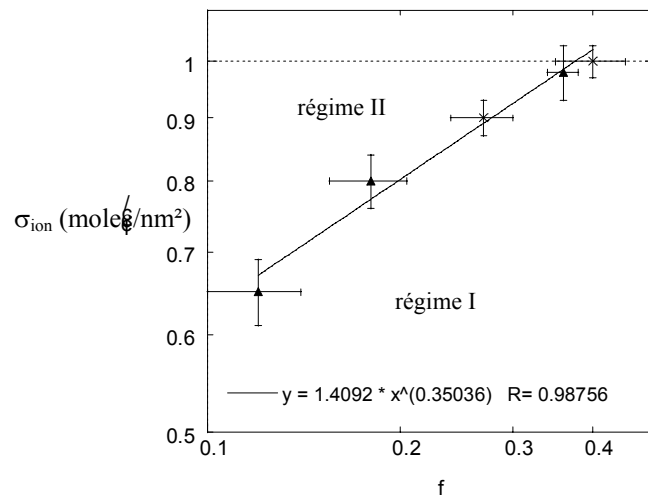


Fig 6-3\_(3). Densité surfacique  $\sigma_{ion}$  à laquelle la quantité de polyélectrolytes adsorbés sature tracée en fonction du taux de charge  $f$  des polyélectrolytes et son ajustement par une loi de puissance :  $\sigma_{ion} \propto f^{0.35}$ . Les losanges sont les mesures obtenues par spectrométrie infrarouge et les croix par ellipsométrie. Lorsque  $\sigma < \sigma_{ion}$ , régime I où  $\Gamma \propto \sigma$ ; et lorsque  $\sigma > \sigma_{ion}$ , régime II où  $\Gamma$  est indépendant de  $\sigma$ .

Cette saturation arrive à des densités d'autant plus faibles que les polyélectrolytes sont peu chargés, ce phénomène est directement lié à l'encombrement des polyélectrolytes dans la couche. Dans le régime  $\sigma < \sigma_{ion}$ , la quantité de polyélectrolytes augmente avec  $\sigma$ , et les répulsions stériques entre monomères adsorbés deviennent de plus en plus importantes. A  $\sigma = \sigma_{ion}$ , ces interactions deviennent si défavorables que l'adsorption des polyélectrolytes se stoppe. Comme observé expérimentalement, cela se produit d'autant plus rapidement que la quantité adsorbée est importante (i.e. aux faibles taux de charge  $f$ ). Rubinstein et al. prédisent

le début de ce régime pour une densité  $\sigma_{ion} = (a^3 l_B)^{-1/2} f^{3/4}$  avec dans le cas du PAA  $(a^3 l_B)^{-1/2} \sim 10 \text{ molec/nm}^2$  [Dobrynin00]. Nos résultats suggèrent une dépendance plus faible en  $f$ :  $\sigma_{ion} = \sigma_0 f^{0.35}$  avec  $\sigma_0 = 1.4 \text{ molec/nm}^2$ .

**En conclusion, les quantités de monomères  $\Gamma$  et  $f\Gamma$  des polyélectrolytes adsorbés saturent au dessus d'une densité  $\sigma$  supérieure à  $\sigma_{ion}$  (régime II). Dans nos expériences,  $\sigma_{ion}$  suit une loi en fonction de  $f$  donnée par  $\sigma_{ion} \approx 1.4 * f^{0.35}$ , qui diffère de la loi théorique ( $\sigma_{ion} \propto f^{0.75}$ ).**

### - diagramme d'adsorption

Les différents régimes de l'adsorption des polyélectrolytes par une surface de charge opposée sont résumés sur le diagramme 6-3\_(4). L'apparition de ces régimes est déterminée par le nombre de charge par unité de surface du film insoluble d'amphiphiles  $\sigma$  et le taux de charge  $f$  des polyélectrolytes.

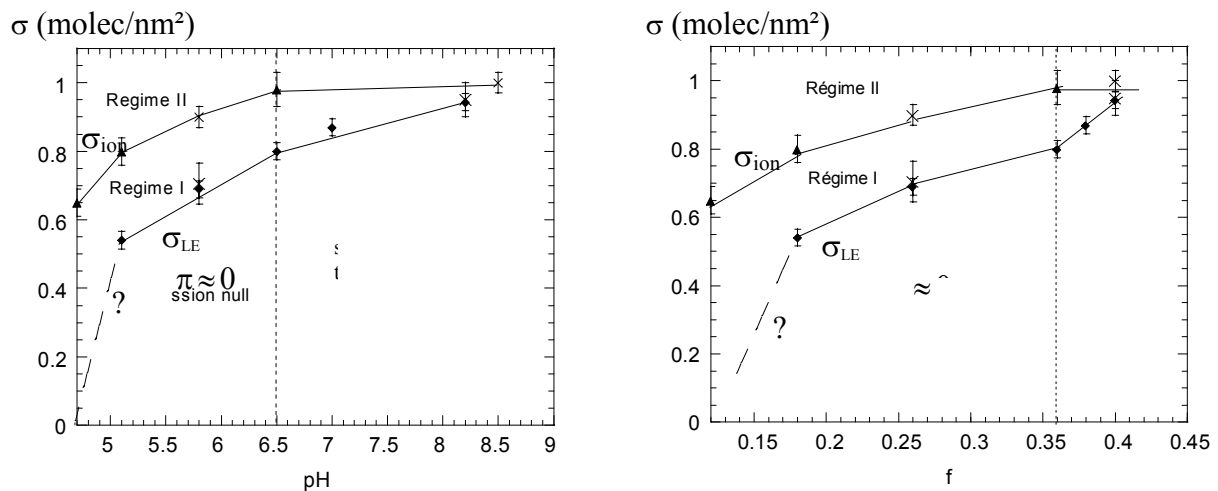


Fig 6-3\_(4). Diagramme de l'adsorption d'un polyélectrolyte faible (PAA) par un film liquide insoluble d'amphiphile (DODA) de charge opposée.  $\sigma$  le nombre de charges (par unité de surface) du film d'amphiphile est tracé en fonction de  $f$  le taux de charge des polyélectrolytes (graphe de droite) ou de leur  $pH$  en solution (graphe de gauche). Dans le domaine  $\sigma < \sigma_{LE}$  : la pression de surface  $\pi$  est quasi-nulle  $\pi \approx 0$ , le film n'est pas homogène (transition G-LE), les mesures expérimentales ne permettent pas d'avoir accès à des informations sur la neutralisation. Dans le domaine  $\sigma_{LE} < \sigma < \sigma_{ion}$ , régime d'adsorption appelé "régime I" : la surface chargée est neutralisée par les polyélectrolytes adsorbés. Dans le domaine  $\sigma > \sigma_{ion}$ , "régime II" : la surface chargée est neutralisée par les polyélectrolytes ET des contre-ions.

A faible densité, les pressions sont nulles, exceptées dans le cas des polyélectrolytes très faiblement chargés ( $f \sim 0.12$ ). En augmentant la densité, la pression décolle pour une densité notée  $\sigma_{LE}$ , le système est dans le régime I. Dans ce régime, les quantités adsorbées  $\Gamma$  et  $f\Gamma$  augmentent avec  $\sigma$  : les polyélectrolytes s'adsorbent pour neutraliser la surface. En continuant d'augmenter la densité, le système entre dans le régime II : la quantité de polyélectrolytes sature, et il devient trop coûteux au système d'adsorber davantage de polyélectrolytes pour neutraliser l'interface, l'augmentation de la charge de surface est alors neutralisée avec des ions. Lors d'une compression, ces changements de régime arrivent d'autant plus rapidement que les polyélectrolytes sont faiblement chargés ( $f$  faible ou pH faible).

Dans la suite, on s'intéresse à la variation de la quantité adsorbée en fonction du pH pour une densité surfacique fixée à  $\sigma \sim 0.88 \text{ molec/nm}^2$  (fig 5-3\_(5)). Nous allons analyser la variation d'ellipticité  $\Delta\rho_B \propto \Gamma$  en tenant compte des différents régimes d'adsorption. Les mesures de  $\Delta\rho_B$  sont tracées en fonction du pH et de  $f$ . Pour la valeur du taux de charge aux pH comprise entre 6.5 et 8.5, on s'est référé aux résultats obtenus en ellipsométrie qui établissent une saturation du taux de charges des polyélectrolytes adsorbés (§6-2-2,  $\Gamma \propto \sigma$ ).

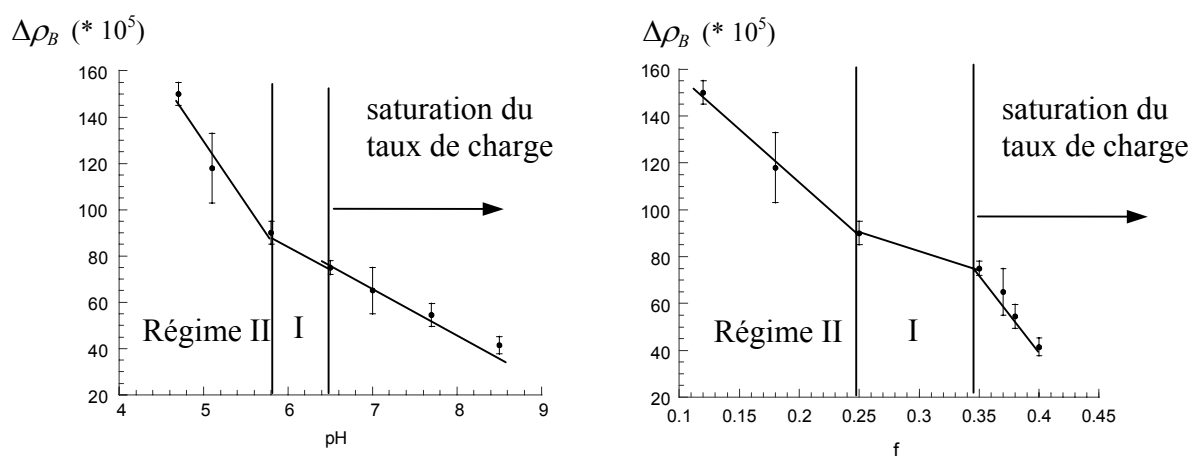


Fig 6-3\_(5). Un film de DODA de densité  $\sigma \sim 0.88 \text{ molec/nm}^2$  est déposé sur des solutions de PAA (0.17mM) à différents pH (expérience décrite §5-3-4). La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{\text{DODA}}$  est tracée en fonction du pH (graphe de gauche) et en fonction du taux de charge  $f$  (graphe de droite).

Aux faibles taux de charges  $f$  (régime II), la surface (fortement chargée) est neutralisée par des polyélectrolytes et des ions. La quantité de monomères adsorbés dans ce régime est saturée à  $\Gamma \sim \sigma_{\text{ion}}/f$  où dans nos expériences  $\sigma_{\text{ion}} = \sigma_0 f^{0.35}$  avec  $\sigma_0 = 1.4 \text{ molec/nm}^2$  (§6-

3\_(6)).  $\Gamma$  et donc  $\Delta\rho_B$  décroissent en fonction du taux de charge des polyélectrolytes  $\Delta\rho_B \propto \Gamma \propto \sigma_0 f^{-0.65}$ . Cette loi est compatible avec les résultats expérimentaux (cf graphe 6-3-2\_(5)) ; mais la constante de proportionnalité  $c_{\alpha'} = \Delta\rho_B / \Gamma$  a changé par rapport au régime I. Les mesures expérimentales aboutissent à :  $c_{\alpha'} \sim (2.6 \pm 0.2) * 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{molec}$ , soit  $\alpha' = (2.1 \pm 0.1) * 10^{-2} \text{ nm}^3/\text{molec}$ . L'indice  $\alpha'$  augmente (de  $0.4 * 10^{-2} \text{ nm}^3/\text{molec}$ ) avec la salinité. Il est possible que la présence des ions dans la couche, modifie son indice de réfraction. Il varie dans le sens attendu [Brandrup99].

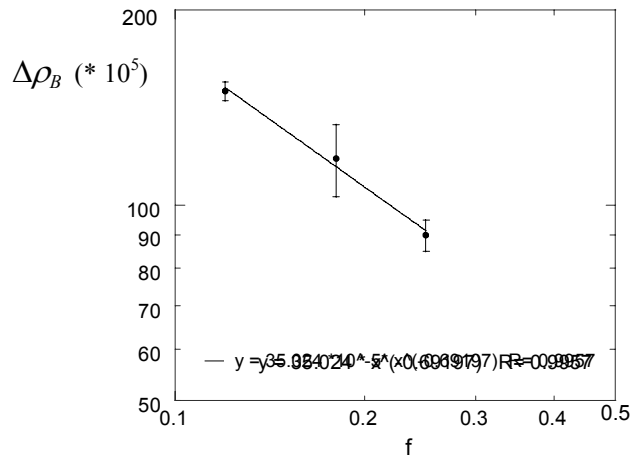


Fig 6-3\_(6). La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = \rho_B - \rho_B^{\text{DODA}}$  est tracée en fonction du taux de charge  $f$  des polyélectrolytes pour un film de DODA de densité  $\sigma \sim 0.88 \text{ molec}/\text{nm}^2$ . A cette densité, l'adsorption des polyélectrolytes suit les lois de variation du **régime II** ( $\Gamma$  ne dépendant pas de  $\sigma$ ) :  $\Delta\rho_B \propto \Gamma$  où  $\Gamma \approx \sigma_{\text{ion}}/f \approx \sigma_0 f^{-0.65}$  ( $\sigma_{\text{ion}} \approx \sigma_0 f^{0.35}$  d'après les expériences fig6-3\_(3)). Les mesures d'ellipticité donnent  $\Delta\rho_B \propto f^{-0.69}$ .

Pour des taux de charges intermédiaires (régime I), les polyélectrolytes s'adsorbent pour neutraliser l'interface chargée :  $\Gamma \sim \sigma / f$ . Pour une densité fixée, l'ellipticité diminue avec  $f$  :  $\Delta\rho_B \propto \Gamma \propto f^{-1}$ . D'autre part, dans ce régime l'ordre de grandeur de  $\Delta\rho_B^I = c_{\alpha'} \Gamma = c_{\alpha'} \sigma / f$  où  $c_{\alpha'} = \Delta\rho_B / \Gamma \approx 2 * 10^{-4} \text{ nm}^2/\text{molec}$  est plus faible que celle du régime précédent  $\Delta\rho_B^{II} = c_{\alpha'} \Gamma = c_{\alpha'} \sigma_0 / f^{0.65}$  avec  $c_{\alpha'} < c_{\alpha'}$ ,  $\sigma < \sigma_0$  et  $f^I > f^{II}$ . Les différents films mixtes réalisés dans cette expérience ont le même nombre de charge par unité de surface  $\sigma$ . Le nombre de monomères chargés  $f\Gamma$  adsorbés pour neutraliser l'interface est donc (en première approximation) constant quelque soit le pH. Les mesures à pH5.8 ( $f \sim 0.25$ ) et 6.5 ( $f \sim 0.35$ ) en

limite du régime, nous permettent de vérifier que le produit  $\Delta\rho_B * f \propto f\Gamma$  est effectivement constant à 10% près.

Aux forts pH ( $6.5 < \text{pH} < 8.2$ ), le taux de charge effectif semble saturer (fig6-2\_(1), §6-2-2  $\Gamma \propto \sigma$ ). La présence de petits ions dans la couche est importante. Nous observons une chute rapide de l'ellipticité. L'interprétation de cette variation n'est pas évidente, et reste à éclaircir...

**En conclusion, la quantité de monomères adsorbés (par unité de surface)  $\Gamma$  par une surface portant  $\sigma_0$  charges par unité de surface ( $\sigma_0 \approx 0.88$  molec/nm<sup>2</sup>) a été étudiée en fonction du taux de charge des polyélectrolytes  $f$ . Les deux régimes d'adsorption mis en évidence dans l'étude en  $\sigma$  sont présents. Aux faibles taux de charge :  $\Gamma \propto f^{-0.65}$  (régime II). Aux taux de charge plus élevés :  $\Gamma \propto f^{-1}$  (régime I). Aux forts taux ( $f > 0.35$ ) les variations restent à éclaircir.**

#### 6-4 Surcompensation

La surcompensation n'a pas été prise en compte dans l'interprétation des résultats dans la partie précédente (neutralisation). Nous allons revenir plus précisément sur les mesures d'ellipticité et les comparer aux mesures d'élasticité et de pression.

On s'intéresse aux variations d'ellipticité à pH4.7 en fonction de  $\sigma$  (fig 5-3\_(3), fig 6-3\_(1)). Pour  $\sigma < 0.65$  molec/nm<sup>2</sup>, les polyélectrolytes tendent à neutraliser l'interface, la quantité adsorbée suit alors la loi sans approximation :  $\Gamma = (\sigma + \Delta\sigma)/f$ . La différence d'ellipticité  $\Delta\rho_B = c_\alpha \Gamma$  dépend de la surcompensation  $\Delta\sigma$  :  $\Delta\rho_B = \Delta\beta \cdot (\sigma + \Delta\sigma)$  avec  $\Delta\beta = c_\alpha / f$ . Le changement de pente à  $\sigma = 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>, s'interprète alors comme un changement de surcompensation. Pour les faibles densités  $\sigma < 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>, nous avons  $\Delta\sigma^{\text{exp}}(\sigma = 0) = \Delta\rho_B(\sigma = 0) / \Delta\beta$  où  $\Delta\beta = 1.7$  nm<sup>2</sup>/molec et  $\Delta\rho_B(\sigma = 0) = \rho_B(\sigma = 0) = 0.50 * 10^{-3}$  ce qui correspond à une surcompensation  $\Delta\sigma^{\text{exp}} = 0.3 \pm 0.05$  molec/nm<sup>2</sup>. Cette valeur est six fois plus élevée que la valeur théorique prédite :  $\Delta\sigma^{\text{th}} \sim \kappa(a^{-2}l_B^{-1}f)^{1/3} \sim 0.05$  molec/nm<sup>2</sup> [Dobrynin01]. Pour  $\sigma > 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>, la pente de  $\Delta\rho_B$  en fonction de  $\sigma$  diminue. Ce changement peut s'expliquer par une diminution de  $\Delta\sigma$ .

Ce comportement est corrélé avec d'autres observations. L'élasticité du film mixte présente notamment les mêmes variations que l'ellipticité en fonction de  $\sigma$  (fig 5-2\_(3)). Le parallélisme entre l'ellipticité et l'élasticité suggère que le changement de configuration de la couche adsorbée (commentée § 6-2-2-3) est associé à un changement de surcompensation. La surcompensation est ainsi liée à l'organisation des polyélectrolytes adsorbés. Les expériences de spectrométrie semblent aller dans ce sens : à basse densité les réorganisations hors équilibre sont plus complexes qu'à haute densité. Malheureusement aucune mesure n'a été effectuée pour une densité  $\sigma < 0.45 \text{ molec/nm}^2$ , pour approfondir d'avantage cette analyse. La densité la plus faible réalisée  $\sigma \sim 0.55 \text{ molec/nm}^2$  est relativement proche de la transition, et on observe effectivement un changement d'orientation radical des molécules lors de l'évolution vers l'état d'équilibre. Des expériences complémentaires seraient nécessaires, mais ces observations semblent converger. De même, des changements sur la pression du film mixte hors équilibre ont également été observés à  $\sigma = 0.45 \text{ molec/nm}^2$  (fig 5-1\_(8)). Les pressions hors équilibre dépendent de la densité initiale. Lorsque la compression débute sur des films peu denses ( $\sigma < 0.45 \text{ molec/nm}^2$ ) les pressions hors équilibre sont bien supérieures aux pressions d'équilibre. Pour  $\sigma > 0.45 \text{ molec/nm}^2$ , les pressions hors équilibres se rapprochent progressivement des pressions d'équilibre avec des densités initiales  $\sigma$  de plus en plus élevées. Le rapport  $\Delta\sigma/\sigma$ , et donc  $\Gamma/\sigma$ , décroît en augmentant la densité initiale  $\sigma$ .

Aux autres pH, la surcompensation est évaluée par les expériences d'ellipticité (fig 5-3-4\_(1)). Le nombre de points ne permet qu'une estimation approximative à partir de la distance de l'ordonnée à l'origine sur les mesures de  $\Delta\rho_B$  en fonction de  $\sigma$  :  $\Delta\rho_B(\sigma = 0) = \Delta\beta\Delta\sigma$  avec  $\Delta\beta^{\text{th}} = c_\alpha/f$ . La surcompensation obtenue aux différents pH est :  $\Delta\sigma^{\text{exp}}(\text{pH}4.7) \approx 0.3 \text{ molec/nm}^2$ ,  $\Delta\sigma^{\text{exp}}(\text{pH}5.8) \approx 0.3 \pm 0.1 \text{ molec/nm}^2$ , et  $\Delta\sigma^{\text{exp}}(\text{pH}8.2) \approx 0.7 \pm 0.7 \text{ molec/nm}^2$ . On ne peut pas conclure sur le sens de variation.

En conclusion, l'analyse des diverses expériences propose une diminution de la surcompensation avec des densités surfaciques  $\sigma$  croissantes. Pour  $\sigma < \sigma^*$ , (avec 'expérimentalement'  $\sigma^* \sim 0.45 \text{ molec/nm}^2$ ) la surcompensation est faible et constante, et diminue aux densités plus élevées  $\sigma > \sigma^*$ . Ce sens de variation correspond aux deux régimes considérés par Rubinstein et al. [Dobrynin01].

## Conclusion

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'adsorption de polyélectrolytes faibles par une surface liquide (film de Langmuir) de charge opposée. Nous avons quantifié l'adsorption des polyélectrolytes et étudié les propriétés de la couche adsorbée en fonction de  $\sigma$  le nombre de charges de la surface (par unité de surface) et de  $f$  le taux charge des polyélectrolytes.

Différents régimes ont été mis en évidence expérimentalement. Aux faibles densités surfaciques de charge  $\sigma < \sigma_{\text{ion}}$ , les polyélectrolytes s'adsorbent et viennent remplacer les contre-ions condensés à la surface. La surface chargée est entièrement neutralisée par les polyélectrolytes. Dans ce régime, la quantité adsorbée de polyélectrolytes  $\Gamma$  suit une loi en  $\Gamma \approx \sigma/f$  (à la surcompensation près). L'adsorption croît avec  $\sigma$  : les surfaces fortement chargées nécessitent des quantités croissantes de polyélectrolytes pour être neutralisées. De même, la quantité adsorbée diminue avec  $f$  : il faut moins de chaînes adsorbées pour neutraliser la charge de surface avec des chaînes plus fortement chargées.

Aux fortes densités surfaciques de charge  $\sigma > \sigma_{\text{ion}}$ , il est moins coûteux au système de continuer à neutraliser l'interface chargée avec des petits contre-ions. La quantité adsorbée  $\Gamma$  est alors constante en fonction de  $\sigma$ , et ne dépend que de  $f$  :  $\Gamma \sim \sigma_{\text{ion}}/f$  avec  $\sigma_{\text{ion}} \propto f^{0.35}$ . Cette valeur de densité de saturation obtenue par nos expériences diffère de celle prédite par la théorie ( $\sigma_{\text{ion}} \propto f^{0.75}$ ).

Ainsi, la charge de surface est neutralisée (au premier ordre) soit par les polyélectrolytes uniquement ou par un mélange de polyélectrolytes et contre ions. A l'ordre supérieur, une surcompensation de charge  $\Delta\sigma = (\sigma - f\Gamma)$  est observée : la charge apportée par les polyélectrolytes adsorbés est alors légèrement supérieure à la charge de surface.

Les propriétés du film à l'interface sont fortement liées à la quantité de polyélectrolytes adsorbés. A faible taux de charge  $f$ , la quantité  $\Gamma$  est considérable, et les propriétés du film mixte (amphiphiles + polyélectrolytes) sont dominées par les polymères. A  $f \sim 0.12$ , l'élasticité augmente avec  $\sigma$  rapidement pour  $\sigma < \sigma^*$ , puis lentement pour  $\sigma > \sigma^*$  avec  $\sigma^* \sim 0.45$  molec/nm<sup>2</sup>. Ces expériences sont en accord avec de récentes théories qui prédisent un changement de conformation de la couche adsorbée à  $\sigma^*$ . Aux faibles densités  $\sigma < \sigma^*$ , les

polymères sont à plat, ils forment ainsi un film 2D difficile à comprimer. Pour  $\sigma = \sigma^*$ , les polymères adsorbés viennent en contact ; et à partir de  $\sigma > \sigma^*$ , ils ne peuvent plus rester à plat, ils forment une couche 3D auto-similaire plus facile à comprimer. La variation de la surcompensation présente également ce changement à  $\sigma^*$  : d'abord constante la surcompensation diminue aux densités élevées. Par ailleurs, une réorganisation des chaînes a été observée en fonction de la densité pour une densité proche de  $\sigma^*$  (hors équilibre), mais des expériences complémentaires seraient nécessaires pour confirmer ce résultat (à l'équilibre).

La pression de surface induite par ces polyélectrolytes faiblement chargés ( $f \sim 0.12$ ), ne présente pas ce changement de régime, elle suit une loi en  $\pi \propto \sigma^2$ . D'après les théories, la transition d'une couche à plat à un tapis 3D s'accompagne d'un faible changement de comportement de la pression. Elle passe d'une loi en  $\pi \propto \sigma^2$  à  $\pi \propto \sigma^{7/3}$ . La variation de l'exposant entre les deux régimes est difficilement observable expérimentalement, et la loi mesurée reste dans le bon ordre de grandeur des lois théoriques.

A taux de charge plus élevé, la quantité adsorbée est faible, et les propriétés du film de Langmuir avec et sans polyélectrolytes sont très proches. Les caractéristiques du film à l'interface sont peu modifiées par les polyélectrolytes. D'une part, la mesure de la pression de surface et la microscopie à l'angle de Brewster montrent que ces films suivent les mêmes transitions de phases. D'autre part, la présence des polyélectrolytes à l'interface a pour effet d'ajouter une élasticité constante ( $\varepsilon \sim 20 \text{ mN/m}$ ) à celle du film de Langmuir seul ( $20 < \varepsilon < 50 \text{ mN/m}$ ). De manière générale, le taux de charge effectif des polyélectrolytes adsorbés fortement chargés semble saturer. Ainsi à fort taux d'ionisation, l'adsorption sature et conduit à des films mixtes dont les caractéristiques varient peu avec le pH.





## Annexe I : Théorie des Polymères

### I-1 Polymères en solution

#### I-1-1 Modèle de Flory

##### I-1-1-1 Chaîne avec interaction de volume exclu (complément paragraphe 1-2-1)

Les premiers modèles pour étudier la configuration d'un polymère neutre en solution ont été développés par Flory et Higgins. Les polymères, constitués de  $N$  monomères, sont placés sur un réseau et chaque site du réseau est occupé soit par une molécule de solvant, soit par un monomère. L'énergie libre du mélange s'exprime en fonction de  $\varphi$ , la fraction de sites occupés par les monomères (ou fraction volumique en monomères) :  $\Delta F_{\text{mix}}^{\text{site}} / kT = (\varphi/N) \ln \varphi + (1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \chi\varphi(1-\varphi)$  par site. Les deux premiers termes traduisent l'entropie de mélange. Le dernier traduit l'énergie d'interaction entre le solvant et le polymère, il dépend de  $\chi$  le paramètre de mélange :  $\chi = \chi_{\text{PS}} - (1/2)(\chi_{\text{PP}} + \chi_{\text{SS}})$  avec  $\chi_{ij}$  proportionnels aux produits des polarisabilités électroniques du polymère (indiqué p) et du solvant (indiqué s). Pour  $\varphi \ll 1$ ,  $\Delta F_{\text{mix}}^{\text{site}} / kT = (\varphi/N) \ln \varphi + ((1-2\chi)/2)\varphi^2 + (1/6)\varphi^3$ .

Un modèle plus général que celui proposé par Flory-Higgins, de type développement du viriel, aboutit à une énergie libre par unité de volume :  $\Delta F_{\text{mix}}^{\text{vol}} / kT = (c/N) \ln c + (v/2)c^2 + (\omega/6)c^3$ , où  $c$  est la concentration en monomère  $c = \varphi/a^3$ . Le premier terme est l'entropie de translation. Le deuxième terme est lié au volume exclu, où  $v = (1-2\chi)a^3$  d'après la comparaison avec l'autre modèle. Et le dernier terme traduit les interactions à trois corps, de même la comparaison donne  $\omega = a^6$ .

Le volume exclu caractérise l'interaction entre monomères en présence de solvant, il est associé à un potentiel effectif  $u(r)$  :  $v = \int [1 - \exp(-u(r)/kT)] d^3r$ . On définit généralement ce potentiel avec une répulsion de sphère dure à courte portée, associée à une interaction attractive de Van der Waals à longue portée. Comme nous venons de le voir, le volume exclu (2<sup>ème</sup> coefficient de viriel) est relié simplement au paramètre de mélange :  $v = (1-2\chi)a^d$  avec  $d$  la dimension de l'espace. La miscibilité du polymère dans le solvant dépend de la valeur de  $\chi$  par rapport à  $\chi^c$  :  $\chi^c = (1/2)(1 + 1/N + 2/\sqrt{N})$ , dans la limite des grands degrés de

polymérisation  $\chi^c \approx 1/2$  et  $v^c=0$ . Expérimentalement, ce paramètre est contrôlé par la 'température T' de la solution. On appelle traditionnellement « point  $\Theta$  » de la solution de polymères le point où  $\chi$  vaut 1/2 et on note  $\Theta$  la température correspondante. On distingue trois qualités de solvant :

- $T > \Theta$ ,  $\chi < 1/2$ ,  $\Delta F_{\text{mix}}$  est négatif pour toutes les valeurs de  $\phi$ , le polymère est miscible au solvant en toutes proportions. Le volume exclu est positif. Les monomères dans le solvant sont en interaction répulsive. La pelote de polymères est gonflée par le solvant. On dit que le polymère est en '**bon solvant**'.
- $T = \Theta$ ,  $\chi = 1/2$ , le volume exclu est nul et les monomères sont sans interaction. Le polymère est sans contrainte, on parle de chaîne 'idéale', ou gaussienne en référence à sa distribution. Le polymère est dans des conditions de '**solvant  $\Theta$** '.
- $T < \Theta$ ,  $\chi > 1/2$ , la limite de solubilité du polymère dans le solvant est très faible. Le volume exclu est négatif. Les monomères évitent le plus possible le contact avec le solvant. La chaîne s'effondre sur elle-même. La chaîne est en '**mauvais solvant**'.

### **I-1-1-2 Régime dilué d'une solution de polymères neutres flexibles (complément paragraphe 1-2-2-1)**

Les chaînes en régime dilué sont isolées, elles ne ressentent pas la présence des autres chaînes. L'énergie d'une chaîne de taille R s'écrit comme la somme de l'énergie élastique et des énergies d'interaction entre monomères :  $F/kT = vN^2/R^d + \omega N^3/R^{2d} + dR^2/Na^2$ .

Le premier terme est l'énergie d'interaction à deux corps en champ moyen  $F_2/kT = \int v c^2 d^d r$ , c désigne la concentration moyenne en monomères  $c \approx N/R^d$ , et v est le volume exclu. Le deuxième terme est celui des interactions à trois corps (j=3) :  $F_j/kT = (a^d/R^d)^j N^{j+1}$  pour  $j \geq 3$ . Le dernier terme est l'énergie élastique de la chaîne (purement entropique). L'énergie libre est définie par  $F = E - TS$ , où S est l'entropie  $S(r) = k \ln p(N, \vec{r})$  avec p la probabilité de trouver les extrémités de la chaîne à une distance r l'une de l'autre. Dans le cas d'une chaîne gaussienne  $p(N, \vec{r}) = (\beta/\sqrt{\pi})^d \exp(-\beta^2 r^2)$ , l'énergie vaut alors  $F_{\text{elast}}(r) = F(0) + k_B T (d/2Na^2) R^2$ . La chaîne est analogue à un ressort de constante de raideur  $K = d k_B T / Na^2$ .

On obtient la taille  $R$  du polymère par minimisation de l'énergie libre par rapport à  $R$ . Cette approche a été introduite par Flory [Flory53]. En bon solvant, son approche a été d'équilibrer les effets entropique et de volume exclu. On obtient alors avec  $\nu \sim a^d$  :  $R_F \propto aN^\nu$  avec  $\nu = 3/(d+2)$ . Malgré la simplicité du modèle de Flory, le résultat obtenu est en très bon accord avec les expériences ( $R = aN^{0.59}$ ,  $d=3$ ). En réalité, les deux énergies sont surestimées, mais cela se compense presque parfaitement lors de la minimisation de l'énergie totale.

En solvant  $\Theta$ , le terme d'interaction à deux corps devient négligeable ; l'énergie élastique s'équilibre avec l'interaction à 3 trois corps. Le rayon de la pelote gaussienne (avec  $\omega = a^{2d}$ ) est alors donné par  $R \propto aN^\nu$  où  $\nu = 2/(d+1)$ .

En mauvais solvant, le paramètre de volume exclu devient négatif et les interactions entre monomères deviennent attractives. La chaîne est effondrée sur elle-même. L'espace  $R^d$ , occupé par la chaîne, est égal à celui des monomères  $Na^d$ . Le rayon de la chaîne suit la loi :  $R = aN^{1/d}$ . Ce résultat s'obtient également en équilibrant les interactions à deux et trois corps, l'élasticité étant négligeable.

D'autres approches plus sophistiquées ont été développées. L'une des plus communes consiste à introduire un champ auto-cohérent qui perturbe la marche aléatoire en orientant le placement des monomères [DesCloiseaux90].

## **I-1-2 Lois d'échelle**

### **I-1-2-1 Régime semi-dilué d'une solution de polymères neutres flexibles**

#### **( complément paragraphe 1-2-2-2 )**

Le régime semi-dilué est caractérisé par la longueur de corrélation  $\xi$ . Elle est indépendante du degré de polymérisation  $N$ , et décroît lorsque la concentration  $c$  en monomères augmente :  $\xi \approx R$  dans la limite du régime dilué, et  $\xi \approx a$  en limite d'un polymère fondu. Dans ce paragraphe, le calcul de cette longueur est proposé par deux approches en loi d'échelle différentes.

A l'intérieur d'un blob de diamètre  $\xi$ , les monomères adoptent un comportement de chaîne isolée. Soit  $g$  le nombre de monomères par blob, celui ci vérifie alors  $\xi = g^\nu a$ . La valeur de l'exposant  $\nu$  dépend de la dimension de l'espace  $d$  et de la qualité du solvant  $\nu = 3/(d+2)$  en

bon solvant,  $\nu = 2/(d+1)$  en solvant  $\Theta$ ,  $\nu = 1/d$  en mauvais solvant. D'autre part, la concentration  $c$  en monomères s'exprime simplement en fonction de  $\xi$  :  $c = g/\xi^d$ . De ces deux relations, on obtient :  $\xi \propto c^{-\nu/(vd-1)}$ .

Ce résultat s'obtient également par une autre méthode. A la concentration de recouvrement  $c^*$  ( $c^* = N/R^d = N^{1-vd}/a^d$ ), la longueur de corrélation  $\xi$  doit être égale à la longueur  $R$  bout à bout de la chaîne. On écrit donc  $\xi$  sous la forme  $\xi = R.f(c/c^*)$ , avec  $f$  une fonction en puissance de  $c/c^*$ . Le fait que  $\xi$  doit être indépendante de  $N$  ( $\xi = N^0$ ) permet d'obtenir l'exposant  $\nu/(1-vd)$  de  $c$ , et nous retrouvons le résultat précédent :  $\xi \propto c^{-\nu/(vd-1)}$ .

### **I-1-2-2 Régime dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles (complément paragraphe 1-2-4-1)**

On considère une solution de polyélectrolytes flexibles en régime dilué. Dans ce complément, on se propose de calculer les tailles caractéristiques de la chaîne en fonction du solvant : dans un premier temps on s'intéresse à la taille  $D$  du blob électrostatique, puis à la longueur  $R$  de la chaîne bout à bout.

Chaque polyélectrolyte est représenté comme une chaîne de blobs électrostatiques. A l'intérieur de chaque blob électrostatique de taille  $D$ , la chaîne se comporte comme un polymère neutre. Le nombre de monomères  $g_e$  contenus dans un blob électrostatique obéit à  $g_e \propto (D/a)^{1/\nu}$ ,  $a$  est la taille d'un monomère, et l'exposant  $\nu$  vaut à 3 dimensions 3/5, 1/2, 1/3 respectivement pour une température supérieure, égale, et inférieure à  $\Theta$ .

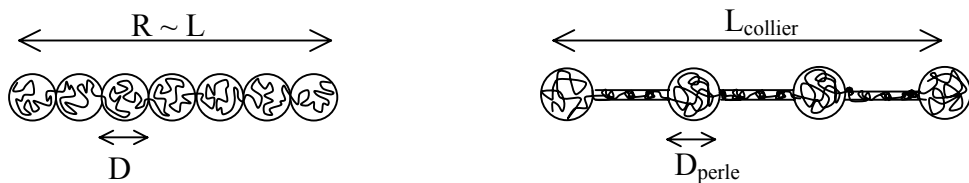
La taille du blob est liée à la nature du solvant. En bon solvant ou en solvant  $\Theta$ , l'énergie électrostatique sur la distance d'un blob est de l'ordre de l'énergie thermique :  $D \approx (g_e f)^2 l_B$  ( $T \geq \Theta$ ) [DeGennes76],[Kokholov82]. En revanche pour un mauvais solvant ( $T < \Theta$ ), la taille est déterminée par l'équilibre de l'énergie électrostatique  $kT l_B (g_e f)^2 / D$  et l'énergie interfaciale polymère-solvant,  $D^2 t_r kT / a^2$  avec  $t_r = (\Theta - T) / \Theta$  une température réduite :  $D \approx l_B^{1/3} (g_e f a / t_r)^{2/3}$  [Dobrynin- Rubinstein].

Connaissant le nombre  $g_e$  monomères par blob  $g_e \propto (D/a)^{1/\nu}$ , la taille du blob prend l'expression  $D \approx a(a/f^2 l_B)^\alpha$  où  $\alpha = 1/3$  en solvant  $\Theta$ ,  $\alpha = 3/7$  en bon solvant ; en mauvais solvant la taille dépend de la température réduite  $D \approx a(t_r^2 a / f^2 l_B)^\alpha$  avec  $\alpha = 1/3$ .

A des échelles supérieures à  $D$ , les forces électrostatiques dominent, les blobs électrostatiques se repoussent. La longueur de la chaîne bout à bout  $R$  est quasiment égale à celle de la chaîne de blobs  $L$ . Elle s'écrit  $R \approx L \approx (N/g_e)D$ , soit en fonction des paramètres du polyélectrolyte :  $R \propto Na(f^2 l_B/a)^\beta$  avec  $\beta = 2/7, 1/3$  respectivement pour une température supérieure et égale à  $\Theta$ , et  $R \propto Na(f^2 l_B/t_r a)^\beta$  avec  $\beta = 2/3$  une température inférieure. La taille d'une chaîne isolée varie linéairement avec le nombre  $N$  de monomères par chaîne. Sans faire intervenir le concept de blob, ce résultat se retrouve en solvant  $\Theta$  par un calcul d'énergie de Flory (l'énergie est la somme d'une énergie d'origine élastique  $kT(Nf)^2 l_B/R$  et d'une énergie électrostatique  $kTR^2/Na^2$  due à la répulsion des monomères entre eux).

En mauvais solvant, Dobrynin et al. ont montré que dans certaines conditions ( $t_r(l_B f^2/a)^{-1/3} > 1$ ) dépendantes du taux charge  $f$  et/ou de la très mauvais qualité du solvant, les monomères ont tendance à se regrouper entre eux en formant un 'collier de perles' [Dobrynin96]. La chaîne présente ainsi des régions denses où des parties de la chaîne sont effondrées sur elle-mêmes. Ce collapse permet au système de minimiser la tension interfaciale entre le squelette et l'eau. La distance entre perles résulte de l'équilibre entre la tension interfaciale des zones étirées et la répulsion électrostatique entre zones condensées.

Aux faibles taux de charges  $f$  la chaîne est globulaire. En augmentant  $f$ , la taille de la chaîne s'allonge  $L \propto Na(f^2 l_B/t_r a)^\beta$  avec  $\beta = 1/2$ , et est constituée d'un nombre croissant de perles de taille de plus en plus petite  $D_{\text{perle}} \approx a(a/f^2 l_B)^\alpha$  avec  $\alpha = 1/3$ .



Configuration schématique d'une chaîne de polyélectrolytes selon la qualité du solvant. A gauche, configuration 'cylindrique' :  $D = a(a/f^2 l_B)^{3/7}$ ,  $L \sim Na(f^2 l_B/a)^{2/7}$  en bon solvant ;  $D = a(a/f^2 l_B)^{1/3}$ ,  $L \sim Na(f^2 l_B/a)^{1/3}$  solvant  $\Theta$  ; et  $D = a(a/f^2 l_B t_r)^{1/3}$ ,  $L \sim Na(f^2 l_B/a t_r)^{2/3}$  en 'pas trop mauvais' solvant i.e.  $t_r(l_B f^2/a)^{-1/3} < 1$ . A droite, configuration en collier de perle, la chaîne de polyélectrolyte est fortement chargée et en très mauvais solvant, i.e.  $t_r(l_B f^2/a)^{-1/3} > 1$  :  $D_{\text{perle}} = a(a/f^2 l_B)^{1/3}$ ,  $L_{\text{collier}} \sim Na(f^2 l_B/a t_r)^{1/2}$ .

### I-1-2-3 Régime semi-dilué d'une solution de polyélectrolytes flexibles (complément paragraphe 1-2-4-2)

Dans ce complément, la longueur de corrélation  $\xi$  est calculée pour des polyélectrolytes flexibles en régime semi-dilué dans différentes qualités de solvant. Cette longueur est caractéristique du régime semi-dilué, elle définit la distance caractéristique à partir de laquelle les répulsions intra-chaînes sont écrantées [DeGennes76]. En dessous de cette échelle, les forces électrostatiques sont dominantes, les blobs électrostatiques de taille  $D$  forment une chaîne complètement étendue. Au dessus, le polyélectrolyte est représenté par une chaîne idéale de blobs de taille  $\xi$ .

La longueur de corrélation  $\xi$  doit répondre à deux contraintes. D'une part, à la concentration de recouvrement  $c^*$ , la longueur de corrélation doit être égale à la longueur des chaînes. On cherche donc  $\xi$  sous la forme :  $\xi = L.f(c/c^*)$  avec  $f$  une fonction en loi de puissance  $c/c^*$ . D'autre part  $\xi$  doit être indépendante de  $N$ , on trouve l'exposant en écrivant :  $\xi = N^0$ . La résolution aboutit à :  $\xi \approx a(ca^3)^{-1/2} (a/(f^2 l_B))^\gamma$ , où  $\gamma = \beta/2$  soit  $\gamma = 1/7, 1/6$  pour une température supérieure, égale à  $\Theta$  ; et  $\xi \approx a(ca^3)^{-1/2} (a t_r / (f^2 l_B))^\gamma$  avec  $\gamma = 1/4$  pour une température faiblement inférieure à  $\Theta$  i.e.  $t_r (l_B f^2 / a)^{-1/3} < 1$ . Le nombre de monomères  $g$  dans le blob de corrélation de volume  $\xi^3$  est égal à  $g = c\xi^3$ . La distance entre extrémités de la chaîne résulte de la distribution aléatoire des  $N/g$  blobs de taille  $\xi$  :  $R = \xi(N/g)^{1/2} \propto c^{-1/4}$ .

Pour les polymères en mauvais solvant, tel que  $t_r (l_B f^2 / a)^{-1/3} > 1$ , la description précédente (en collier de perle) est valable tant que la distance entre perles est inférieure à la longueur de corrélation  $\xi$  soit pour des régimes semi-dilués faiblement concentrés. On a alors  $\xi \propto c^{-1/2}$  et  $R \propto c^{-1/4}$ . Pour des concentrations plus élevées, la distance entre perle devient du même ordre que  $\xi$ , les interactions entre agrégats sont écrantées, dans ce nouveau régime les caractéristiques des polyélectrolytes suivent les variations suivantes :  $\xi \propto c^{-1/3}$ ,  $R \propto c^{-1/3}$  [Dobrynin99].

## I-2 Polyélectrolytes près d'un plan chargé

### I-2-1 Equation d'Edwards

(complément paragraphe 1-3-1-1)

Dans ce complément, l'approche continue de champ moyen est décrite de manière générale [Edward66,67] [DeGennes73], puis on s'intéresse à l'application de cette description pour des polyélectrolytes près d'un plan de charge opposée.

Soit  $G(N, \vec{r}', \vec{r})$  la fonction de distribution telle que la chaîne de polymère ait les extrémités 'fixées' à  $\vec{r}'$  et  $\vec{r}$  en début et fin de chaîne. Cette fonction  $G$  de distribution de cette chaîne est réelle, positive et symétrique  $G(N, \vec{r}', \vec{r}) = G(N, \vec{r}, \vec{r}')$ . Si le 'polymère' ne comporte 'aucun monomère', la fonction se réduit à un dirac  $G(0, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ . En ajoutant un monomère au polymère, la distribution s'écrit alors :

$$G(N+1, \vec{r}', \vec{r}) = (1/z) \sum_{\vec{r}''} G(N, \vec{r}', \vec{r}'') \exp(-U(\vec{r})/kT),$$

la sommation se fait sur tous les voisins distants de  $\vec{r}$ ,  $z$  est le nombre de voisins, et le facteur  $(1/z)$  sort de la normalisation. En supposant que  $G$  varie lentement avec  $N$  et  $\vec{r}$ , et que le réseau est cubique, et en éliminant les termes qui ne respectent pas la symétrie de  $G$ , l'expression précédente se simplifie. La fonction de distribution pour cette chaîne de  $N$  unités démarrant d'un point  $\vec{r}$  et finissant au point  $\vec{r}'$  vérifie l'équation :

$$\left[ \frac{\partial}{\partial N} - \frac{a^2}{6} \nabla_r^2 - \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) + 1 \right] G(N, \vec{r}', \vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \delta(N). \quad [1]$$

Pour des faibles potentiels  $U \ll kT$ , l'équation se linéarise.  $G$  suit une équation de diffusion. La distribution d'une chaîne de polyélectrolyte est donc analogue au problème d'une particule diffusante sous un potentiel extérieur  $U$ . La particule brownienne est initialement à  $\vec{r}'$  au 'temps'  $N=0$ , et se propage ensuite avec une 'constante de diffusion'  $D = a^2/6$ . Cela résulte directement du fait que le processus est Markovien, c'est-à-dire que  $G(\vec{r}', \vec{r}, N)$  a la propriété suivante :  $G(\vec{r}', \vec{r}'', N+M) = \int G(\vec{r}', \vec{r}, N) G(\vec{r}, \vec{r}'', M) d\vec{r}$ .

L'équation [1] linéarisée présente une grande similitude avec l'équation de Schrödinger

dépendante du temps :  $-\frac{\partial G}{\partial N} = -\frac{a^2}{6} \nabla_r^2 G + \frac{U(r)}{kT} G$ . Un chemin d'une particule non relativiste

décrite par une fonction d'onde est alors l'équivalent d'une conformation de la chaîne donnée par la fonction de distribution  $G$ . Le nombre de monomères représente le temps (en faisant



abstraction du facteur  $i$ ). Le potentiel extérieur joue le même rôle dans les deux problèmes, il définit (à  $kT$  près) le potentiel ressenti par la particule ou le segment de polymère localisé en  $r$ .

Le potentiel ne dépendant pas du temps, la solution est la superposition d'états stationnaires :  $G(N, \vec{r}', \vec{r}) = a^3 \sum_k \phi_k(\vec{r}) \phi_k(\vec{r}') \exp(-NE_k)$ . La fonction  $G$  est décomposée sur une base de vecteurs propres  $\phi_k$  associés aux valeurs propres  $E_k$ . Les vecteurs et valeurs propres doivent satisfaire :  $H\phi_k(r) = E_k \phi_k$  où  $H$  est l'opérateur défini par  $H = -(a^2/6)\nabla^2 + U/kT$ . Pour des longues chaînes ( $N \gg 1$ ), la plus petite valeur de l'énergie  $E_0$  correspondant au vecteur propre  $\phi_0$  domine la sommation du spectre de  $G$  : c'est l'approximation de l'état fondamental. Cela revient à donner le poids maximal pour la fonction d'onde décrivant l'état fondamental. On note dans la suite :  $\phi_0(\vec{r}) \equiv \phi(\vec{r})$  et  $E_0 \equiv E$ . Cette variable  $\phi(\vec{r})$ , appelée paramètre d'ordre, donne la concentration locale de monomères  $c(z)$  ou la fraction volumique  $\varphi(z)$  de monomères :  $c(\vec{r}) = a^{-3} \varphi(\vec{r}) = \phi(\vec{r})^2$ . Pour des polymères soumis à un potentiel  $U$ , le profil de concentration des monomères  $c = \phi^2$ , est alors déterminé (dans l'approximation de l'état fondamental) par l'équation :  $-(a^2/6)\phi'' + [U/kT - E]\phi = 0$  (SCF).

Dans le problème spécifique de l'adsorption de polyélectrolytes par une surface chargée (de charge opposée), le potentiel  $U$  est la somme de deux contributions :  $U = U_{\text{surf-mono}} + U_{\text{mono-mono}}$ . Le potentiel  $U_{\text{surf-mono}}$ , est dû aux interactions entre la surface et les monomères, et le potentiel auto-cohérent  $U_{\text{mono-mono}}$ , résulte des interactions entre monomères. Cette approche en champ moyen suppose ou néglige certaines caractéristiques du système. Les chaînes de polyélectrolytes sont supposées longues ( $N \gg 1$ ) et faiblement chargées. L'état fondamental dominant ne prend pas en compte les fluctuations de concentration des monomères et des ions dans le plan parallèle au plan chargé, ni les corrélations entre monomères. La surface est considérée comme plane et de charge surfacique  $\sigma$  homogène, et la couche de polyélectrolytes adsorbés est supposée fine et dense. Il n'y a aucune distinction faite entre les parties de la chaîne adsorbée ce qui impose implicitement que le rôle des bouts et des queues (plus énergétiques) doit être négligeable (état fondamental).

**I-2-2 En terme d'énergie libre**  
(complément paragraphe 1-3-1-3)

L'énergie libre des *chaînes de polymère* est définie par :  $F = kT \ln Z$  où  $Z$  est la fonction de partition des  $p$  chaînes de polymère  $Z = \left[ \int \int G(N, r, r') \right]^p$ . Elle peut s'écrire en fonction de  $\varphi(z)$ , la fraction volumique locale de monomères :  $F = kT \int dz [K(\varphi)(d\varphi/dz)^2 + \varphi U(\varphi) + \mu_p \varphi]$ . Le premier terme est lié à l'entropie de conformation du polymère, le gradient n'est valable que pour des variations petites de  $\varphi(z)$ . La fonction  $K(\varphi)$  représente l'énergie perdue due aux fluctuations locales, pour de faibles concentrations  $K(\varphi) = a^2 / 24\varphi$ . Le second terme résulte du potentiel extérieur  $U$ . Et le dernier terme est lié à l'énergie de mélange (Cahn-Hillard), où  $\mu_p$  est le potentiel chimique du polymère en solution. La minimisation de l'énergie libre par rapport à  $\varphi(z)$  conduit à l'équation de champ moyen (SCF) :  $-(a^2/6)\varphi''(z) + [U(z)/kT - E]\varphi(z) = 0$ , où  $E$  est un multiplicateur de Lagrange lié à  $\mu_p$ , et  $\varphi = (\varphi/a^3)^{1/2}$ . On retrouve l'équation d'Edwards dans l'approximation de l'état fondamental [Manghi02] [Joanny99] [Netz02]. Pour résoudre cette équation, on la couple à l'équation de Poisson Boltzmann.

Plus généralement, on peut construire directement l'énergie libre du système en prenant en compte également la présence des ions monovalents [Voroqui93] [Borukhov95,98]. Dans une approche de champ auto-cohérent, l'énergie libre  $F$  d'adsorption depuis un réservoir, est la somme de trois contributions :  $F = \int d^3\vec{r} (f_{\text{ion}} + f_{\text{elect}} + f_{\text{poly}})$ . La contribution entropique des ions  $f_{\text{ion}}$ , l'énergie électrostatique (ions et polyélectrolytes) du système  $f_{\text{elec}}$ , et l'énergie libre  $f_{\text{poly}}$  du polyélectrolyte en solution (énergie élastique, interaction de volume exclu, et couplage avec le réservoir) s'écrivent :

$$f_{\text{ions}} = \sum_{i=\pm} kT [c^i \ln(c^i) - c^i - c_b^i \ln(c_b^i) + c_b^i] - \mu^i (c^i - c_b^i)$$

$$f_{\text{elect}} = kT [\phi^2 \psi + c^+ \psi - c^- \psi - (\epsilon / 8\pi) |\nabla \psi|^2]$$

$$f_{\text{poly}} = kT [(a^2/6) |\nabla \phi|^2 + (1/2) v_{\text{eff}} (\phi^4 - \phi_b^4)] - \mu_p (\phi^2 - \phi_b^2)$$

$\phi$  est lié à la racine carré de la concentration en polyélectrolyte (positivement chargés),  $c^\pm$  est la concentration des ions + ou -,  $\mu_p, \mu_i$  le potentiel chimique du polyélectrolyte et des ions,  $\Psi$  le potentiel réduit créé par la surface (négativement) chargée, et  $v_{\text{eff}}$  le volume exclu effectif  $v_{\text{eff}} = v + \omega^2(\phi + 2\phi_B)/3$  [Joanny99]. L'indice b est lié aux variables du 'bulk' ( $\psi_b = 0$ ).

La minimisation de l'énergie libre en fonction des variables  $\phi, c^\pm$ , et  $\psi$  ( $\delta f / \delta \phi = 0$ ,  $\delta f / \delta c^\pm = 0$ ,  $\delta f / \delta \psi = 0$ ) conduit à quatre équations : une équation de champ moyen (SCF) généralisée  $-(a^2/6)\phi''(z) + v_{\text{eff}}(\phi^3 - \phi_b^2\phi) + f\phi\psi = 0$ , une équation Poisson-Boltzmann (PB) généralisée  $\Delta\psi = \kappa^2\text{sh}\psi + 4\pi l_B(f\phi^2 - f\phi_b^2\exp\psi)$ , et les distributions des ions  $c^- \sim (c_b + f\phi_b^2)\exp(-\psi)$ ,  $c^+ \sim c_b\exp(-\psi)$ .

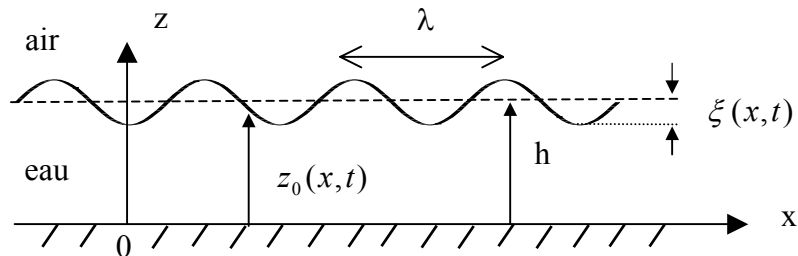
#### Remarque

Dans le cas de charges localisées, l'énergie électrostatique due aux monomères s'écrit  $f_{\text{elect}}^{\text{local}} = kT\phi^2\psi$ . Lorsque les charges sont non localisées sur la chaîne, l'énergie se décompose en puissances de  $\psi$  :  $f_{\text{elect}} = kT\phi^2(1 - f + f\exp[\psi]) \approx f_{\text{elect}}^{\text{local}} - (1/2)kTf\phi^2\psi^2$  [Borukhov95].

## Annexe II : Ondes capillaires

### II-1 Ondes linéaires à la surface d'un fluide parfait

Soit un liquide de masse volumique  $\rho$ , et de tension superficielle  $\gamma$ . On le suppose limité inférieurement par le plan  $z = 0$  et son épaisseur moyenne est égale  $h$ . Les ondes de pulsation  $\omega$  se propagent à la surface du liquide selon la direction  $x$ , et sont perturbées suivant l'axe des  $z$ . L'amplitude de l'onde est supposée faible par rapport à la longueur d'onde ( $\xi \ll \lambda$ ) pour que le terme non linéaire  $(\vec{V} \cdot \vec{\nabla}) \cdot \vec{V}$  de l'accélération soit négligeable devant  $\partial \vec{V} / \partial t$ , ce qui signifie physiquement que la vitesse  $\vec{V}$  des particules du fluide participant au mouvement est négligeable devant la vitesse de propagation de l'onde [Landau89] [Guyon91].



On cherche des ondes bidimensionnelles caractérisées par le potentiel des vitesses  $\Phi(x, z, t) = f(z) \cdot \exp[i(kx - \omega t)]$ . Le fluide étant supposé incompressible,  $\text{div} \vec{V} = 0$  où  $\vec{V} = -\vec{\nabla} \Phi$ . Le potentiel des vitesses est donc solution de l'équation de Laplace  $\Delta \Phi = 0$ , ce qui impose  $f(z) = a \cdot \exp(kz) + b \cdot \exp(-kz)$ . Les inconnues  $a$  et  $b$  sont déterminées par les conditions limites : 1- vitesse normale au fond du récipient nulle :  $(\partial \Phi / \partial z)_{z=0} = 0$ , 2- égalité de la composante verticale de la vitesse du fluide et de la vitesse de l'interface :  $(\partial \Phi / \partial z)_{z=z_0} = \partial z_0 / \partial t$ . Compte tenu des conditions limites, le potentiel des vitesses est de la forme :  $\Phi(x, z, t) = A \cdot \exp[i(kx - \omega t)] \cdot \text{ch}(kz)$  (1)

L'équation de Bernoulli pour un problème instationnaire s'écrit :  $\partial \Phi / \partial t + p / \rho + gz = \text{cte}$ , où la pression  $p$  à l'intérieur du liquide près de l'interface est donnée en fonction de la pression  $p_0$  à l'extérieur, par Laplace :  $p = p_0 - \gamma / R$ .  $\gamma$  est la tension superficielle et  $R$  et  $R'$  les rayons de courbure de la surface  $R = (\partial^2 z / \partial x^2)^{-1}$  et  $R' \rightarrow \infty$ . En injectant dans

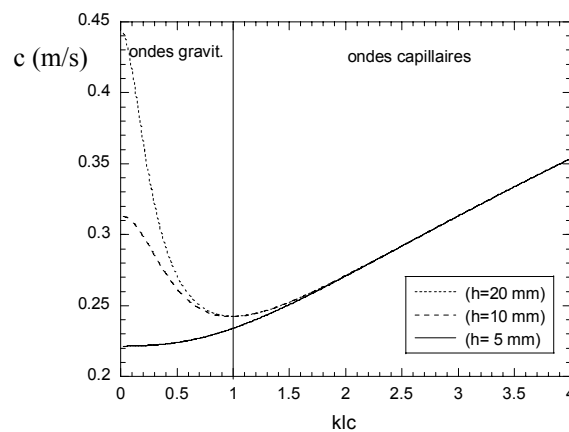
l'équation de Bernoulli dérivée par rapport au temps pour s'affranchir de la constante, on obtient à l'interface la relation suivante :

$$\left[ \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} - \frac{\gamma}{\rho} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) + g \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right]_{z=z_0} = 0 \quad (2)$$

En reportant l'expression (1) du potentiel dans (2) et en remplaçant  $z_0(x, t)$  par sa valeur moyenne  $h$ , on obtient l'équation de dispersion :  $\omega^2 = gk \cdot (1 + k^2 l_c^2) \cdot \text{th}(kh)$  où  $l_c$  est la longueur capillaire  $l_c = \sqrt{\gamma / \rho g}$ .

L'équation précédente devient en fonction de  $c$  la vitesse de phase  $c = \omega / k$  :

$$c^2 = \frac{g}{k} \cdot (1 + k^2 l_c^2) \cdot \text{th}(kh)$$



Vitesse de phase  $c$  en fonction de  $kl_c$  pour différentes épaisseurs de fluide  $h$  (d'après l'équation de dispersion  $c^2 = (g/k) \cdot (1 + k^2 l_c^2) \cdot \text{th}(kh)$  avec  $l_c = 3 \text{ mm}$ ). Pour des grandes épaisseurs ('eau profondes'), on distingue deux régimes : capillaire et gravitationnel.

### Comportement asymptotique : ondes capillaires - ondes gravitationnelles

L'équation de dispersion possède deux régimes asymptotiques. En effet, le terme multiplicatif en  $\text{th}(kh)$  tend vers l'unité pour des ondes à la surface d'une couche d'épaisseur  $h$  grande devant la longueur d'onde  $\lambda = 2\pi/k$ , on parle d'ondes en 'eau profonde'. Dans le cas où la longueur d'onde est grande devant l'épaisseur  $h$ , le terme  $\text{th}(kh)$  tend vers  $kh$ , il s'agit d'ondes en eau 'peu profonde'.

- en eau profonde,  $h \gg \lambda/2\pi$

on a alors  $\omega^2 = gk \cdot (1 + k^2 l_c^2)$ , appelée relation de Kelvin et  $c^2 = \frac{g}{k} \cdot (1 + k^2 l_c^2)$ .

On distingue deux cas :

$kl_c \gg 1$  : on est dans le domaine des ondes capillaires.  $c = \sqrt{\gamma k / \rho}$  et  $\omega = \sqrt{\gamma / \rho} \cdot k^{3/2}$ .

$kl_c \ll 1$  : domaine gravitationnel.  $c = \sqrt{g/k}$  et  $\omega = \sqrt{gk}$

- en eau peu profonde,  $h \ll \lambda/2\pi$

on a alors :  $\omega^2 = gk \cdot (1 + k^2 l_c^2) \cdot kh$  et  $c^2 = \frac{g}{k} \cdot (1 + k^2 l_c^2) \cdot kh$ .

La vitesse de phase est contrôlée par l'épaisseur de la couche. Dans le cas des ondes gravitationnelles ( $kl_c \ll 1$ ), la vitesse de phase est :  $c = \sqrt{gh}$ , elle est indépendante de  $k$ .

## II-2 Ondes linéaires à la surface d'un fluide visqueux recouvert d'une monocouche

Dans un premier temps, le problème est simplifié en considérant que l'air est peu visqueux et peu dense (§ II-2-1). Ensuite, on se place dans un cas plus réel, en tenant compte de la viscosité et de la densité de l'air (§ II-2-3).

### II-2-1 Relation de dispersion en eau profonde

Dans le cas précédent, la relation de dispersion a été établie à partir de l'équation de Bernoulli valide uniquement pour les fluides parfaits. A présent, pour prendre en compte la viscosité, il est nécessaire de partir d'une forme plus générale : l'équation de **Navier-Stokes** linéarisée :

$$\rho \cdot \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} = \vec{F} - \vec{\nabla} p + \eta \Delta \vec{V}$$

$\vec{V}$  vitesse des particules fluides,  $p$  pression,  $\rho$  densité du fluide,  $\eta$  viscosité dynamique

$\vec{F}$  densité volumique de forces extérieures, ici forces gravitationnelles :  $\vec{F} = \rho \vec{g}$ .

Pour résoudre ce type de problème, il est classique de décomposer le champ de vitesse en deux parties : un champ irrotationnel et un champ rotationnel.  $\vec{V} = \vec{\text{grad}}\Phi(x, z) + \vec{\text{rot}}(\Psi\vec{u}_y)$ .

On suppose le liquide de profondeur infinie, la condition de convergence  $\Psi \rightarrow 0$  pour  $z \rightarrow -\infty$  impose pour des ondes se propageant dans le sens des  $x$  croissants :

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp(\tilde{k}z + i(\tilde{k}x - \omega t)) ; \tilde{k} = k_r + ik_i$$

$$\Psi = \Psi_0 \cdot \exp(\tilde{m}z + i(\tilde{k}x - \omega t)) ; \tilde{m}^2 = \tilde{k}^2 - i\rho\omega/\eta \quad \text{Re}(m) > 0$$

En injectant les expressions de  $\Phi$  et  $\Psi$  dans les vitesses, on obtient :

$$V_x = \partial\Phi/\partial x - \partial\Psi/\partial z = [i\tilde{k}\Phi_0 \exp(\tilde{k}z) - m\Psi_0 \exp(\tilde{m}z)] \cdot \exp i(\tilde{k}x - \omega t)$$

$$V_z = \partial\Phi/\partial z + \partial\Psi/\partial x = [\tilde{k}\Phi_0 \exp(\tilde{k}z) + ik\Psi_0 \exp(\tilde{m}z)] \cdot \exp i(\tilde{k}x - \omega t)$$

$$V_y = 0$$

Connaissant le champ de vitesse  $\vec{V}$ , on déduit la pression de l'équation de Navier-Stokes :  $p = i\omega \Phi_0 \rho \cdot \exp[\tilde{k}z + i(\tilde{k}x - \omega t)] - \rho g z$ . Les conditions de continuité s'écrivent à l'interface, il faut donc connaître l'expression de la pression à l'interface. Avec une déformation périodique de la forme  $z = \xi = \xi_0 \exp[i(\tilde{k}x - \omega t)]$ , la relation  $V_{z=0} = \partial\xi/\partial t$  permet de déduire l'expression de  $\xi_0$  en fonction de  $\Phi_0$  et  $\Psi_0$  :  $\xi_0 = i(\Phi_0 + i\Psi_0)\tilde{k}/\omega$ . La pression à l'interface s'écrit :  $p(z = \xi) = [i\rho\omega \Phi_0 - i\rho g(\Phi_0 + i\Psi_0)\tilde{k}/\omega] \cdot \exp[i(\tilde{k}x - \omega t)]$

La condition de continuité entre deux milieux visqueux s'exprime en fonction de la pression, de la tension superficielle et du tenseur des contraintes. En exprimant cette condition suivant les axes  $Oz$  et  $Ox$  on obtient un système de deux équations à deux inconnues ( $\Phi_0$  et  $\Psi_0$ ). Sa résolution conduit directement à l'équation de dispersion.

Condition de raccordement entre deux fluides dont l'un au moins est **visqueux** [Landau89] :

$$[p_1 - p_2 - \gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)] \vec{n}_i = (\sigma_{ik}^{(1)} - \sigma_{ik}^{(2)}) \vec{n}_k + \frac{\partial \gamma}{\partial x_i}$$

indice 1 : fluide inférieur, indice 2 : fluide supérieur

$\vec{n}$  vecteur unitaire normal orienté vers l'intérieur du premier fluide (i.e. vers le bas)

$R_1, R_2$  rayons de courbure, positifs s'ils sont orientés vers le premier milieu

Le milieu 2 est l'atmosphère dont la pression peut être posée constante  $p_2 = p_0$ .

Le milieu 1 est le liquide incompressible, noté sans indice dans la suite.

$$\sigma'_{ik}^{(1)}, \sigma'_{ik}^{(2)} \text{ tenseurs des contraintes visqueuses : } \sigma'_{ik} = \eta \cdot \left( \frac{\partial V_i}{\partial x_k} + \frac{\partial V_k}{\partial x_i} - \frac{2}{3} \cdot \delta_{ik} \cdot \frac{\partial V_l}{\partial x_l} \right)$$

(en négligeant  $\zeta$  souvent appelée viscosité seconde).

Remarque :

\* On retrouve l'équation de Laplace à partir de cette définition générale de raccordement en considérant les deux fluides parfaits (les contraintes visqueuses  $\sigma'_{ik}$  disparaissent), et en faisant l'hypothèse que la tension superficielle est constante le long de l'interface.

\* la condition de raccordement ne peut être satisfaite que dans le cas d'un fluide visqueux. Pour des fluides parfaits  $\sigma'_{ik} = 0$ , le premier membre représente un vecteur dirigé suivant la normale, tandis que le second représente un vecteur suivant la tangente à la surface. Cette égalité est alors irréalisable à l'exclusion du cas où toutes ces quantités sont nulles.

$$\text{- Première condition de raccordement : } (p - p_0) - \gamma \frac{\partial^2 \xi}{\partial x^2} = 2\eta \frac{\partial V_z}{\partial z}$$

$$\text{- Deuxième condition de raccordement : } \sigma'_{xz} + \frac{\partial \gamma}{\partial x} = 0, \text{ avec } \sigma'_{xz} = \eta \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right). \text{ On}$$

$$\text{a : } \frac{\partial \gamma}{\partial x} = \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \cdot \frac{\partial t}{\partial x}, \text{ soit } \frac{\partial \gamma}{\partial x} = -\frac{\varepsilon}{\Gamma} \cdot \frac{\partial \Gamma}{\partial t} \cdot \frac{k}{\omega} \text{ avec } \Gamma \text{ densité surfacique et } \varepsilon \text{ l'élasticité}$$

$$\varepsilon = -\Gamma \frac{\partial \gamma}{\partial \Gamma}. \text{ Pour déterminer } \frac{\partial \Gamma}{\partial t}, \text{ on utilise l'équation de conservation de la masse :}$$

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial t} + \text{div}(\Gamma \mathbf{V}_x) = 0, \text{ qui se simplifie si } \vec{V} \cdot \vec{\nabla} \Gamma \ll \Gamma \frac{\partial V_x}{\partial x} \text{ en } \frac{1}{\Gamma} \frac{\partial \Gamma}{\partial t} = -\frac{\partial V_x}{\partial x}. \text{ La deuxième}$$

$$\text{condition suit la relation : } \frac{\partial \gamma}{\partial x} = \varepsilon \cdot \frac{k}{\omega} \cdot \frac{\partial V_x}{\partial x} = -\eta \left( \frac{\partial V_x}{\partial z} + \frac{\partial V_z}{\partial x} \right).$$



Ces conditions permettent d'obtenir les équations (4) et (5) :

$$i\Phi_0[\rho\omega^2 - \gamma\tilde{k}^3 - \rho g\tilde{k} + 2i\eta\omega\tilde{k}^2] + \Psi_0[\gamma\tilde{k}^3 + \rho g\tilde{k} - 2i\eta\omega\tilde{m}\tilde{k}] = 0 \quad (4)$$

$$i\Phi_0[\tilde{k}^3\varepsilon - 2i\eta\omega\tilde{k}^2] + \Psi_0[i\eta\omega(\tilde{m}^2 + \tilde{k}^2) - \tilde{m}\tilde{k}^2\varepsilon] = 0 \quad (5)$$

On a deux équations (4) et (5) en A et B, pour résoudre il suffit d'annuler le déterminant.

On obtient alors l'équation de dispersion :

$$\left(\gamma\tilde{k}^3 + \rho g\tilde{k} - \rho\omega^2 - i\eta\omega\tilde{k}(\tilde{k} + \tilde{m})\right)\left(\varepsilon\tilde{k}^3 - i\eta\omega\tilde{k}(\tilde{k} + \tilde{m})\right) = \left(i\eta\omega\tilde{k}(\tilde{m} - \tilde{k})\right)^2 \quad (6)$$

## II-2-2 Calcul de $\varepsilon$ et $\gamma$

$$L'équation (6) \text{ peut se mettre sous la forme : } \left(A - \frac{\gamma}{\rho\omega^2}\right) \cdot \left(B - \frac{\varepsilon}{\rho\omega^2}\right) = C \quad (7)$$

Pour cela, on divise (6) par  $\tilde{k}^6$  et on pose :

$$A = \left(i\eta\omega(\tilde{k} + \tilde{m}) + \omega^2\rho/\tilde{k} - \rho g\right)/\tilde{k}^2$$

$$B = \left(i\eta\omega(\tilde{k} + \tilde{m})\right)/\tilde{k}^2$$

$$C = \left(i\eta\omega(\tilde{m} - \tilde{k})\right)^2 / \tilde{k}^4$$

A, B, C sont des nombres complexes, leurs parties réelles (indicées r) et imaginaires (indicées i) s'expriment en fonction de  $k_r$  et  $k_i$ , qui sont mesurés expérimentalement. En séparant partie réelle et partie imaginaire de l'équation (7), on obtient deux équations à deux inconnus ( $\gamma$  et  $\varepsilon$ ).

On définit :  $a = k_r^2 + k_i^2$ ,  $b^2 = 2\alpha^2 k_r k_i$ ,  $c^2 = \alpha^2(k_r^2 - k_i^2)$  et  $\alpha = \sqrt{\omega\rho/\eta}$

$$\text{Avec } \tilde{\delta} = \delta_r + i\delta_i = \tilde{m}/\tilde{k}, \text{ on a alors : } \delta_r = \left(\frac{1}{2}\left(1 - \frac{b^2}{a^2} + \sqrt{\left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right)^2 + \left(\frac{c^2}{a^2}\right)^2}\right)\right)^{1/2}$$

Nous obtenons :

$$A_r = \frac{k_r^3 - 3k_r k_i^2}{a^3} - \frac{g}{\omega^2} \cdot \frac{k_r^2 - k_i^2}{a^2} - \frac{1}{\alpha^2} \cdot \frac{\delta_i k_r - k_i(1 + \delta_r)}{a}$$

$$A_i = \frac{k_i^3 - 3k_i k_r^2}{a^3} + \frac{2g}{\omega^2} \cdot \frac{k_r k_i}{a^2} + \frac{1}{\alpha^2} \cdot \frac{\delta_i k_i + k_r(1 + \delta_r)}{a}$$

$$B_r = -\frac{1}{\alpha^2} \cdot \frac{\delta_i k_r - k_i(1 + \delta_r)}{a}$$

$$B_i = \frac{1}{\alpha^2} \cdot \frac{\delta_i k_i + k_r(1 + \delta_r)}{a}$$

$$C_r = \frac{-1}{a^2 \alpha^4} \cdot \left( (k_r(1 - \delta_r) - \delta_i k_i)^2 - (\delta_i k_r + k_i(1 - \delta_r))^2 \right)$$

$$C_i = \frac{2}{a^2 \alpha^4} \cdot (k_r(1 - \delta_r) - \delta_i k_i) \cdot (\delta_i k_r + k_i(1 - \delta_r))$$

L'équation (7) s'écrit :  $(A_r + iA_i - \frac{\gamma}{\rho\omega^2}) \cdot (B_r + iB_i - \frac{\varepsilon}{\rho\omega^2}) = C_r + iC_i$

En identifiant partie imaginaire et partie réelle on obtient les deux équations suivantes :

$$A_r B_r - \varepsilon A_r - A_i B_i - \gamma B_r + \gamma \varepsilon = C_r$$

$$A_r B_i - \varepsilon A_i + A_i B_r - \gamma B_i = C_i$$

On trouve :

$$\varepsilon_{\pm} = (\rho\omega^2) \cdot \left( B_r + \frac{1}{2A_i} \cdot (-C_i \pm \sqrt{C_i^2 - 4A_i B_i (A_i B_i + C_r)}) \right)$$

$$\gamma_{\pm} = (\rho\omega^2) \cdot \left( A_r + \frac{1}{2B_i} \cdot (-C_i \pm (-1)\sqrt{C_i^2 - 4A_i B_i (A_i B_i + C_r)}) \right)$$

### II-2-3 Correction en prenant en compte l'air

Dans le cas précédent, on a simplifié le calcul en négligeant la viscosité et la densité de l'air au-dessus de l'interface. Nous allons rétablir l'équation de dispersion en prenant en compte cette correction. La présence de l'air modifie la pression, elle n'est plus égale à une constante comme dans le cas du vide. Le calcul de cette nouvelle pression due au fluide supérieur suit le même raisonnement que celle due au fluide inférieur. En injectant les expressions des pressions dans la condition de raccordement entre deux fluides, on obtient comme précédemment deux équations, dont la résolution aboutit à l'équation de dispersion.

On commence par introduire les grandeurs liées à l'air :

$$\Phi' = \Phi'_0 \cdot \exp(-\tilde{k}z + i(\tilde{k}x - \omega t)) ; \tilde{k} = k_r + ik_i$$

$$\Psi' = \Psi'_0 \cdot \exp(-\tilde{m}'z + i(\tilde{k}x - \omega t)) ; \tilde{m}'^2 = \tilde{k}^2 - i \frac{\rho' \omega}{\eta'} \quad \text{Re}(m') > 0$$

La relation de continuité à l'interface permet des simplifications des constantes :

$$V_{z=0}^{\text{air}} = V_{z=0}^{\text{eau}} = \frac{\partial \xi}{\partial t} \text{ impose : } \Phi_0 = -\Phi'_0 \text{ et } \psi_0 = \Psi'_0$$

En suivant le même raisonnement qu'au § II-2-1, on montre que :

$$p' = i\omega \Phi'_0 \cdot \exp[-\tilde{k}z + i(\tilde{k}x - \omega t)] - \rho'gz$$

La pression à l'interface s'écrit alors :

$$p'(z = \xi) = [-i\rho'\omega \Phi'_0 - i\rho'g \frac{\tilde{k}}{\omega} (-\Phi'_0 + i\Psi'_0)] \cdot \exp[i(\tilde{k}x - \omega t)]$$

L'expression de l'équation de dispersion dans le cas de deux fluides devient :

$$\left( \gamma \tilde{k}^3 + (\rho - \rho')g\tilde{k} - (\rho + \rho')\omega^2 - i\omega\tilde{k}[\eta(\tilde{k} + \tilde{m}) + \eta'(\tilde{k} + \tilde{m}')] \right) \\ \left( \varepsilon k^3 - i\omega k[\eta(\tilde{k} + \tilde{m}) + \eta'(\tilde{k} + \tilde{m}')] \right) = \left( i\omega k[\eta(\tilde{m} - \tilde{k}) - \eta'(\tilde{m}' - \tilde{k}')] \right)^2$$

On simplifie l'équation de dispersion :  $(A - \varepsilon) \cdot (B - \gamma) = C$

En posant :

$$A = (\rho + \rho') \frac{\omega^2}{\tilde{k}^3} - (\rho - \rho') \frac{g}{\tilde{k}^2} + i \frac{\omega}{\tilde{k}} [\eta(1 + \tilde{\delta}) + \eta'(1 + \tilde{\delta}')] ]$$

$$B = i \frac{\omega}{a} \tilde{k} [\eta(1 + \tilde{\delta}) + \eta'(1 + \tilde{\delta}')] ]$$

$$C = -\frac{\omega}{a^2} [\tilde{k} [\eta(\tilde{\delta} + 1) - \eta'(\tilde{\delta}' - 1)]]^2$$

$$(\tilde{\delta} = \delta_r + i\delta_i = \tilde{m}/\tilde{k} \text{ où } \tilde{m}^2 = \tilde{k}^2 - i \frac{\rho\omega}{\eta} \text{ et } \tilde{k} = k_r + ik_i)$$

En séparant partie réelle et partie imaginaire :

$$B_r = \frac{\omega}{a} [\eta [(1 + \delta_r)k_i - \delta_i k_r] + \eta' [(1 + \delta_r')k_i - \delta_i' k_r]]$$

$$B_i = \frac{\omega}{a} [\eta [(1 + \delta_r)k_r + \delta_i k_i] + \eta' [(1 + \delta_r')k_r + \delta_i' k_i]]$$

$$A_r = (\rho + \rho') \omega^2 \frac{k_r^3 - 3k_r k_i^2}{a^3} - (\rho - \rho') g \frac{k_r^2 - k_i^2}{a^2} + B_r$$

$$A_i = (\rho + \rho') \omega^2 \frac{k_i^3 - 3k_i k_r^2}{a^3} + (\rho - \rho') g \frac{2k_r k_i}{a^2} + B_i$$

$$C_r = \frac{\omega^2}{a^2} \{ [\eta [(1 - \delta_r)k_i + \delta_i k_r] - \eta' [(1 - \delta_r')k_i + \delta_i' k_r]]^2 - [\eta [(1 - \delta_r)k_r + \delta_i k_i] - \eta' [(1 + \delta_r')k_r + \delta_i' k_i]]^2 \}$$

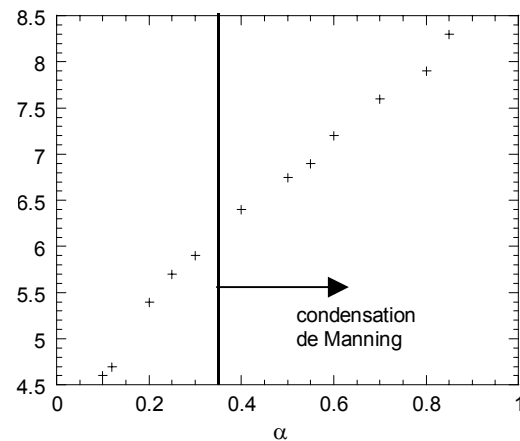
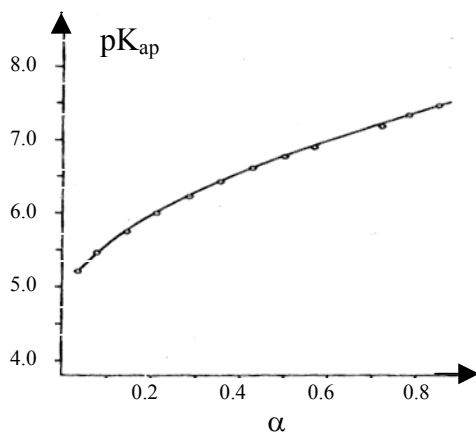
$$C_i = 2 \frac{\omega^2}{a^2} \{ [\eta [(1 - \delta_r)k_i + \delta_i k_r] - \eta' [(1 - \delta_r')k_i + \delta_i' k_r]]^2 \cdot [\eta [(1 - \delta_r)k_r + \delta_i k_i] - \eta' [(1 + \delta_r')k_r + \delta_i' k_i]] \}$$

la suite de la résolution est identique au § II-2-1



### Annexe III : Taux de charge des polyélectrolytes

On s'intéresse au taux de dissociation  $\alpha$  'théorique' associé au pH mesuré. Pour des solutions d'électrolytes, cette relation est bien connue et dépend uniquement de la constante de dissociation  $K_a$  de l'acide :  $\text{pH} = \text{pK}_a + \log[\alpha/(1-\alpha)]$ . Par exemple le  $\text{pK}_a$  de l'acide acrylique vaut  $\text{pK}_a \sim 4.25$ . Le problème se complique dans le cas de *polyélectrolytes* : le  $\text{pK}_a$  ne peut plus être pris comme une constante, il est fonction de  $\alpha$ . L'attraction électrostatique entre les contre-ions et la chaîne augmente avec  $\alpha$ , il est donc plus facile d'arracher un proton sur une chaîne très faiblement chargée que sur des polyélectrolytes fortement chargés. Un  $\text{pK}_{\text{ap}}$  'apparent' est introduit :  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ap}} + \log[\alpha/(1-\alpha)]$  où  $\text{pK}_{\text{ap}} = \text{pK}_a + C(\alpha)$  [Katchalsky54]. La correction  $C(\alpha)$  tient compte de l'énergie libre nécessaire au proton pour quitter la chaîne. Dans le cas du *poly(acide acrylique)*, la croissance du  $\text{pK}_{\text{ap}}$  a été mesurée en fonction de taux de dissociation  $\alpha$  par différents groupes de chimistes [Kawasaguchi69] [Mandel81] (graphe 3-2\_(3) de gauche). Une correspondance du pH avec  $\alpha$  à partir de leurs mesures expérimentales du  $\text{pK}_{\text{ap}}$  a été faite (graphe 3-2\_(3) de droite).



Grappe de gauche : Mesures du  $\text{pK}_{\text{ap}}$  en fonction du degré de dissociation  $\alpha$  (sans sel) [Mandel81]. Grappe de droite : pH de la solution de polyélectrolytes en fonction de  $\alpha$  déterminé par  $\text{pH} = \text{pK}_{\text{ap}} + \log[\alpha/(1-\alpha)]$  avec les mesures du  $\text{pK}_{\text{ap}}$  de Mandel et al.



## Bibliographie

- [Ahuja94] R.C.Ahuja, P-L.Caruso, D.Mobius, Counterion specific interactions in DODA monolayers at the monolayer/subphase interface, *Thin Solid Film*, 1994, 242, 195.
- [Andelman93] D. Andelman, J.F. Joanny, Polymer adsorption on surfactant monolayer and heterogeneous solid surface, 2000, *J. Phys. II France* 3, 121.
- [Andelman00] D. Andelman, J.F. Joanny, Polyelectrolyte adsorption, C.R.A.S., 2000, série IV, 1153.
- [Ariel01] G.Ariel and David Andelman, Polyelectrolyte Persistence Length : Attractive Effect of Counterion Correlations and Fluctuations, 2001, cond-mat/0112337.
- [Arwin98] H. Arwin, 'Physical Chemistry of Biological interface', Ch17 : Ellipsometry, ed. by Adam Baszkin - Willem Norde, 1998
- [Aubouy96] M. Aubouy, O. Guiselin, E. Raphael, Scaling of Polymer Interfaces : Flat Layers, *Macromol.*, 1996, 29, 7261.
- [Barentin99] thèse C. Barentin, Université de Strasbourg I, Monocouches de polymères à l'interface eau-air, 1999.
- [Barnett81] K.G. Barnett, T. Cosgrove, T.L. Crowlet, Th.F. Tadros, B. Vincent, *Faraday Symposia*, 1981, 16, 101.
- [Barrat93] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, Persistence Length of Polyelectrolyte Chains, *Europhys. Lett.*, 1993, 24, 5, 333.
- [Barrat96] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, Theory of Polyelectrolyte solutions, *Ad. In Chem. Phys. Vol XCIV*, ed. I. Prigogine, S. A. Rice, 1996.
- [Blaakmeer90] J. Blaakmeer, M.R. Böhmer, M.A. Cohen Stuart, and G.J. Fleer, Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Highly Charged Surfaces. Poly(acrylic acid) on Polystyrene Latex with Strong Cationic Groups, *Macromol.*, 1990, 23, 8, 2301.
- [Blaudez93] thèse Université Bordeaux I, Spectroscopie différentielle infrarouge de la polarisation de films monomoléculaires déposés sur substrats solides et à l'interface air/eau, 1993.
- [Blaudez96] D. Blaudez, J.-M. Turllet, J. Dufourcq, D. Bard, T. Buffeteau, B. Desbat, Investigation at the Air/Water interface using polarisation modulation IR spectroscopy, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1996, 92, 4, 525.
- [Bock98] E.J. Bock, J.A. Mann, On Ripple Dynamics, II. A Corrected Dispersion Relation for Surface Waves in presence of Surface Elasticity, *J. Colloid. Interface Sci.* 1998, 129, 2, 501.
- [Böhmer90] M.R. Böhmer, O.A. Evers, and J.M.H.M. Scheutjens Weak, Polyelectrolytes between Two Surfaces : Adsorption and Stabilization, *Macromol.*, 1990, 23, 8, 2288.



- [BonnetAvalos96] J. Bonnet Avalos, J.-F. Joanny, A. Johner, A.N. Semenov, Equilibrium interaction between adsorbed polymer layers, *Europhys. Lett.*, 1996, 35, 2, 97.
- [Borisov94] O.V. Borisov, E.B. Zhulina, T.M. Birshtein, Polyelectrolyte molecule conformation near a charged surface, *J. Phys II France* 4, 1994, 913.
- [Borukhov95] I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, Polyelectrolyte Solutions between Charged Surfaces, *Europhys. Lett.*, 1995, 32, 6, 499.
- [Borukhov98] I. Borukhov, D. Andelman, H. Orland, Scaling Laws of Polyelectrolyte Adsorption, *Macromol.*, 1998, 31, 1665.
- [Brandrup99] J. Brandrup, E.H.Immergut, E.A.Grulke, A.Abe, D.R.Bloch, *Polymer Handbook*, 4<sup>th</sup> edition, New York Chichester Weinheim, 1999
- [Buffeteau99] T. Buffeteau, D. Blaudez, E. Péré, B. Desbat, Optical Constant, Determination in the Infrared of Uniaxially Oriented Monolayers from Transmittance and Reflectance Measurements, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 5020.
- [Castelnovo00] M. Castelnovo, J.-F. Joanny, Formation of Polyelectrolyte Multilayers, *Langmuir*, 2000, 16, 7524.
- [Châtellier96] X. Châtellier, J.-F. Joanny, Adsorption of Polyelectrolyte Solution on Surfaces : A Debye-Hückel Theory, 1996, *J. Phys. II France* 6, 1669.
- [CohenStuart97] C. Cohen-Stuart, C.W. Hoogendam A. Keizer, *J. Condens. Matter*, Kinetics of polyelectrolyte adsorption, 1997, 9, 7767.
- [Daoud75] M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannick, G. Sarma, H. Benoit, R. Duplessix, C. Picot, P.G De Gennes, *Macromolecules*, 1975, 8, 804.
- [Decher97] G. Decher, *Science*, 1997, 227, 1232.
- [Decher98] G. Decher, M. Eckerle, J. Schmitt, and B. Struth, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 1998, 3, 32.
- [DeGennes69] P.G. de Gennes, Some conformation problems for long macromolecules, *Rep. Prog. Phys.*, 1969, 32, 187.
- [DeGennes73] P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in Polymers Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1973.
- [DeGennes76] P.-G. De Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, Remarks on Polyelectrolyte Conformation, *Journal de Physique* , 1976, 37, 1461.
- [DeGennes81] P.-G. De Gennes, Polymer Solutions near an Interface. 1. Adsorption and Depletion Layers, *Macromol.*, 1981, 14, 1637.
- [DeGennes82] P.-G. De Gennes, Polymer at Interface. 2. Interaction between Two Plates Carrying Adsorbed Polymer Layer, *Macromol.*, 1982, 15, 492.

[DeGennes88] P.-G. De Gennes, Studies in Polymer Science, Molecular Conformation and Dynamics of Macromolecules in Condensed Systems, 1988, 2, 315, M. Nagasawa Ed (Elsevier Sci Publishers).

[DenEngelsen71] D. Den Engelsen, J. Opt. Am, 1971, 61, 1460.

[DenEngelsen74] D. Den Engelsen, B. De Kroning, J.Chem. Sic., Faraday Trans.1, 1974, 70, 1603.

[DesCloiseaux75] J. Des Cloiseaux, Journal of Physique, 1975, 36, 281.

[DesCloiseaux90] J. Des Cloiseaux and J. Janick. Polymers in solution : their Modelling and Structure, Oxford, Sciences Publishers, 1990.

[Dobrynin95] A. Dobrynin, R.H. Colby, M. Rubinstein, Scaling Theory of Polyelectrolyte Solutions, Macromol., 1995, 28, 1859.

[Dobrynin96] A.V.Dobrynin, M.Rubinstein, S.P.Obukhov, Cascade of transitions of polyelectrolytes in poor solvents, Macromol., 1996, 29, 2974.

[Dobrynin99] A.V.Dobrynin, M.Rubinstein, Hydrophobic Polyelectrolytes, Macromol., 1999, 32, 915.

[Dobrynin00] A.V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface, Phys. Rev. Lett., 2000, 84, 14, 3101.

[Dobrynin01] A.V. Dobrynin, A. Deshkovski, M. Rubinstein, Adsorption of Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces, Macromol, 2001, 34, 3421-3436

[Dobrynin01] A.V. Dobrynin, Effect of solvent on Polyelectrolytes adsorption at an Oppositely Charged Surface, Journal of Chemical Physics, 2001, 114, 18, 8145.

[Dobrynin02] A.V.Dobrynin, M.Rubinstein, Adsorption of Hydrophobic Polyelectrolytes at Oppositely Charged Surfaces, 2002, Macromol, 35, 7, 2754.

[Dobrynin03] A.V.Dobrynin, M.Rubinstein, Effect of Short-range Interactions on Polyelectrolyte Adsorption at Charged Surfaces, J. Phys. Chem B., 2003, 107, 32, 8260.

[Drude1889] P. Drude, Ann. Phys., 1889, 36, 532, 865.

[Edwards65] S.F. Edwards, The statistical mechanics of polymers with excluded volume, Proc. Phys. Soc, 1965, 85, 613-624

[Edwards67] S.F. Edwards, The statistical mechanics of polymerized material, Proc. Phys. Soc, 1967, 92, 9.

[Engelking99] J. Engelking, D. Ulbrich, W.H. Meyer, K. Schenk-Meuser, H. Duschner, H. Menzel, Complexes of an anionic poly(p-phenylene) polyelectrolyte and dioctadecyl-

ammonium bromide at air-water interface ; Materials Science and Engineering C 8-9, 1999, 29.

[Engelking00] J. Engelking, D. Ulbrich, and H. Menzel, Piezochromic Effect and Orientation Order in Monlayers and LB Multilayers of Poly(p-phenylenesulfonate), *Macromol.*, 2000, 33, 9026.

[Engelking01] J. Engelking, H. Menzel, Adsorption of anionic polyelectrolytes to dioctadecylammonium bromide monolayers, *European Physical Journal, J. E* 5, 2001, 87.

[Essafy96] Thèse, W. Essafi, Université Paris 6, Structure des polyélectrolytes fortement chargés, 1996.

[Evers86] O.A. Evers, G.J. Fleer, J.M.H.M. Scheutjens, Adsorption of Weak Polyelectrolytes from Aqueous Solution, *J. Colloid Interface Sci.*, 1986, 111, 2, 446.

[Fleer96] G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart, J.M.H.M. Scheutjens, T. Cosgrove, B. Vincent, *Polymers at interface*, éd. Chapman & Hall, 1993.

[Flory53] P.J. Flory, *Principles of Polymers*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, 520.

[Fuoss51] R.M. Fuoss, A. Katchalsky, S. Lifson, *Proc. Natl. Acad. Sci, USA*, 1951, 37, 579.

[Gaines66] G.L. Gaines, 'insoluble monolayers at liquid-gas interface', Interscience Publishers, J. Wiley and sons Inc, 1966.

[Hénon98] S. Hénon, J. Meunier, 'Modern Characterization Methods of surfactant systems' vol 83, part II ch4 : Brewster Angle Microscopy and Ellipsometry, ed. Bernard P. Binks.

[Ishirumo80] Y. Ishirumo, K. Ueberreiter, The surface tension of poly(acrylic acid) in aqueous solution, *Colloid & polymer Sci.*, 1980, 258, 928.

[Israel94] R. Israel, F.A.M. Leermakers, G. Fleer, *Macromol.*, 1994, 27,3087

[Isarelachvili92] J. Isarelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, second Ed., Academic Press, 1992.

[Gronbech-Jensen97] N. Gronbech-Jensen, R.J. Mashl, R.F. Bruinsma, W.M. Gelbart, Counterion-Induced Attraction between Rigid Polyelectrolytes, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 78, 12, 2477.

[Guyon91] E. Guyon, J.-P. Hulin, L. Petit, *Hydrodynamique physique*, 1991, CNRS édition.

[Joanny99] J.-F. Joanny, Polyelectrolyte adsorption and charge reversal, *Eur. Phys. J. B*, 1999, 9, 117.

[Joanny00] J.-F. Joanny, M. Castelnovo, R. Netz, Adsorption of Charged polymers, *J. Phys.: Condens. Matter* 12, 2000, A1-A7 PII: S0953-8984(00)07655-4

- [Katchalsky54] A.Katchalsky N.Sahvit, H.Eisenberg, Dissociation of weak Polymeric Acids and bases, Journal of Polymer Science, 1954, 13, 69.
- [Kawaguchi69] Y. Kawaguchi and M. Nagasawa, Potentiometric Titration of Stereoregular Poly(acrylic acids), Journal of Physical Chemistry, 1969, 73, 12, 4383.
- [Kokholov82] A.R. Kokholov, K. Katchaturian, Polymer, 1982, 23, 1742
- [Klein98] J. Klein, G. Rossi, Analysis of Experimental Implications of the Scaling Theory of Polymer Adsorption, Macromol., 1998, 31, 1979.
- [Kuhn34] W. Kuhn, Kolloid Z, 1934, 68,2.
- [Kunitake92] T. Kunitake Angew. Chem, 1992, 104, 692.
- [Ladam00] G.Ladam, P.Schaad, J.C.Voegel, P.Schaaf, G.Decher, F.Cuisinier, In Situ Determination of the Structural Properties of Initially Deposited Polyelectrolyte Multilayers, Langmuir, 2000, 16, 3, 1249.
- [Langevin92] Light Scattering by Liquid Surfaces and Complementary Techniques, ed. by D. Langevin, Hardcover, 1992.
- [Landau89] L. Landau, E. Lifchitz, Physique théorique, Tome 6, Mécanique des fluides, Mir 1989.
- [Linse96] P. Linse, Adsorption of Weakly Charged Polyelectrolyte at Oppositely Charged Surfaces, Macromol., 1996, 29, 1, 326.
- [LeCalvez00] thèse E. Le Calvez, Université Bordeaux I, Développement et application de la spectroscopie IR à l'étude des systèmes biochimiques modèles, 2000.
- [LeCalvez01] E. Le Calvez, D. Blaudez, T. Buffeteau, B. Desbat, Effect of cations on the Dissociation of Arachidic Acid Monolayers on Water Studied by Polarization-Modulated Infrared Reflection-Adsorption Spectroscopy, Langmuir, 2001, 17, 3, 670.
- [Leyte67] J.C. Leyte, L.H. Zuiderweg, H.J. Vledder, An i.r. investigation of polyion-counterion interactions, Spectrochimica Acta, part A : Molecular spectroscopy, ed. H.W. Thompson, M.K. Wilson, Pergamon Press, 1967, 23A, 4, 1397.
- [Lheveder98] C. Lheveder, S. Hénon, R. Mercier, G. Tissot, P. Fournet, J. Meunier, A new Brewster Angle Microscopie, Rev. Sci. Instr., 1198, 69, 1446.
- [Lheveder98] C. Lheveder, J. Meunier, S. Hénon, Physical Chemistry of biological Interfaces, ch16, Brewster Angle Microscopy, ed. by Adam Baszkin - Willem Norde, 1998
- [Levin99] Y. Levin, J.J. Arenzon, J.F. Stilck, The Nature of Attraction between Like-Charged Rods, Phys. Rev. Lett, 1999, 83, 13, 2680.
- [Mandel70] M. Mandel, Europ. Polym. J., 1970, 6, 807.

- [Mandel81] M. Mandel, Chemistry and Technology of Water Soluble Polymer, Ch. Aqueous Solutions of Polyelectrolytes p179, Ed. by C.A. Finch, 1981.
- [Manghi00] M. Manghi, M. Aubouy, *Macromol*, 2000, 36, 5721.
- [Manghi01] M. Manghi, M. Aubouy, *Eur. Phys. Journ. E*, 2001, 5, 519.
- [Manghi02] thèse M. Manghi, Université Joseph Fourier-Grenoble I, Contributions théoriques à l'étude des polymères aux interfaces, 2002.
- [Manghi02] M. Manghi, M. Aubouy, Polyelectrolyte adsorption from semi-dilute solutions, *cond-mat/0202045*, fev 2002.
- [Mann92] thèse E. K. Mann, Université Paris 6, Films de PDMS aux Surfaces Aqueuses : Texture et dynamique, 1992.
- [Manning69] G.S.Manning, *J.Chem.Phys.*, 1969, 51, 954.
- [Maier99] B. Maier J.O; Rälder, Conformation and self-Diffusion of a single DNA Molecules Confined to Two Dimension, *Phys. Rev. Lett*, 1999, 82, 9, 1911.
- [Meunier83] J. Meunier, Méthodes optiques d'études des interfaces, Ecole d'été des Houches Colloides et Interface, ed. CNRS, 1983.
- [Muthukumar87] M. Muthukumar, Adsorption of a polyelectrolyte chain to a charged surface, *J. Chem. Phys.* 1987, 86, 12, 7230.
- [Netz99] R.R. Netz, J.-F.Joanny, Adsorption of semi-flexible Polyelectrolytes on Charged Planar Surfaces: charge Compensation, Charge Reversal, and Multilayer Formation, *Macromol.*, 1999, 32, 26, 9013.
- [Netz99] R.R. Netz, J.-F.Joanny, Complexation between a Semiflexible Polyelectrolyte and an Oppositely Charged Sphere, *Macromol.*, 1999, 32, 26, 9026.
- [Netz03] R.R. Netz, D. Andelman, Neutral and Charged Polymers at Interface, 2003, *Physics Reports*, 380,1 // *cond-mat/0203364*.
- [Nguyen00] T.T. Nguyen, A.Y. Grosberg, B.I. Shklovskii, Macroions in Salty Water with Multivalent Ions : Giant Inversion of Charge, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85, 7, 1568.
- [Nguyen00] T.T. Nguyen, A.Y. Grosberg, B.I. Shklovskii, Screening of a charged particle by multivalent counterions in salty water : Strong charge inversion, *J. Chem Phys.*, 2000, 113, 7, 1110.
- [Ober97] C.K. Ober, G. Wegner, *adv . Meter*, 1997,9,17.
- [Obuko88] T.Obuko, *J. Colloid Interface Sci*, 1988, 125, 386.
- [Oosawa71] F. Oosawa, *Polyelectrolytes*, 1971, M. Dekker, New York

- [Odjik77] T. Odjik, Polyelectrolytes near the Rod Limit, *J. Poly. Sci.*, 1977, 15, 477.
- [Odjik78] T. Odjik T. Houwaart A.C. *Journ. polym. Sci. Phys. Ed* 1978, 16, 627.
- [Odjik83] T. Odjik, On the statistics and Dynamics of Confined or Entangled Stiff Polymers, 1983, *Macromol.*, 16, 8, 1340.
- [Perel99] V.I. Perel, B.I. Shklovskii, Screening of a macroion by multivalent ions : a new boundary condition for the Poisson-Boltzmann equation and charge inversion, *cond-mat/9902016*, May 1999.
- [Raphael90] E. Raphael, J.-F. Joanny, *Europhys Lett.*, 1990, 13, 623.
- [Raviv02] U. Raviv, J. Klein, T.A. Witten, The polymer mat : Arrested rebound of a compressed polymer layer, \$.
- [Rubinstein94] M. Rubinstein, R.H. Colby, A. Dobrynin, Dynamics of Semidilute Polyelectrolyte Solutions, *Phys. Rev. Lett*, 1994, 73, 20, 2776.
- [Ruths00] J. Ruths, F. Essler, G. Decher, H. Riegler, Polyelectrolytes I : Polyanion/Polycation Multilayers at the Air/Monolayer/Water Interface as Elements for Quantitative Polymer Adsorption Studies and Preparation of Hetero-superlattices on Solid Surfaces, *Langmuir* 2000, 16, 23, 8871.
- [Saint-Jalmes97] Thèse A. Saint-Jalmes, Paris VI, Monocouches de phospholipides à l'interface Air-Formamide : structure et propriétés mécaniques, 1997.
- [Scheutjens79] J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, Statistical Theory of the Adsorption of Interactiong Chain Molecules.1. Partition Function, Segment Density Distribution, and Adsorption Isotherms, *J. Phys. Chem.*, 1979, 83, 12, 1619.
- [Scheutjens80] J.M.H.M. Scheutjens, G.J. Fleer, Statistical Theory ofthe Adsorption of Interacting Chain Molecules. 2. Train, Loop, and Tail Size Distribution, *J. Phys. Chem.*, 1980, 178
- [Schnitter00] M. Schnitter, J. Engelking, A. Heise, Robert D. Miller, H. Menzel Adsorption of linear and star-sharp poly(acrylc acid) to model formed by amphiphiles at air/water interface, *Macromol. Chem. Phys.* 2000, 201, 1504.
- [Schiessel99] H. Schiessel, Counterion Condensation on Flexible Polyelectrolytes : Dependance on Ionic Strenth and Chain Concentration, *Macromol.*, 1999, 32, 17, 5673.
- [Sens00] P. Sens, J.-F. Joanny, Counterion Release and Electrostatic Adsorption, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 84, 21, 4862.
- [Semenov95] A.N. Semenov, J.F.Joanny, Kinetics of Adsorption of Linear Homopolymers onto Flat Surfaces : Rouse Dynamics, *J.Phys. II*, 1995, 5, 859.
- [Shubin97] V. Shubin, P. Linse, Self-Consistent-Field Modelong of Polyelectrolyte Adsorption on Charge-Regulationg Durfaces, *Macromol.*, 1997, 30, 19, 5944.

- [Shklovskii99] B.I. Shklovskii, Wigner Crystal Model of Counterion Induced Bundle Formation of Rodlike Polyelectrolytes, *Phys. Rev. Lett.* 1999, 82, 16, 3268.
- [Smenov95] A.N. Semenov, J.F. Joanny, Kinetics of Adsorption of Linear Homopolymers onto Flat Surfaces : Rouse Dynamics, 1995, *J. Phys. II France* 5, 859.
- [Smenov96] A.N. Semenov, J. Bonet-Avalos, A. Johner, J.F. Joanny, Adsorption of polymer onto a Flat Surface, *Macromol.*, 1996, 29, 2179.
- [Skolnick77] J. Skolnick, M. Fixman, Electrostatic Persistence Length of a Wormlike Polyelectrolyte, *Macromol.*, 1977, 10, 5, 944.
- [Stee92] H.G.M.V. de Steeg, M.A. Cohen-Stuart, A. de Keizer, B.H. Bijsterbosch Polyelectrolyte Adsorption : a subtle Balance of Forces, *Langmuir*, 1992, 8, 10, 2538.
- [Sukhisvili98] S.A. Sukhisvili, S. Granick, Polyelectrolyte adsorption onto an initially bare solid surface of opposite electrical charge, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 16, 6861.
- [Sukhisvili98] S.A. Sukhisvili, S. Granick, Kinetic regime exchange between the adsorbed state and the free solution, *J. Chem. Phys.*, 1998, 109, 16, 6869.
- [Sukhisvili99] S.A. Sukhisvili, A. Dhinojwala, S. Granick, Adsorption of human serum albumin : Dependence on molecular architecture of the oppositely charged surface, *J. Chem. Phys.*, 1999, 110, 20, 10153.
- [Sukhisvili99] S.A. Sukhisvili, A. Dhinojwala, S. Granick, How Polyelectrolyte adsorption depends on History : A combined Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Attenuated Total Reflection and Surface Force Study, *Langmuir*, 1999, 15, 24, 8475.
- [Théodoly99] O. Théodoly, Université Paris 6, Polyélectrolytes aux interfaces : adsorption et confinement, 1999.
- [Vagharchakian03] L. Vagharchakian, S. Hénon, Adsorption of Poly(acrylic acid) at an Oppositely Charged Langmuir Film : Surface-Tension, Ellipsometry, and Elasticity Measurements, *Langmuir* 2003, 19, 7989.
- [VanDerSchee84] H. Van der Schee, J. Lyklema, *J. Phys Chem*, 1984, 6661.
- [Varoqui93] J. Varoqui, Structure of weakly charged polyelectrolytes at solid-liquid interface, *Phys. II France* 3, 1993, 1097.
- [Vermeer97] A.W.P. Vermeer F.A.M. Leekmakers L.K. Koopal, Adsorption of Weakly Charged Polyelectrolytes on Surfaces with a Variable Charge. Self-Consistent-Field Calculation, *Macromol.*, 1997, 13, 16, 4413.
- [Wiegel] F.W ; Wiegel, Adsorption of a macromolecule to a charged surface, *J. Phys A*, 1977, 10, 2, 299.
- [Williams99] C.E. Williams, Highly charged polyelectrolytes, Les Houches, sept. 1999.

[Yamakov99] V. Yamakov, A. Michelev, O. Borisov, B. Dünweg, Adsorption of a polyelectrolyte chain on a charged surface: a Monte Carlo simulation of scaling behaviour, J. Phys. Cond Matt II, 1999, 11, 9907.



## Adsorption de polyélectrolytes par une surface liquide chargée

### Résumé :

L'étude porte sur l'adsorption de polyélectrolytes faibles par une surface liquide (film de Langmuir) de charge opposée. Nous avons quantifié l'adsorption des polyélectrolytes et étudié les propriétés de la couche adsorbée en fonction de  $f$  le taux charge des polyélectrolytes et de  $\sigma$  le nombre de charges portées par la surface par unité de surface.

Différents régimes d'adsorption ont été mis en évidence (ellipsométrie, spectrométrie IR). Aux faibles densités surfaciques  $\sigma < \sigma_{ion}$ , les polyélectrolytes s'adsorbent pour neutraliser la surface :  $\Gamma \approx \sigma/f$  (monomères adsorbés par unité de surface). Aux densités plus élevées  $\sigma > \sigma_{ion}$ , il est moins coûteux de continuer à neutraliser l'interface avec des contre-ions :  $\Gamma \sim \sigma_{ion}/f$  où  $\sigma_{ion} \propto f^{0.35}$ . Les propriétés du film à l'interface sont fortement liées à la quantité de polyélectrolytes adsorbés.  $\Gamma$  est considérable pour des polyélectrolytes faiblement chargés ( $f \sim 0.12$ ), et les propriétés du film mixte (amphiphile+polyélectrolytes) sont alors dominées par les polymères. La pression de surface des polymères est alors de la forme :  $\pi \propto \sigma^2$ . Un changement d'élasticité et de surcompensation ( $\Delta\sigma = f\Gamma - \sigma$ ) a été observé. Il correspond, d'après les prédictions théoriques, à un passage du film de polymères à plat à une conformation 3D. Aux taux de charge  $f$  élevés, les propriétés du film deviennent gouvernées par les amphiphiles.

### Mots-Clés :

Adsorption, Polyélectrolyte faible, Surface chargée, Film de Langmuir, Poly(acide acrylique), Ellipsométrie, Elasticité, Spectrométrie Infrarouge.

---

## Adsorption of polyelectrolytes at a soft charged surface

### Abstract :

We have studied the adsorption of weak polyelectrolytes by a soft surface (Langmuir film) of opposite charge, as a function of the surface charge density  $\sigma$  and of the polymers charge fraction  $f$ . Different regimes have been evidenced (ellipsometry, IR spectroscopy). For small values of  $\sigma$ , the adsorbed polyelectrolytes neutralize the surface :  $\Gamma \approx \sigma/f$  (number of adsorbed monomers per unit surface). For high values of  $\sigma$ , it costs less to continue the surface neutralization with counter-ions :  $\Gamma \sim \sigma_{ion}/f$  with  $\sigma_{ion} \propto f^{0.35}$ . For weak  $f$  ( $\sim 0.12$ ),  $\Gamma$  is significant and the mixed film properties (amphiphile+polyelectrolytes) are dominated by polymers. The surface pressure due to the polymers follows :  $\pi \propto \sigma^2$ . A regime change was observed in elasticity and overcompensation ( $\Delta\sigma = f\Gamma - \sigma$ ). It corresponds, according to recent theories, to a change in the polymer conformation, from flat to 3D. For higher  $f$ , the film properties are governed by the amphiphiles.

### Keys-words :

Adsorption, Weak Polyelectrolyte, Charged Surface, Langmuir Film, Poly(acrylic acid), Ellipsometry, Elasticity, Infrared Spectrometry.