



**HAL**  
open science

# Formation de nano-objets métalliques par radiolyse d'ions en présence d'auto-assemblages de polyélectrolytes

Louis Bondaz

► **To cite this version:**

Louis Bondaz. Formation de nano-objets métalliques par radiolyse d'ions en présence d'auto-assemblages de polyélectrolytes. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2018. Français. NNT : 2018SORUS403 . tel-02922315

**HAL Id: tel-02922315**

**<https://theses.hal.science/tel-02922315v1>**

Submitted on 26 Aug 2020

**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.



Sorbonne Université

ED 397

*INSP / Equipe Physico-Chimie et Dynamique des Surfaces*

**Formation de nano-objets métalliques par radiolyse d'ions  
en présence d'auto-assemblages de polyélectrolytes**

Par Louis Bondaz

Thèse de doctorat de Physico-Chimie des Matériaux

Dirigée par Michel Goldmann, Philippe Fontaine et François Muller

Présentée et soutenue publiquement le 9 Novembre 2017

Devant un jury composé de :

M Michele Sferrazza, Professeur, Rapporteur

Mme Sophie Le Caer, Directrice de recherche, Rapporteur

Mme Sophie Cantin-Rivière, Professeur

M Patrick Perrin, Professeur

M Michel Goldmann, Professeur, Directeur de thèse

M Damien Alloyeau, chercheur

M François Muller, Enseignant chercheur, Co-encadrant de thèse

M Philippe Fontaine, Chercheur, Invité, Co-encadrant de thèse



nanoparticules par modulation du flux de rayonnement incident. Elle est de plus non spécifique à l'or et permet la réduction d'autres éléments comme le palladium [31] ou l'argent [32] par exemple. L'un des avantages clés de la radiolyse est qu'il est possible de réduire facilement l'or dans des moules organiques confinés, par exemple des phases lamellaire [33], qui seraient difficilement accessibles par la méthode chimique.

C'est dans le but d'utiliser des moules organiques en combinaison avec la radiolyse afin de synthétiser des nanoparticules de morphologie contrôlée que ce travail de thèse a été réalisé. Il s'inscrit dans la continuation de la thèse de Zineb Guennouni à l'Institut des NanoSciences de Paris (INSP) [34] lors de laquelle la synthèse de nanoparticules d'argent par radiolyse de surface [32, 35, 36] dans un film de surface d'un copolymère à bloc amphiphile chargé négativement a été étudié. Lors de cette thèse nous avons utilisé un nouveau copolymère à bloc amphiphile : le polystyrène-poly(2-diméthylaminoéthyl méthacrylate (*PS – PDMAEMA*), dont le bloc hydrophile *PDMAEMA* possède une affinité avec les nanoparticules d'or [37-39]. Il présente la spécificité de porter une charge positive à *pH* acide qui sera utilisée pour condenser les ions  $AuCl_4^-$  dans les auto-assemblages avant la radiolyse. Le copolymère *PS – PDMAEMA* peut quant à lui former une grande variété d'auto-assemblages qui furent étudiés lors des thèses successives d'Angelina Roudot [40], de Lucie Besnard [41] et de Marine Protat [42] au laboratoire de Sciences et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM).

Les tailles des différents blocs du copolymère *PS – PDMAEMA* ont été choisies de façon à pouvoir les utiliser à la fois sous forme d'un film de surface (monocouche) déposé à l'interface air-eau et sous la forme de micelles gelées dans le volume. Les variations de la taille des blocs *PS* et *PDMAEMA* synthétisés devraient ainsi permettre de contrôler les propriétés d'auto-assemblage et donc la morphologie des nanoparticules d'or formées. Pour finir la radiolyse a été effectuée au moyen d'un rayonnement  $X$  produit par un synchrotron ce qui permet d'obtenir une irradiation contrôlée et de caractériser in situ les structures formées tout au long de la radiolyse en contrepartie d'une réduction plus lente qu'avec un rayonnement  $\gamma$ .

Ce manuscrit présente l'étude des films de surface et des micelles gelées en présence et en absence d'or, puis au cours de la radiolyse de l'or et suit le plan suivant :

**Chapitre 1 :** Lors de ce chapitre nous présentons la technique de synthèse utilisé pour former les copolymères amphiphiles à bloc *PS – PDMAEMA* ainsi que leur caractérisation (composition et taille des différents blocs).

**Chapitre 2 :** Ce chapitre présente les principes physico-chimiques communs à l'ensemble des chapitres suivants à savoir : les polyélectrolytes, dont le *PDMAEMA* est un exemple, la réduction de l'or par radiolyse et la diffusion de rayonnement.

**Chapitre 3 :** Dans ce chapitre nous présenterons les résultats obtenus lors de l'étude des monocouches de *PS – PDMAEMA*. Nous avons déterminé la structure de la monocouche et la conformation des blocs *PDMAEMA* en fonction du taux de protonation et de la présence d'ions  $AuCl_4^-$  dans la sous-phase en utilisant les isothermes de Langmuir, la microscopie à angle de Brewster et la réflectivité de neutrons. Ces techniques seront présentées au début de ce chapitre.

**Chapitre 4 :** Le 4<sup>ème</sup> chapitre présentera les résultats des expériences de radiolyse de surface effectuées sur la ligne SIRIUS du synchrotron SOLEIL et la détermination des morphologies des nanoparticules d'or formées grâce aux techniques de fluorescence *X* de diffraction en incidence rasante et de microscopie à force atomique qui seront présentées au début de ce chapitre.

**Chapitre 5 :** Enfin nous présenterons la formation des micelles gelées, de couronne *PDMAEMA* protonnée, et leur étude en fonction de la concentration en  $AuCl_4^-$  en solution au moyen des techniques de diffusion aux petits angles de neutrons et de rayons *X* qui seront présentées au début du chapitre.

# Table des Matières

<b>Avant-propos .....</b>	<b>2</b>
<b>Table des Matières .....</b>	<b>5</b>
<b>Abbreviations .....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles .....</b>	<b>10</b>
I. Introduction .....	12
II. Principe de la synthèse.....	12
1. Polymérisation radicalaire .....	12
2. Polymérisation radicalaire contrôlée.....	13
3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).....	15
4. ATRP - Echange d'halogène.....	16
III. Synthèse du copolymère PS-b-PDMAEMA .....	18
1. Principe de la synthèse .....	18
2. Caractérisations des copolymères <b>PS – PDMAEMA</b> synthétisés .....	19
3. Caractérisations du copolymère <b>PSd – PDMAEMA</b> synthétisé.....	23
4. Bilan des synthèses .....	27
IV. Méthodes expérimentales .....	29
1. Protocole de synthèse .....	29
2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	33
<b>Chapitre 2 : Principes physico-chimiques transversaux.....</b>	<b>38</b>
I. Introduction .....	40
II. Les polyélectrolytes.....	40
1. Qu'est-ce qu'un polyélectrolyte ? .....	40
2. Le <b>PDMAEMA</b> .....	40
3. Grandeurs relatives aux polyélectrolytes.....	42
4. Conformations des polyélectrolytes hydrophiles.....	44
5. Applications aux copolymères synthétisés.....	45
III. Réduction de l'or par radiolyse .....	47
1. La radiolyse de l'eau .....	47

2.	<i>Alcools et radicaux HO •</i> .....	48
3.	<i>Réduction d'AuIIICl4 – dans l'eau</i> .....	48
4.	<i>Dose absorbée</i> .....	50
IV.	<i>Diffusion</i> .....	52
1.	<i>Diffusion par un objet</i> .....	52
2.	<i>Diffraction par un cristal</i> .....	53
3.	<i>Réseau réciproque</i> .....	54
4.	<i>Diffraction par une poudre cristalline</i> .....	55
5.	<i>Facteur de forme</i> .....	56
<b>Chapitre 3 : Etude de la monocouche de PS – PDMAEMA à l'interface air/eau</b> .....		<b>60</b>
I.	<i>Introduction</i> .....	63
II.	<i>Etude des films de Langmuir</i> .....	64
1.	<i>Isotherme <math>\Pi - A</math></i> .....	64
2.	<i>Réflectivité de Neutrons</i> .....	68
III.	<i>Etude des monocouches de copolymère PS – PDMAEMA</i> .....	77
1.	<i>Monocouche de copolymère PS – PDMAEMA sur sous-phase acide</i> .....	77
2.	<i>Monocouche de copolymère PS – PDMAEMA sur sous-phase basique</i> .....	108
3.	<i>Influence de la taille du copolymère</i> .....	120
4.	<i>Paramètres mineurs</i> .....	125
IV.	<i>Monocouches de copolymère PS – PDMAEMA et AuCl4 –</i> .....	129
1.	<i>Cas de la sous-phase basique</i> .....	129
2.	<i>Isothermes de Langmuir</i> .....	130
3.	<i>Microscopie à angle de Brewster</i> .....	133
4.	<i>Réflectivité de neutrons</i> .....	135
5.	<i>Bilan du comportement des monocouches de PS – PDMAEMA sur sous-phase acide en présence d'ions AuCl4 –</i> .....	151
<b>Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de PS – PDMAEMA par radiolyse de surface</b> .....		<b>156</b>
I.	<i>Introduction</i> .....	158
II.	<i>La radiolyse de surface</i> .....	158

1.	<i>Onde évanescente</i> .....	159
2.	<i>Mesures effectuées sur la ligne SIRIUS</i> .....	160
3.	<i>Transfert et microscopie à force atomique</i> .....	163
III.	<b>Radiolyse de surface de monocouches <i>PS – PDMAEMA</i> en présence d'ions <i>AuCl<sub>4</sub></i> –</b> <b>165</b>	
1.	<i>L'expérience SIRIUS</i> .....	165
2.	<i>Radiolyse de la monocouche de <b>PS30d – PDMAEMA100</b></i> .....	166
3.	<i>Reproductibilité des radiolyses de surface des monocouches de <b>PS – PDMAEMA</b></i> .....	175
4.	<i>Bilan des monocouches <b>PS – PDMAEMA</b> sur sous-phase acide contenant des ions <i>AuCl<sub>4</sub></i> –</i> .....	181
5.	<i>Effet de l'acide fort utilisé</i> .....	182
IV.	<b>Conclusion</b> .....	184
	<b>Chapitre 5 : Micelles gelées de <i>PS – PDMAEMA</i> et radiolyse.....</b>	<b>186</b>
I.	<b>Introduction</b> .....	189
II.	<b>Etude des micelles gelées</b> .....	190
1.	<i>Formation des micelles gelées</i> .....	190
2.	<i>Diffusion aux petits angles</i> .....	193
3.	<i>Intensité diffusée par des micelles de copolymère</i> .....	196
4.	<i>Conformation de micelles de copolymères similaires à <b>PS – PDMAEMA</b></i> .....	203
III.	<b>Etude des micelles gelées de <i>PS – PDMAEMA</i></b> .....	206
1.	<i>Solutions mères utilisées</i> .....	206
2.	<i>Conformation des micelles gelées de <b>PS – PDMAEMA</b> en <b>pH</b> acide.</i> .....	207
3.	<i>Effet de la concentration en <i>AuCl<sub>4</sub></i> –</i> .....	211
4.	<i>Bilan sur la conformation des micelles gelées de <b>PS – PDMAEMA</b> avec et sans or</i> .....	215
IV.	<b>Comparaison avec les monocouches de <i>PS – PDMAEMA</i></b> .....	217
V.	<b>Radiolyse des micelles gelées</b> .....	219
1.	<i>Diffusion des rayons X aux petits angles sans radiolyse</i> .....	219
2.	<i>Interaction entre chaînes <b>PDMAEMA</b> et ions <i>AuCl<sub>4</sub></i> –</i> .....	222
3.	<i>Expériences de radiolyse de la solution micellaire de <b>PS – PDMAEMA</b> à différentes concentrations en <i>AuCl<sub>4</sub></i> –</i> .....	225
	<b>Conclusions</b> .....	<b>239</b>
	<b>Perspectives</b> .....	<b>242</b>

---

<b>Liste des produits utilisés .....</b>	<b>244</b>
<b>Table des figures .....</b>	<b>245</b>
<b>Table des tableaux.....</b>	<b>249</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>250</b>

# Abbreviations

## Techniques :

**ATRP** : *Atom Transfer Radical Polymerisation* – Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome

**AFM** : *Atomic Force Microscopy* – Microscopie à Force Atomique

**BAM** : *Brewster Angle Microscopy* – Microscopie à l'Angle de Brewster

**SEC** : *Size-Exclusion Chromatography* – Chromatographie d'exclusion stérique

**SAXS** : *Small Angle X-ray Scattering* – Diffusion de rayons X aux petits angles

**SANS** : *Small Angle Neutron Scattering* – Diffusion de neutrons aux petits angles

## Produits :

**DMAEMA** : 2-(Diméthylamino)éthyl méthacrylate

**PDMAEMA** : poly(2-(Diméthylamino)éthyl méthacrylate)

**PS** : polystyrène

**PMDETA** : N,N,N',N'',N''-Pentaméthyl-diéthyl-triamine

**HMTETA** : 1,1,4,7,10,10-Hexaméthyl-triéthyl-tétramine

**PS-PDMAEMA** : copolymère à bloc avec un bloc de polystyrène et un bloc de poly(2-(Diméthylamino)éthyl méthacrylate)

# **Chapitre 1 : Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles**

# Chapitre 1 : Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles

I. Introduction.....	12
II. Principe de la synthèse .....	12
1. Polymérisation radicalaire.....	12
2. Polymérisation radicalaire contrôlée .....	13
3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) .....	15
4. ATRP - Echange d'halogène.....	16
III. Synthèse du copolymère PS-b-PDMAEMA .....	18
1. Principe de la synthèse .....	18
2. Caractérisations des copolymères <b>PS – PDMAEMA</b> synthétisés.....	19
2.1. Bloc <b>PS</b> .....	20
2.2. Bloc <b>PDMAEMA</b> .....	21
3. Caractérisations du copolymère <b>PSd – PDMAEMA</b> synthétisé.....	23
3.1. Bloc <b>PSd</b> .....	24
3.2. Bloc <b>PDMAEMA</b> .....	25
4. Bilan des synthèses .....	27
IV. Méthodes expérimentales .....	29
1. Protocole de synthèse .....	29
1.1. Montage.....	29
1.1. Synthèse du bloc PS.....	30
1.2. Synthèse du bloc PDMAEMA.....	32
1.3. Purification du copolymère.....	33
2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	33

## I. Introduction

L'objectif de ce chapitre est de présenter les copolymères amphiphiles *PS – PDMAEMA* synthétisés et leurs caractérisations. Nous commencerons par présenter la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) utilisée pour les synthétiser (II), puis nous détaillerons les caractérisations des copolymères obtenues (III). Enfin, les protocoles de synthèse détaillés et le matériel utilisé seront présentés à la fin de ce chapitre (IV).

## II. Principe de la synthèse

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) permet d'obtenir des structures de polymère de type copolymère à bloc tout en contrôlant la taille des blocs formés. Nous commencerons dans un premier temps par exposer la polymérisation radicalaire dans le cas général, puis nous préciserons dans un second temps ce qu'est l'ATRP, et les techniques qui lui sont associés, notamment l'échange d'halogène.

### 1. Polymérisation radicalaire

En 2012, 45% des polymères synthétiques étaient produits par polymérisation radicalaire comme par exemple le polychlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS) [43]. Ce type de polymérisation est une technique de choix du fait de sa facilité de mise en œuvre, son coût faible (le PS est 50% plus cher à produire par polymérisation anionique par exemple) ainsi que la grande diversité de polymères synthétisables. De plus la polymérisation radicalaire est compatible avec les 4 procédés principaux de polymérisation : en masse, en solution, en émulsion et en suspension.

En tant que polymérisation « en chaîne », la polymérisation radicalaire est une polyaddition résultant de la réaction entre un groupement actif (le radical) porté par la chaîne en croissance et un monomère présentant une insaturation. Elle se décompose en 3 étapes :

#### Amorçage :

L'amorçage commence par la génération de radicaux  $R^\bullet$  à partir d'un amorceur  $A$  (équation (1)). Dans le cas d'une polymérisation radicalaire classique, la croissance de la chaîne de polymère commence par la réaction entre un monomère et l'amorceur radicalaire (équation (2)).



où  $A$  est l'amorceur,  $M$  le monomère,  $k_d$  la constante de vitesse de dissociation de l'amorceur et  $k_a$  la constante de vitesse d'amorçage de la chaîne en croissance. L'étape (1) est lente vis-à-vis de l'étape (2) ( $k_d \ll k_a$ ) et est donc l'étape limitante pour la vitesse de l'étape d'amorçage complète.

### Propagation :

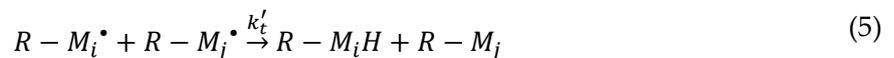
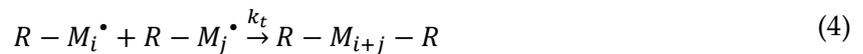
La chaîne porteuse du radical  $R - M_i^\bullet$  s'additionne sur les monomères  $M$  en solution pour faire croître la chaîne de polymère. Cette étape est appelée propagation (équation (3)).



où  $M$  est le monomère et  $k_p$  la constante de vitesse de propagation.

### Terminaison :

Les réactions de terminaison sont des réactions mettant en jeu deux chaînes en croissance portant un radical. Ces chaînes peuvent se combiner (équation (4)) ou se dismuter (équation (5)).



où  $k_T = k_t + k'_t$  est la constante de vitesse de terminaison (respectivement  $k_t$  celle de combinaison et  $k'_t$  celle de dismutation).

La propagation étant rapide vis-à-vis de l'amorçage, chaque fois qu'un radical est formé il engendre l'addition de plusieurs monomères. La longueur de la chaîne formée est uniquement limitée par la réaction de terminaison et/ou le transfert de chaîne (transfert de chaîne active sur le solvant par exemple). Les premiers radicaux formés étant en présence d'un grand nombre de monomères comparé au nombre de chaînes actives, le nombre de réactions de propagation avant de rencontrer une réaction de terminaison est grande. Les radicaux subséquents étant formés dans un milieu moins riche en monomères (une partie ayant été consommée par les radicaux précédents), le nombre de réactions de propagation avant une terminaison est plus faible. Les chaînes grandissent de façon inégale ce qui conduit à une dispersité des chaînes élevée.

## 2. Polymérisation radicalaire contrôlée

Pour répondre aux limitations de la polymérisation radicalaire classique, des techniques de polymérisation dites « contrôlées » furent développées dans les années 90 avec pour objectif

d'obtenir des polymères de taille contrôlée et de dispersité réduite. Parmi ces techniques les trois plus répandues sont :

- Polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxides (Nitroxide-Mediated Radical polymerisation - NMP) [44]
- Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer - RAFT) [45-48]
- Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom-Transfer Radical Polymerisation - ATRP) [49, 50]

Une polymérisation est dite contrôlée s'il est possible d'obtenir une masse molaire définie avec une dispersité ( $\mathcal{D}^1$ ) faible [51]. Pour que les chaînes de polymère formées aient la même taille il faut qu'elles effectuent leur croissance dans le même environnement réactionnel, c'est-à-dire des milieux réactionnels ayant le même ratio des vitesses de réaction de propagation et de terminaison. De plus pour garantir une dispersité faible, les réactions de terminaisons doivent être limitées voire supprimées.

La vitesse de réaction de propagation est  $v_p = k_p[M][RM_i^\bullet]$  et celle de terminaison est  $v_T = k_T[RM_i^\bullet]^2$ , on a donc  $\frac{v_p}{v_T} = \frac{k_p[M]}{k_T[RM_i^\bullet]}$ . En fonction du ratio  $\frac{k_p}{k_t}$  qui vaut entre  $10^{-2}$  et  $10^{-6}$  [51], il faut donc avoir dans le milieu réactionnel de  $10^4$  à  $10^8$  fois plus de monomères en solution que de radicaux pour que la propagation soit au moins 100 fois plus rapide que la terminaison.

Pour que toutes les chaînes polymérisent dans le même environnement réactionnel, une approche serait d'avoir un amorçage très rapide vis-à-vis de la propagation ( $v_d$  et  $v_a \gg v_p$ ) tout en ayant  $k_T \ll k_p$  pour compenser la concentration de chaînes actives  $[RM_i^\bullet]$  plus élevée et garder les terminaisons dans une proportion faible. C'est ainsi que les polymérisations ioniques opèrent, en ayant recours à une initiation rapide et à une terminaison négligeable. Cette approche est néanmoins inutilisable dans le cas des polymérisations radicalaire car les réactions d'initiation sont lentes (former un radical est difficile) et les réactions de terminaison rapides.

La stratégie commune aux trois grandes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (NMP, RAFT et ATRP) est donc de conserver une concentration en radicaux faible tout au long de la réaction, afin de garantir une dispersité faible en limitant les réactions de terminaison. L'approche RAFT consiste à favoriser un transfert rapide du radical d'une chaîne en croissance à

---

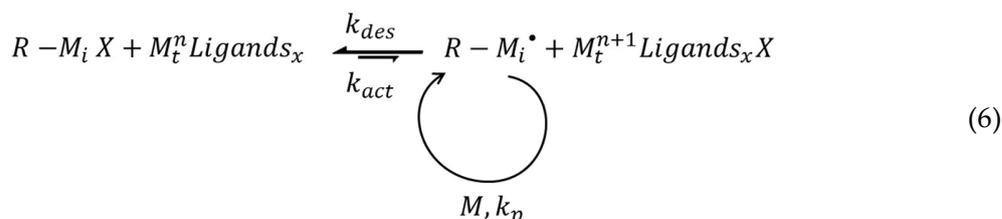
<sup>1</sup> La dispersité d'un polymère, notée  $\mathcal{D}$ , est définie par  $\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n}$ .  $M_w = \frac{\sum_i m_i \cdot M_i}{\sum_i m_i}$  étant la masse molaire moyenne en masse avec  $m_i$  la masse d'une chaîne de degré de polymérisation  $i$  et  $M_i$  la masse molaire d'une chaîne de degré de polymérisation  $i$ .  $M_n = \frac{\sum_i N_i \cdot M_i}{\sum_i N_i}$  étant la masse molaire moyenne en nombre avec  $N_i$  le nombre de chaîne de degré de polymérisation  $i$ .

l'autre tout au long de la propagation. La NMP arrive à un contrôle en réduisant la vitesse de propagation au moyen d'une étape de désactivation réversible de la chaîne active. L'ATRP est une combinaison de ces deux méthodes puisque les chaînes actives sont désactivées de façon réversible par un agent de transfert de chaîne qui peut réactiver une autre chaîne désactivée.

Quelle que soit la technique de contrôle choisie, les chaînes effectuent leur croissance en parallèle et donc le degré de polymérisation (noté DP et défini comme le nombre de monomère constituant la chaîne) est une fonction croissante du temps. On peut ainsi contrôler le DP du polymère formé, par le biais du rapport monomère sur amorceur  $\frac{[M]}{[A]}$ .

### 3. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)

Dans le cas de l'ATRP, le contrôle de la polymérisation est obtenu au moyen d'une chaîne possédant un halogène en bout de chaîne et d'un centre métallique complexé. L'échange de l'halogène par réaction rédox entre le complexe métallique et la chaîne produit un radical réactif. La réaction d'activation/désactivation du radical peut s'écrire comme suit (équation (6)):



Avec  $X$  un halogène,  $M_i^n$  un métal de degré d'oxydation  $n$ ,  $k_{des}$  la constante de vitesse de désactivation et  $k_{act}$  la constante de vitesse d'activation<sup>2</sup>. On appelle  $RM_i^\bullet$  la forme active et  $RM_i X$  la forme désactivée.

La réaction (6) est favorisée dans le sens de la désactivation de la chaîne active. De ce fait la plupart des chaînes pendant la polymérisation sont sous forme désactivée, ce qui diminue grandement la probabilité d'une réaction de terminaison,  $[PM_i^\bullet]$  étant faible par rapport à  $[M]$ . Une fois la chaîne activée, les réactions de propagation sont les mêmes que présentées en équation (3).

L'amorçage dans le cas de l'ATRP est le cas particulier de la réaction (6) lorsque  $i = 0$ . Elle met en jeu un amorceur halogéné qui est activé par le complexe métallique. Tant que l'amorceur  $R - X$  a une réactivité similaire ou supérieure à  $RM_i X$ , l'activation de l'ensemble des amorceurs a lieu au début de la réaction et donc l'ensemble des chaînes polymérise en parallèle et le nombre de chaînes en croissance est égal au nombre d'amorceurs introduits initialement.

<sup>2</sup> L'ordre de grandeur de  $k_{act}$  est de  $1 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $k_{des}$  est de l'ordre de  $10^8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  à comparer avec  $k_p$  qui est de l'ordre de  $10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En choisissant la concentration initiale en monomère et en amorceur on peut ainsi obtenir une masse molaire finale bien définie et une dispersité faible des chaînes si tant est que l'on évite deux écueils :

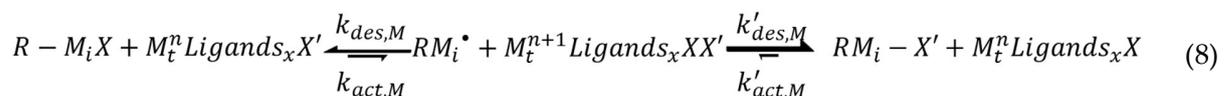
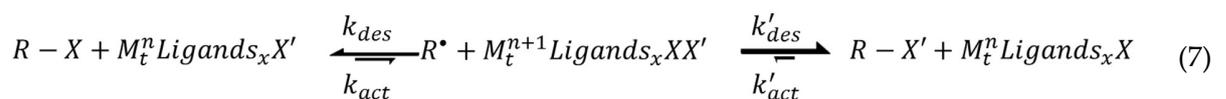
- le premier serait de travailler à temps très court et à bas taux de conversion (< 20%)<sup>3</sup>. En effet les chaînes n'ont pas le temps d'être homogènement activées et donc le contrôle sera moins bon.
- Le second serait de travailler à haut taux de conversion (> 95%). En effet au fur et à mesure que la concentration en monomère diminue le ratio  $\frac{[M]}{[RM_i^*]}$  augmente et la probabilité d'une réaction de terminaison augmente.

Dans notre cas, afin de s'assurer d'un bon contrôle de la taille des chaînes, nous travaillons à un taux de conversion autour de 50%.

#### 4. ATRP - Echange d'halogène

Lorsque l'amorceur  $R - X$  est moins réactif (c'est-à-dire qu'il donne moins facilement son halogène au centre métallique pour former un radical) que les chaînes  $RM_iX$ , on risque que les chaînes mettent plus longtemps à être toutes activées et donc que les premières activées soient plus longues et les dernières activées plus courtes induisant une dispersité plus élevée. Dans le cas d'une polymérisation successive de deux monomères n'ayant pas la même réactivité en vue de former un copolymère à bloc, si le monomère du premier bloc synthétisé est moins réactif que le monomère du second bloc alors le macroamorceur constitué du premier bloc sera moins réactif que les chaînes ayant déjà additionné des monomères du second bloc [52].

Pour pallier ce problème on peut procéder à un échange d'halogène (équations (7) et (8)):



Avec  $X'$  un halogène,  $k'_{des}$  et  $k'_{act}$  les constantes de désactivation et d'activation avec l'halogène  $X'$ . Les constantes de vitesses  $k_{des,M}$ ,  $k_{act,M}$ ,  $k'_{des,M}$  et  $k'_{act,M}$  sont les équivalents pour les chaînes en croissances des constantes de réactions.

<sup>3</sup> Le taux de conversion est le ratio de monomères ayant réagi sur la quantité totale de monomère.

L'idée est de remplacer l'halogène  $X$  de l'amorceur par un halogène  $X'$  ayant une liaison plus labile avec le centre métallique. Ainsi  $k'_{des}$  est supérieur à  $k_{des}$  : on forme préférentiellement  $R - X'$  plutôt que  $R - X$  (c'est ce qui permet d'échanger l'halogène). Cela reste vrai pour  $RM_iX'$  qui sera formé préférentiellement à  $RM_iX$ . De plus,  $k'_{act}$  sera plus petit que  $k_{act}$  :  $R - X$  et  $RM_iX$  formeront plus facilement une chaîne active que  $R - X'$  et  $RM_iX'$ . Ainsi la différence de réactivité entre  $R - X$  et  $RM_iX$  qui posait problème sera compensée par la réactivité inférieure de l'halogène  $X'$ . Autrement dit les chaînes  $R - M_iX'$  et  $R - X$  auront une réactivité proche, ce qui réduira le nombre de monomères additionnés sur les premières chaînes avant que les dernières chaînes soient activées.

### III. Synthèse du copolymère PS-*b*-PDMAEMA

Les copolymères à base de styrène (noté *S*) et de 2-(Diméthylamino)éthyl méthacrylate (noté *DMAEMA*) ont été étudiés pour la première fois au laboratoire SIMM dans le cadre de la thèse d'Angelina Roudot [40]. Leur capacité à former des émulsions multiples stimulables est particulièrement intéressante pour le contrôle de la stabilisation/déstabilisation et du type d'émulsion formé. Ce travail a ensuite été poursuivi lors des thèses de Lucie Besnard [41] et de Marine Protat [42] qui étaient plus centrées sur la formation et le contrôle d'émulsion multiples et de l'encapsulation de principes actifs. Au cours de ces travaux successifs, deux procédés de synthèses des copolymères furent développés avec d'un côté un procédé en une étape formant des polymères à architecture de type  $PS_x - b - P(S_{0.3y} - st - DMAEMA_{0.7y})^4$  et d'un autre côté un procédé en deux étapes formant des polymères de la forme  $PS_x - b - PDMAEMA_y$ . La synthèse en une étape a le double avantage d'être plus simple à mettre en œuvre, et d'éviter la désactivation partielle des chaînes entre la première et la seconde étape [40, 53]. Cependant dans le cadre de notre étude, la compréhension de l'interaction entre les ions  $AuCl_4^-$  et les monomères *DMAEMA* est capitale. L'obtention d'un second bloc composé uniquement de motifs *DMAEMA* justifie d'utiliser le procédé de synthèse en deux étapes.

Dans la suite de cette sous-partie nous présenterons le principe général de la synthèse en deux étapes ainsi que les copolymères obtenus et leurs caractérisations. La présentation détaillée des protocoles de synthèse et de la SEC sont détaillés dans la sous-partie IV de ce chapitre.

#### 1. Principe de la synthèse

Le procédé de synthèse des copolymères à blocs de type  $PS_x - b - PDMAEMA_y$ , noté  $PS_x - PDMAEMA_y$  dans la suite de cette thèse, commence par la synthèse d'un macroamorceur  $PS_xBr$  par ATRP (IV.1.1), caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC, IV.2). Ce macroamorceur  $PS_xBr$  est ensuite utilisé pour la synthèse par ATRP du bloc  $PDMAEMA_y$  (IV.1.2) ; le styrène étant moins réactif que le *DMAEMA* on met en œuvre un échange d'halogène au début de la synthèse du second bloc pour avoir un amorçage plus homogène des macroamorceurs. On passe d'un catalyseur  $CuBr$  pour le premier bloc à un catalyseur  $CuCl$  pour le second. Le copolymère obtenu est ensuite caractérisé par SEC et purifié le cas échéant (IV.1.3). Notre stratégie de synthèse consiste à utiliser le même macroamorceur  $PS_xBr$  pour plusieurs synthèses de bloc  $PDMAEMA_y$  afin d'obtenir une gamme de taille de blocs *PDMAEMA* à taille de bloc *PS* constant. Le principe de la synthèse est résumé en Figure 1.

---

<sup>4</sup>  $P(S_{0.3y} - st - DMAEMA_{0.7y})$  signifie que ce bloc du copolymère est constitué d'un enchaînement de motif styrène et *DMAEMA* vérifiant un ratio molaire de 30% de motifs styrène et 70% de motifs *DMAEMA*.

Des copolymères  $PS - PDMAEMA$  dont le bloc  $PS$  est deutéré (noté  $PS^d$ ) ont également été synthétisés (III.3) afin d'avoir recours à la variation de contraste lors des expériences de diffusion et de réflectivité des neutrons.

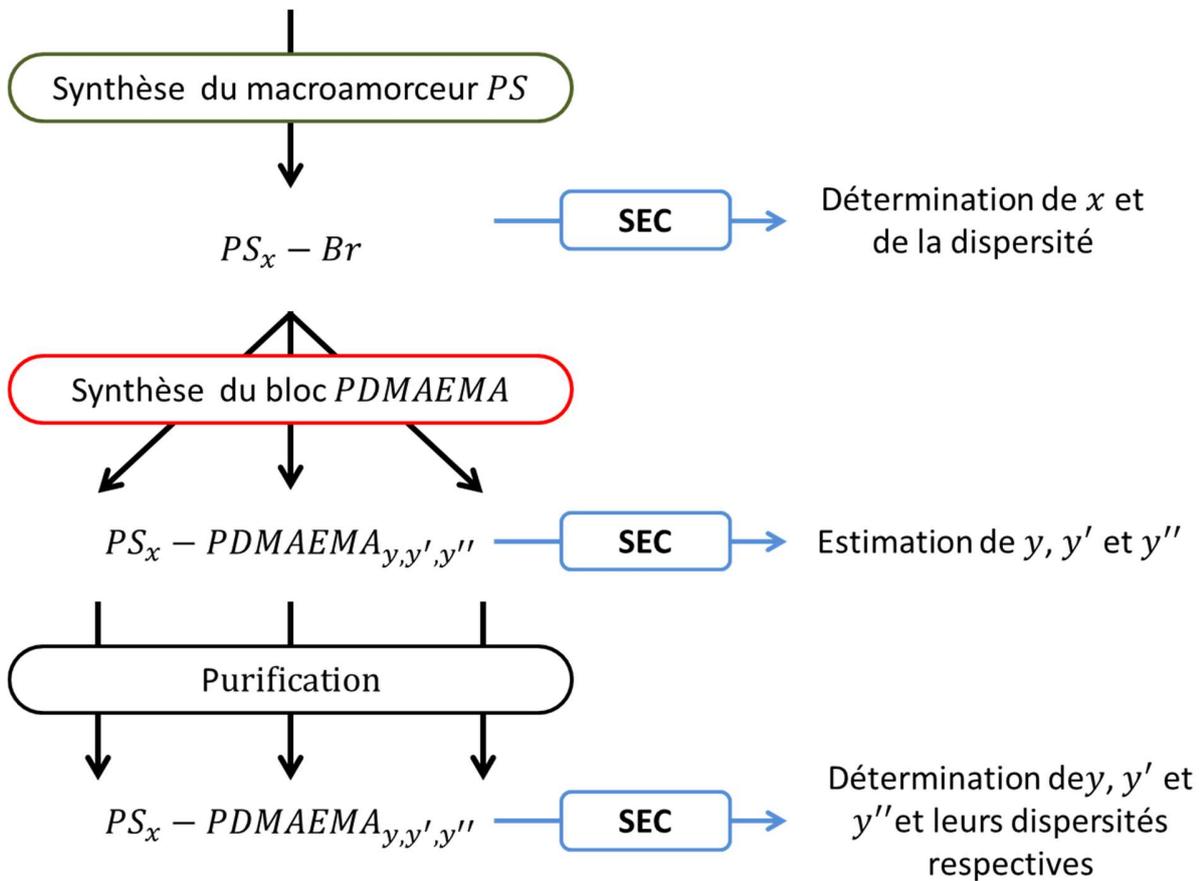


Figure 1 : Représentation schématique de la stratégie de synthèse utilisée pour les copolymères  $PS - PDMAEMA$ .

## 2. Caractérisations des copolymères $PS - PDMAEMA$ synthétisés

La caractérisation des polymères obtenus est suivie par chromatographie d'exclusion stérique (SEC), cette méthode a l'avantage de donner à la fois la masse molaire absolue du polymère et sa dispersité. Cette technique est présentée en IV.2 et nous nous contenterons dans cette partie de présenter les résultats afférents à chaque copolymère synthétisé.

Dans toute cette thèse les conditions expérimentales utilisées sont des adaptations de conditions expérimentales développés lors de la thèse d'Angelina Roudot [40] et utilisés dans les thèses de Lucie Besnard [41] et Marine Protat [42].

## 2.1. Bloc PS

Le Tableau 1 présente l'ensemble des réactifs utilisés pour la synthèse du macroamorceur  $PS_xBr$ .

Produit	Rôle	Masse (g)
Styrène	Monomère	19.99
Bromo-éthylbenzène	Amorceur	0.293
$Cu^I Br$	Catalyseur	0.280
$N,N,N',N'',N''$ -Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)	Ligand	0.341
THF	Solvant	21.21
Temps de synthèse		3h
Température		90°C

Tableau 1 : Conditions expérimentales pour la synthèse du bloc  $PS_x - Br$

On travaille à une concentration en monomère diluée à 50% en volume dans le THF. Le rapport molaire du monomère avec respectivement l'amorceur/le catalyseur/le ligand est de 120/1/1/1 (120 moles de monomère pour une mole d'amorceur, de catalyseur et de ligand).

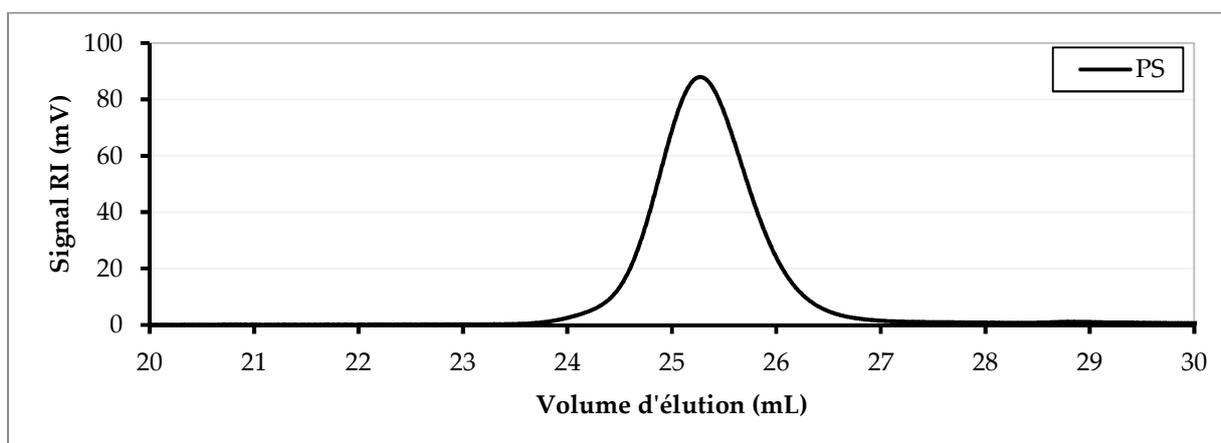


Figure 2 : Chromatogramme SEC du bloc  $PS_x$

Le chromatogramme SEC du  $PS_x - Br$  obtenu est présenté en Figure 2. Il permet de déterminer les masses molaires du polymère formé qui sont respectivement  $M_n = 3.75 \cdot 10^3 g \cdot mol^{-1}$  et  $M_w = 4052 g \cdot mol^{-1}$ . Sa dispersité est  $\mathcal{D} = \frac{M_w}{M_n} = 1.08$ . L'histogramme représentant le signal RI (signal réfractométrique) en fonction de la masse molaire du polymère est présenté en Figure 3.

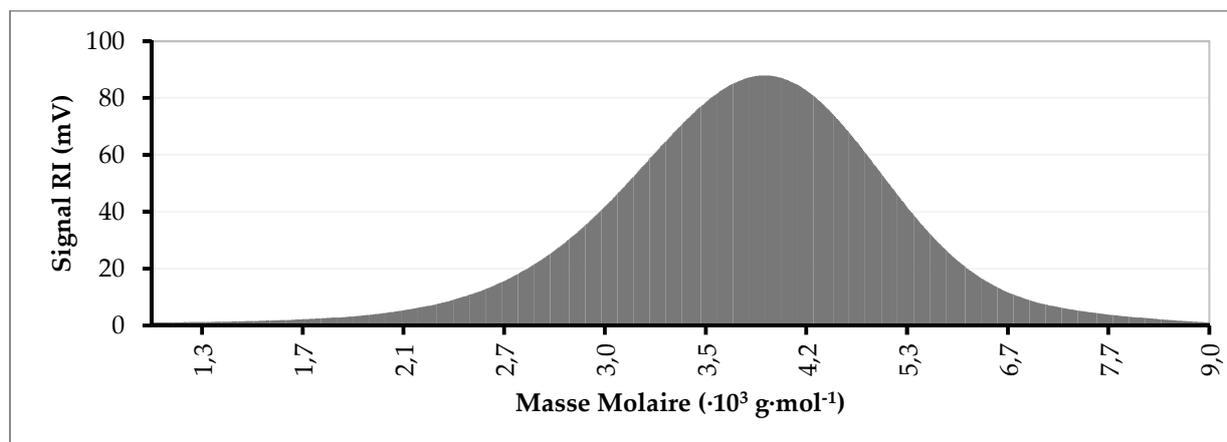


Figure 3 : Histogramme du signal RI du polymère  $PS_x - Br$  en fonction de la masse molaire (abscisse non linéaire)

Le degré de polymérisation moyen est calculé en divisant la masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) estimée par SEC par la masse molaire d'un monomère ( $M_{m,styrene} = 104 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ). Dans le cas présenté en Figure 2, le degré de polymérisation moyen en nombre est de 36.03. Dans la suite de cette thèse on écrira  $PS_{36}$  pour désigner le polystyrène issu de cette synthèse.

## 2.2. Bloc PDMAEMA

Le macroamorceur  $PS_{36}Br$  a été utilisé pour trois synthèses ayant pour but d'obtenir une gamme de taille de bloc PDMAEMA. Les conditions expérimentales type utilisé pour ces trois synthèses sont présentées dans le Tableau 2.

Produit	Rôle	Masse (g)
DMAEMA	Monomère	5.9
$PS_{36}Br$	Amorceur	1
$Cu^I Cl$	Catalyseur	*
1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA)	Ligand	*
THF	Solvant	8.9
Temps de synthèse		3h
Température		60°C

Tableau 2 : Conditions expérimentales type utilisé pour la synthèse des copolymères  $PS_{36} - b - PDMAEMA_y$ , les astérisques notent les valeurs variant d'une expérience à l'autre.

Les rapports molaires du monomère avec respectivement l'amorceur/le catalyseur/le ligand varient d'une expérience à l'autre. Il est de 141/1/4/1 pour la première synthèse (synthèse

1) et de 141/1/1/2 pour les deux autres synthèses (synthèse 2 et 3). Lors de la synthèse 1 du  $Cu^{II}Cl_2$  a également été ajouté avec un rapport de 0.38 mole par mole d'amorceur. Les chromatogrammes SEC des trois produits de synthèse sont présentés en Figure 4.

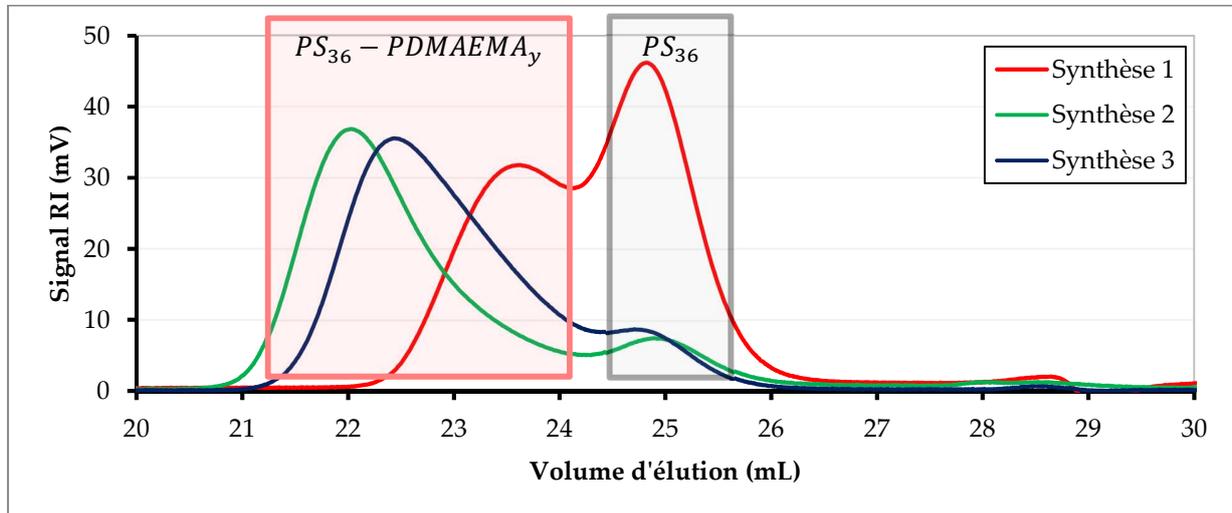


Figure 4 : Chromatogramme SEC des produits des synthèses 1, 2 et 3 avant purification.

Tous les chromatogrammes présentent une bimodalité correspondant respectivement aux macroamorceurs  $PS_{36}$  n'ayant pas réamorcé (zone grise du graphe) et aux copolymères  $PS_{36} - PDMAEMA_y$  obtenus (zone rouge du graphe). Afin de séparer les copolymères  $PS_{36} - PDMAEMA_y$  des macroamorceurs  $PS_{36} - Br$  n'ayant pas réamorcé, une purification, décrite en IV.1.3, a été réalisée pour chaque produit de synthèse. Une fois cette purification effectuée un nouveau chromatogramme SEC a été réalisé pour chaque produit de synthèse. Les nouveaux chromatogrammes présentent tous une monomodalité attestant d'une purification efficace. Les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) extraites de ces chromatogrammes sont données dans le Tableau 3 pour chaque produit de synthèse. À partir de ces masses molaires on peut également avoir accès à la dispersité de chacun de ces produits de synthèse et calculer le degré de polymérisation du bloc  $PDMAEMA$  correspondant. Ces valeurs sont également indiquées dans le Tableau 3.

	$PS_{36}$	$PS_{36}$ – $PDMAEMA_{87}$ Synthèse 1	$PS_{36}$ – $PDMAEMA_{110}$ Synthèse 3	$PS_{36}$ – $PDMAEMA_{165}$ Synthèse 2
$M_n$ (Da)	$3.75 \cdot 10^3$	$17.5 \cdot 10^3$	$21.1 \cdot 10^3$	$29.6 \cdot 10^3$
$M_w$ (Da)	$4.05 \cdot 10^3$	$19.0 \cdot 10^3$	$26.2 \cdot 10^3$	$38.5 \cdot 10^3$
Dispersité ( $\mathbb{D}$ )	1.08	1.09	1.24	1.30
Degré de polymérisation du bloc styrène ( $x$ )	36	36	36	36
Degré de polymérisation du bloc $DMAEMA$ ( $y$ )		87	110	165

Tableau 3 : Propriétés des copolymères  $PS_{36}$  –  $PDMAEMA_y$  synthétisés

Nous avons donc synthétisé 3 copolymères amphiphiles à blocs formant une gamme de même bloc  $PS_{36}$  auquel sont attachés des blocs  $PDMAEMA$  de degré de polymérisation respectifs 87, 110 et 165. Les chromatogrammes SEC en fonction des masses molaires pour chacun trois copolymères  $PS$  –  $PDMAEMA_y$  et leur macroamorceur  $PS_{36}$  sont présentés en Figure 5. On observe bien la gamme de copolymères obtenue ainsi qu'une augmentation de la dispersité avec le degré de polymérisation en  $DMAEMA$  se traduisant par un élargissement de la gaussienne.

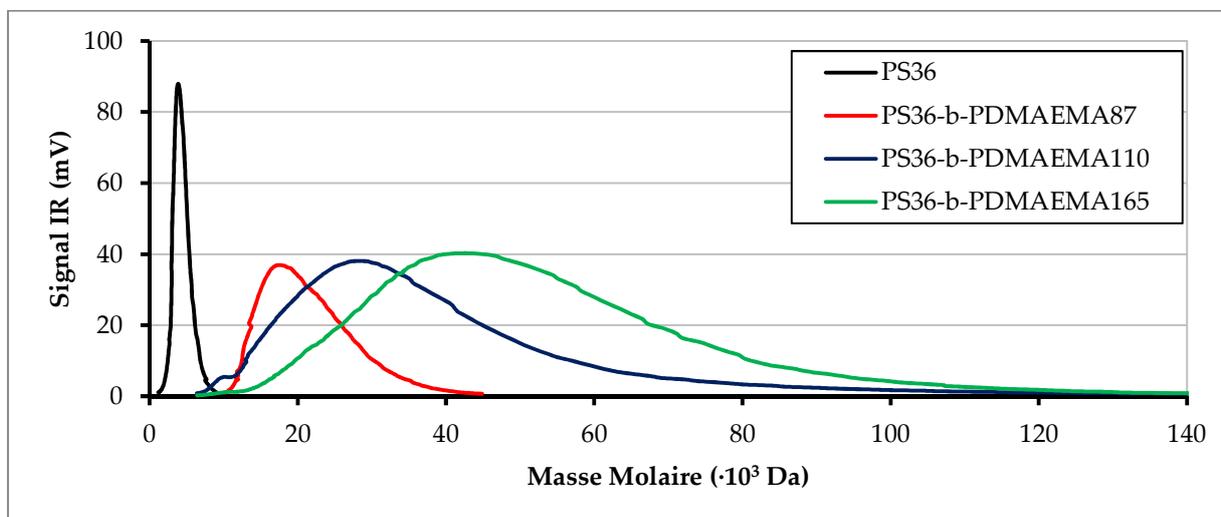


Figure 5 : Comparaison des masses molaires des trois copolymères formés et de leur macroamorceur.

### 3. Caractérisations du copolymère $PS^d$ – $PDMAEMA$ synthétisé

La synthèse d'un copolymère  $PS^d$  –  $PDMAEMA$  est similaire à celle du  $PS$  –  $PDMAEMA$ . Il faut cependant synthétiser un macroamorceur deutéré  $PS^dBr$  sur lequel la croissance du bloc  $PDMAEMA$  sera effectuée.

3.1. Bloc  $PS^d$ 

La synthèse du macroamorceur  $PS_x^dBr$  est similaire à celle du macroamorceur non deutéré. Les conditions expérimentales utilisées sont présentées dans le Tableau 4.

Produit	Rôle	Masse (g)
Styrène deutéré	Monomère	9.98
Bromo-éthylbenzène	Amorceur	0.219
$Cu^I Br$	Catalyseur	0.209
N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA)	Ligand	0.254
THF	Solvant	10.6
Temps de synthèse		2h30
Température		90°C

Tableau 4 : Mélange réactionnel pour la synthèse du bloc  $PS^d$

Le chromatogramme SEC du produit de cette synthèse est présenté en Figure 6. La masse molaire moyenne évaluée est  $M_n = 3.29 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et une  $\mathcal{D} = 1.08$ . L'histogramme du signal réfractométrique (RI) en fonction des masses molaires est présenté en Figure 7.

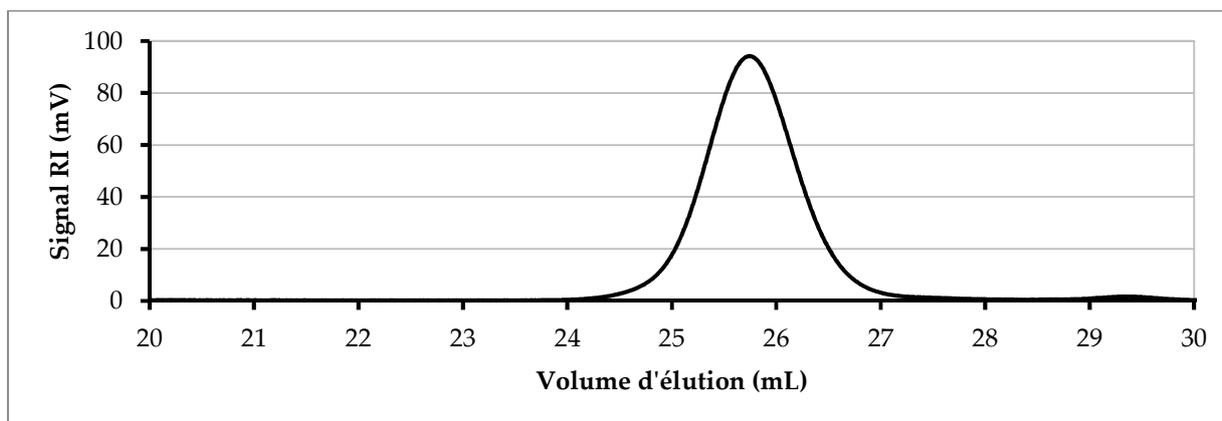


Figure 6 : Chromatogramme du  $PS_x^d - Br$

Une masse molaire moyenne en nombre de  $3.29 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  correspond à un DP de 30. La taille du macroamorceur  $PS_x^d$ , que nous appellerons dorénavant  $PS_{30}^d$ , et la taille du  $PS_{36}$  synthétisé précédemment sont proches ce qui garantit des propriétés physico-chimiques similaires.

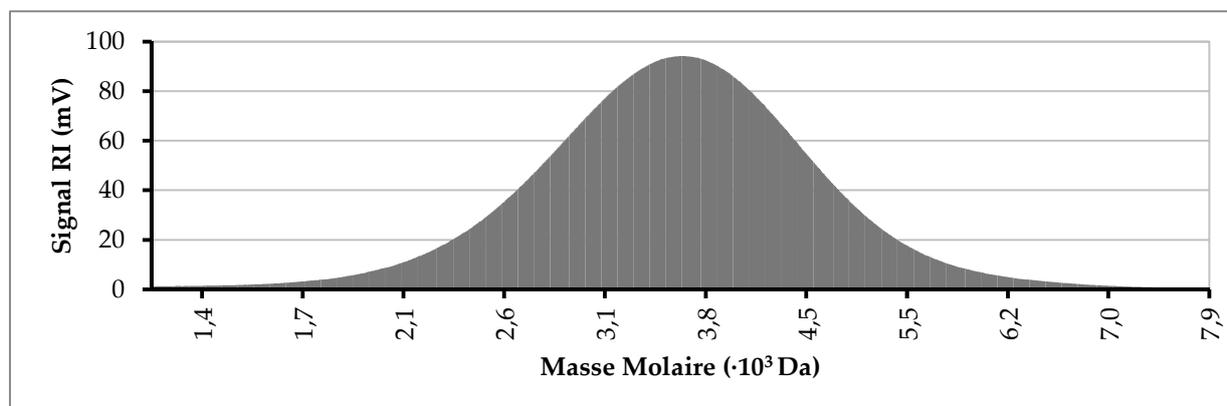


Figure 7 : Histogramme du signal RI du macroamorceur  $PS_x^d - Br$  en fonction de la masse molaire (abscisse non linéaire)

### 3.2. Bloc PDMAEMA

La quantité de  $PS_{30}^d - Br$  obtenue était moindre que pour le  $PS$  non deutéré, nous n'avons pu synthétiser qu'un seul copolymère  $PS^d - PDMAEMA$ . Les conditions expérimentales utilisées lors de cette synthèse est indiqué dans le Tableau 5 et le chromatogramme SEC du produit de synthèse est présenté en Figure 8.

Produit	Rôle	Masse (g)
<b>DMAEMA</b>	<b>Monomère</b>	6.75
<b><math>PS_{30}^d Br</math></b>	<b>Macroamorceur</b>	1
<b><math>Cu^I Cl</math></b>	<b>Catalyseur</b>	0.0308
<b>1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA)</b>	<b>Ligand</b>	0.149
<b>THF</b>	<b>Solvant</b>	10.2
<b>Temps de synthèse</b>		2h05
<b>Température</b>		60°C

Tableau 5 : Conditions expérimentales pour la synthèse du bloc PDMAEMA à partir de  $PS_{30}^d - Br$

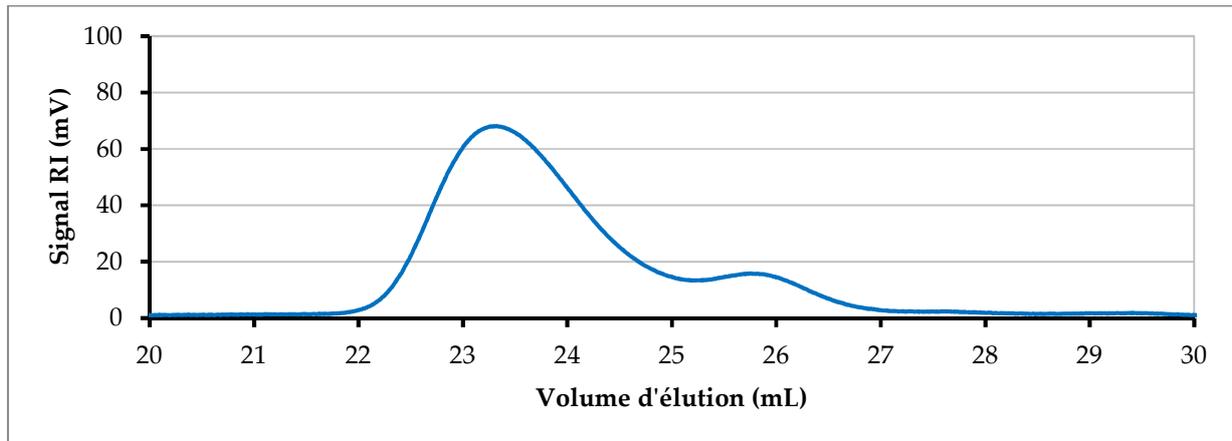


Figure 8 : Chromatogramme SEC du produit de synthèse  $PS_{30}^d - PDMAEMA_y$  avant purification

Comme pour les synthèses précédentes on observe une bimodalité attestant de la présence de macroamorceurs n'ayant pas réamorçé. Le chromatogramme SEC présenté en Figure 9 a été effectué après une purification selon le procédé présenté en IV.1.3. Il présente une monomodalité ; la purification a donc été efficace. La masse molaire en nombre est  $M_n = 19.0 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la dispersité  $\mathcal{D}$  est égale à 1.14. Le degré de polymérisation moyen du bloc  $PDMAEMA$  est de 100 et la composition du copolymère est donc  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ .

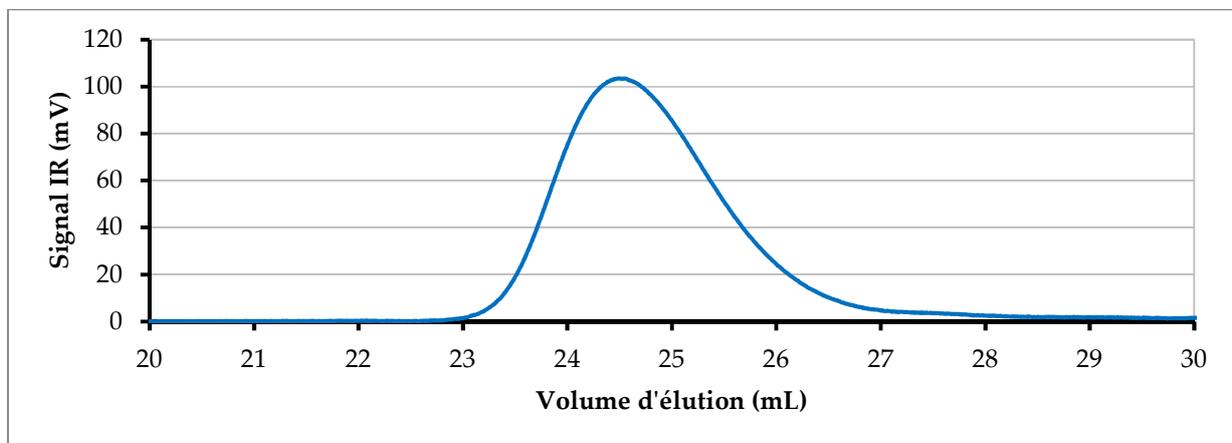


Figure 9 Chromatogramme SEC du produit de synthèse purifié  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$

Les tailles des copolymères  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  et  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sont très proches, notamment les ratios  $\frac{DP_{\text{bloc PDMAEMA}}}{DP_{\text{bloc PS}}}$  (respectivement de 3.1 et 3.3) ce qui augure d'une balance hydrophile/hydrophobe similaire. Nous avons donc synthétisé un copolymère deutéré et un non deutéré ayant des structures suffisamment proches pour qu'ils se comportent de la même manière. Nous pourrions donc utiliser la variation de contraste de façon satisfaisante lors des expériences de diffusion et de réflectivité des neutrons.

#### 4. Bilan des synthèses

Dans ce chapitre nous avons synthétisé, purifié et caractérisé 4 copolymères issus de deux macroamorceurs différents  $PS_{36}$  et  $PS_{30}^d$ . Les chromatogrammes de leurs masses molaires obtenues par SEC sont représentés en Figure 10 et leurs caractéristiques sont reportées dans le Tableau 6.

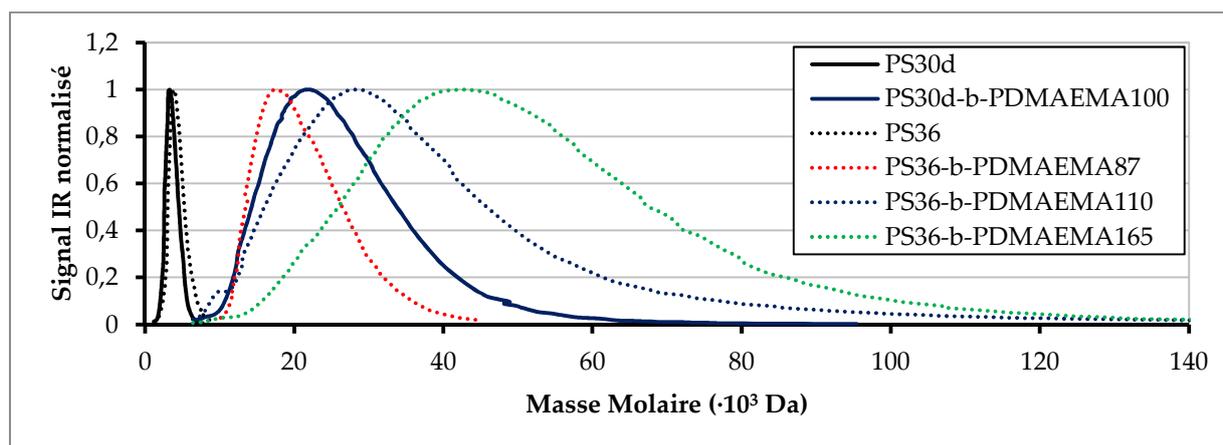


Figure 10 : Comparaison des masses molaires de tous les polymères synthétisés, ceux issus du macroamorceur  $PS_{36}$  sont en ligne pointillée, ceux issus du macroamorceur deutéré  $PS_{30}^d$  en trait plein.

	$PS_{36}$ -Br	$PS_{36}$ - PDMAEMA <sub>87</sub>	$PS_{36}$ - PDMAEMA <sub>110</sub>	$PS_{36}$ - PDMAEMA <sub>165</sub>	$PS_{30}^d$ - Br	$PS_{30}^d$ - PDMAEMA <sub>100</sub>
$M_n$ ( $\cdot 10^3$ g $\cdot$ mol <sup>-1</sup> )	3.75	17.5	21.1	29.6	3.29	19.0
$M_w$ ( $\cdot 10^3$ g $\cdot$ mol <sup>-1</sup> )	4.05	19.0	26.2	38.5	3.54	21.6
$\bar{D}$	1.08	1.09	1.24	1.30	1.08	1.14
Degré de polymérisation du bloc styrène (x)	36	36	36	36	30	30
Degré de polymérisation du bloc DMAEMA (y)		87	110	165		100
$\frac{x}{y}$		2.4	3.1	4.6		3.3

Tableau 6 : Propriétés chimiques des 4 copolymères synthétisés et de leurs macroamorceurs respectifs.

Les copolymères  $PS_{36}$  - PDMAEMA<sub>110</sub> et  $PS_{30}^d$  - PDMAEMA<sub>100</sub>, mis en relief en rouge dans le tableau, seront les copolymères principaux étudiés dans les deux chapitres suivants

puisqu'ils combinent des propriétés physico-chimiques proches. Les deux autres copolymères seront utilisés uniquement pour les expériences de surface.

## IV. Méthodes expérimentales

Dans cette sous-partie nous présentons en détail les protocoles de synthèse et de purification, les produits et matériels utilisés ainsi que le fonctionnement de la principale technique de caractérisation utilisée : la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

### 1. Protocole de synthèse

#### 1.1. Montage

Le montage de synthèse est présenté dans la Figure 11. Il est constitué de rampes à vide et à diazote connectées au ballon de synthèse contenant un barreau aimanté et le catalyseur métallique (dans notre cas il s'agit d'un catalyseur au cuivre  $CuX$  pour chacun des blocs, où  $X$  représente un halogène  $Br$  ou  $Cl$  en fonction des synthèses), à un ballon contenant le reste des réactifs et à un capillaire flambé préalablement. La verrerie est préalablement lavée à l'acétone et séchée dans une étuve pour réduire au maximum les traces d'eau.

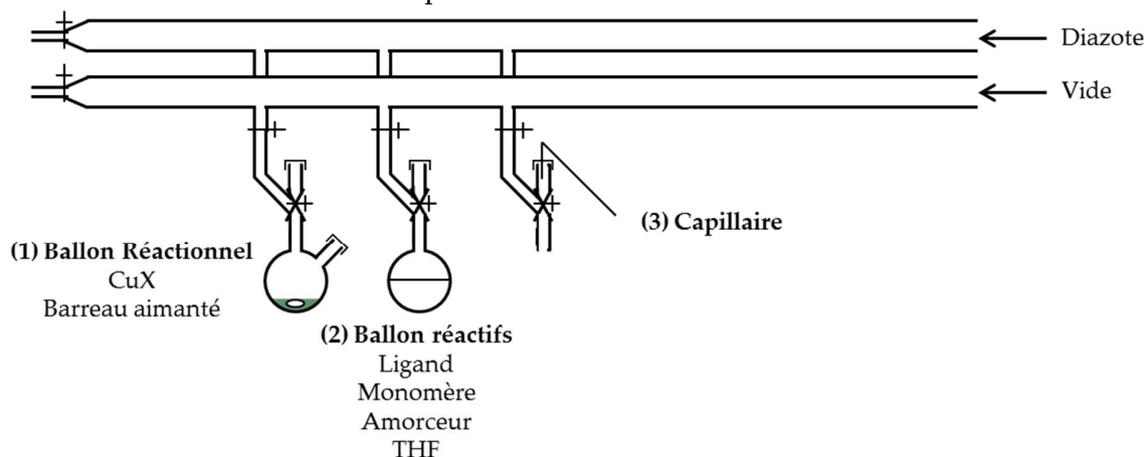


Figure 11 : Montage de synthèse avant mélange

Il est indispensable d'éliminer toute trace de dioxygène avant d'effectuer la synthèse radicalaire proprement dite car ils effectuent des réactions parasites avec les radicaux. A cette fin il faut :

- Dégazer par barbotage à l'azote la solution du ballon (2) contenant les réactifs (ligand, monomère et amorceur) dans le THF afin d'éliminer le dioxygène dissous.
- Dégazer sous vide le catalyseur de cuivre pour éliminer toutes les traces d'oxygène et remplacer l'air du ballon réactionnel (ballon (1)) par du diazote pour éviter que le dioxygène puisse se dissoudre durant la réaction.

Le barbotage à l'azote de la solution se fait au travers du capillaire dans la solution avec une aiguille dans le septum du ballon pour la circulation comme indiqué dans la Figure 12. Le dégazage du ballon réactionnel contenant le catalyseur est effectué par 3 cycles de vide/N<sub>2</sub>.

Le transfert sous azote de la solution (ballon (2)) dans le ballon de synthèse (ballon (1)) s'effectue ensuite en mettant le deuxième ballon sous pression de N<sub>2</sub> avec le capillaire au-dessus de la solution (Figure 13). On passe ensuite le capillaire au travers du septum latéral du ballon de synthèse, on coupe le diazote dans le ballon de synthèse, et on enfonce le capillaire au fond de la solution. Pour faire passer la solution dans le ballon de synthèse il suffit ensuite de planter une seringue dans le septum vertical du ballon de synthèse et la différence de pression permettra le transfert.

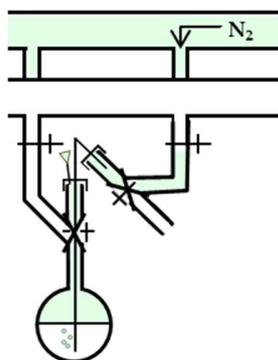


Figure 12 : Dégazage par barbotage à l'azote (ballon (2))

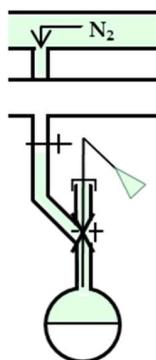


Figure 13 : Mise sous pression d'azote du ballon (2)

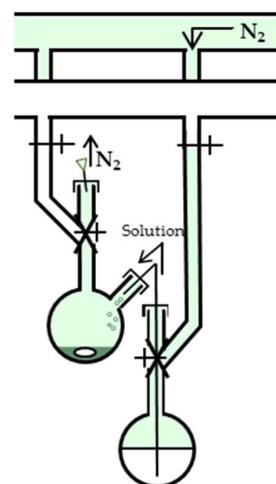


Figure 14 : Ajout de la solution de réactifs du ballon (2) sur le catalyseur (ballon (1)).

Une fois la solution transvasée on remet l'azote dans le ballon de synthèse, on enlève la seringue et on retire le capillaire. On a alors tous les produits sous atmosphère de diazote et il ne reste plus qu'à plonger le ballon dans un bain thermostaté et à agiter la durée désirée.

### 1.1. Synthèse du bloc PS

La synthèse du bloc polystyrène vérifie les équations de propagation et de transfert d'atome (respectivement (3) et (6)) où le monomère  $M$  est le styrène, l'amorceur  $A$  est le bromoéthylbenzène, le centre métallique  $M_t^n$  est du bromure de cuivre(I)  $Cu^I Br$  et un ligand  $N,N,N',N'',N''$ -Pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA) pour former  $Cu^I Br PMDETA$ . Les

formules chimiques de ces différents réactifs sont indiquées dans le Tableau 7. La synthèse est effectuée à 90°C dans le THF.

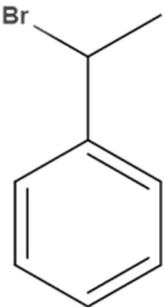
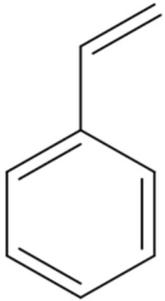
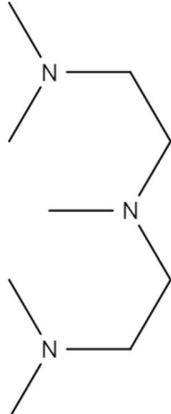
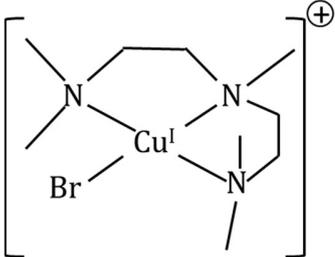
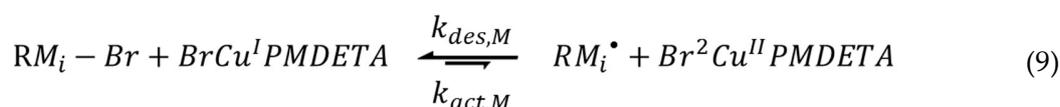
Bromo-éthylbenzène (RBr)	Styrène (M)	PMDETA	Complexe métallique (Cu <sup>I</sup> BrPMDETA)
			

Tableau 7 : Réactifs utilisés pour la synthèse du bloc PS.

L'équation de transfert d'atome pour ce bloc est donc la suivante :



Le styrène et le THF sont passés sur colonne d'alumine activée basique pour enlever les inhibiteurs de polymérisation. Les autres réactifs sont utilisés tels quels.

Une fois la synthèse terminée le ballon est refroidi dans un bain de glace et son contenu versé au goutte à goutte dans un grand volume de méthanol (10 fois le volume du mélange réactionnel). Le polystyrène n'étant pas soluble dans le méthanol contrairement au reste du mélange réactionnel, il précipite et est ensuite filtré sur Büchner puis séché sous vide. Le bloc synthétisé se présente alors sous la forme d'un bloc PS possédant un Br terminal :  $PS_n - Br$ . Pour pouvoir caractériser le produit formé, une partie du produit est dissout dans du THF, passée sur colonne d'alumine activée basique pour éliminer le cuivre puis à nouveau précipité dans le méthanol et séché sous vide. Cette poudre est ensuite utilisée pour les caractérisations par SEC (IV.2). Pour pouvoir passer convenablement le produit sur colonne d'alumine activée basique il est nécessaire d'avoir un volume conséquent de THF comparativement au volume nécessaire à la dissolution du produit. Ce volume doit ensuite être réduit à l'évaporateur rotatif pour arriver à une solution plus concentrée propice à la précipitation.

## 1.2. Synthèse du bloc PDMAEMA

La synthèse du bloc PDMAEMA met en jeu, en plus des équations de propagation et de transfert d'atome, une réaction d'échange d'halogène (équation (7)). Le monomère  $M$  est le DMAEMA, l'amorceur  $A$  est dans notre cas le macroamorceur  $PS_n - Br$  synthétisé précédemment, le catalyseur métallique est un chlorure de cuivre(I)  $Cu^I Cl$  complexé par un ligand 1,1,4,7,10,10-Hexaméthyltriéthylentétramine (HMTETA) formant ainsi  $Cu^I ClHMTETA$ . Les formules chimiques des différents réactifs sont indiquées dans le Tableau 8. La synthèse est effectuée à 60°C dans le THF.

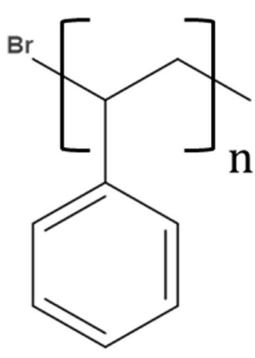
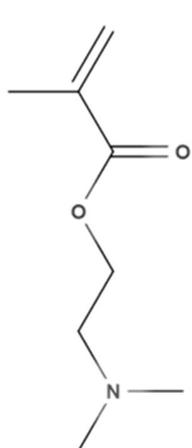
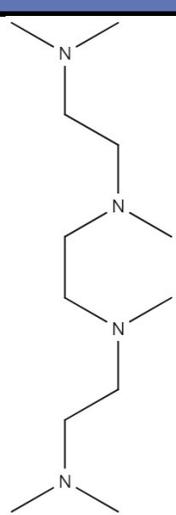
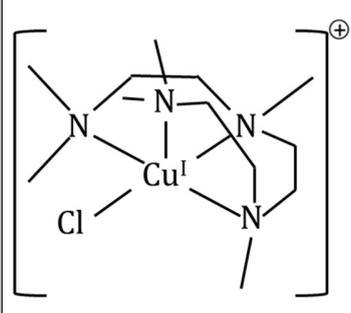
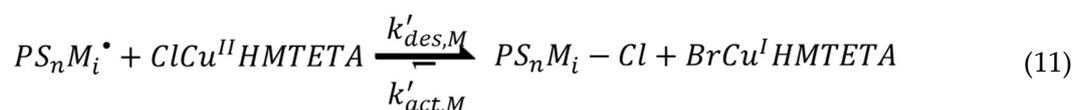
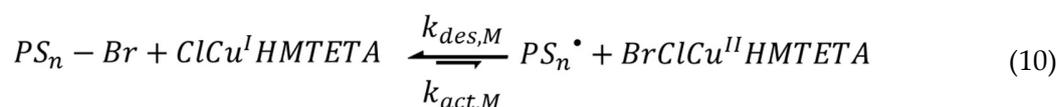
$PS_n - Br$ (PBr)	DMAEMA (M)	HMTETA	Complexe métallique ( $Cu^I ClHMTETA$ )
			

Tableau 8 : Réactifs utilisés pour la synthèse du bloc PDMAEMA

L'équation de l'échange d'halogène et l'équilibre de transfert d'atome sont les suivants :



Le DMAEMA et le THF sont passés sur colonne d'alumine activée basique pour enlever les inhibiteurs de polymérisation. Les autres produits sont utilisés tels quels.

A la fin de la réaction le mélange réactionnel est refroidi dans un bain de glace puis versé au goutte à goutte dans un grand volume d'éther de pétrole froid (10 fois le volume du mélange réactionnel). Le DMAEMA est soluble dans ce solvant et seuls les copolymères  $PS_n -$

$PDMAEMA_mCl$  et les macroamorceurs  $PS_n$  n'ayant pas réagi précipitent. Le précipité est filtré sur Büchner puis séché sous vide. Le produit est ensuite dissout dans le THF, passé sur colonne d'alumine activée basique puis précipité et séché à nouveau dans les mêmes conditions. Le précipité récupéré est ensuite analysé par SEC (IV.2).

### 1.3. Purification du copolymère

La séparation des macroamorceurs  $PS_n$  et du copolymère  $PS_n - PDMAEMA_m$  est complexe du fait d'un recouvrement assez important de leurs solubilités. Une technique a été mise au point lors de la thèse de Lucie Besnard qui consiste à dissoudre le mélange  $PS_n / PS_n - PDMAEMA_m$  dans un faible volume de THF et de le mettre dans un grand volume de méthanol. Le  $PS_n$  n'étant pas soluble dans le méthanol, il précipite et le  $PS_n - PDMAEMA_m$  reste en solution. Le surnageant est ensuite récupéré, le méthanol éliminé à l'évaporateur rotatif puis le liquide visqueux restant est dissout dans un faible volume de THF et précipité dans l'éther de pétrole froid comme précédemment.

Cette méthode présente néanmoins deux complications. Premièrement le  $PS_n$  étant faiblement concentré dans la solution de THF, il précipite en fines particules qui sédimentent très lentement. Il est donc nécessaire de centrifuger la solution jusqu'à ce que le surnageant soit limpide puis de récupérer soigneusement le surnageant. De plus si le bloc  $PDMAEMA_m$  apporte au copolymère une solubilité raisonnable dans le méthanol, il faut pour cela que le bloc  $PDMAEMA_m$  soit suffisamment grand pour contrebalancer l'effet du  $PS_n$ . De ce fait les copolymères de degré de polymérisation faible précipitent également et engendrent un décalage du degré de polymérisation faible moyen vers les grands DP (l'effet sur la dispersité reste faible). Ces deux complications engendrent des pertes en copolymères lors de cette étape de purification, pertes d'autant plus grandes que le DP visé pour le bloc  $DMAEMA$  est faible.

## 2. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC en acronyme anglophone pour Size Exclusion Chromatography) consiste à faire passer une solution du polymère étudié à travers une colonne poreuse. Suivant sa taille le polymère peut pénétrer ou non dans certains pores et plus le nombre de pores dans lequel il peut pénétrer est grand, plus le polymère reste longtemps dans la colonne. Ainsi en fin de colonne les polymères sortent de la colonne dans l'ordre décroissant de leurs tailles. La Figure 15 représente schématiquement la séparation des macromolécules en solution à travers une colonne de SEC.

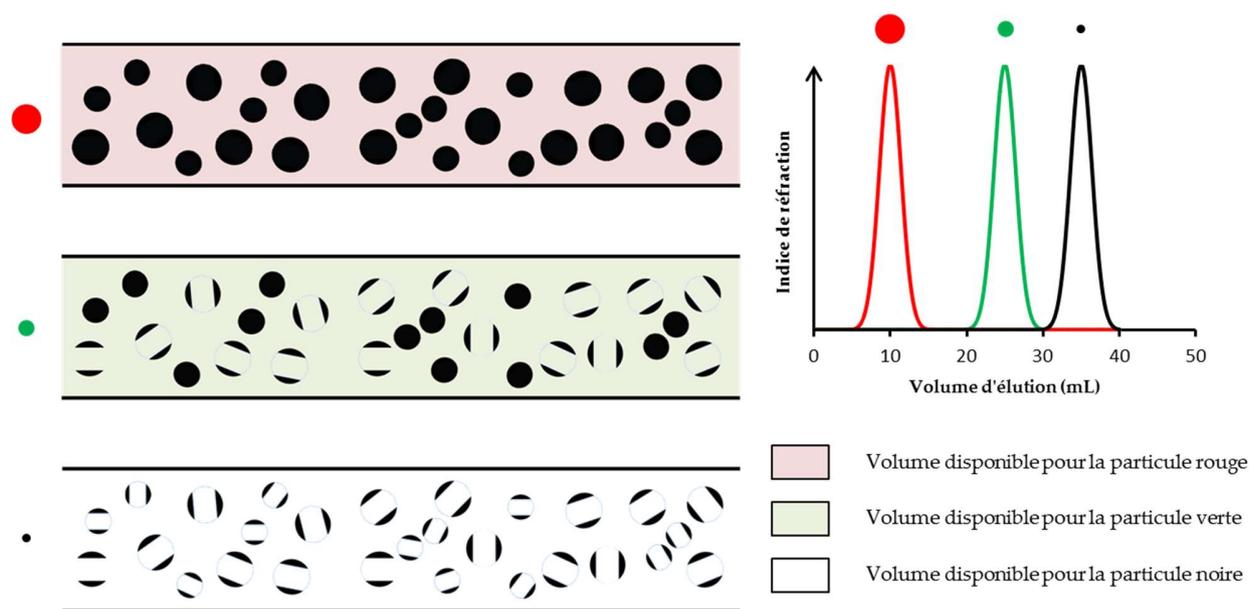


Figure 15 : Représentation schématique de la séparation des macromolécules en fonction de leur taille à travers une colonne de SEC (à gauche). Les volumes disponibles pour la macromolécule rouge est représenté en rouge, respectivement en vert pour la macromolécule verte et en blanc pour la macromolécule noire. L'allure du chromatogramme obtenu pour une solution contenant ces trois polymères est indiqué en haut à droite.

Chaque polymère a un volume d'éluant (noté  $V_e$ ) spécifique que l'on peut exprimer en fonction du volume mort<sup>5</sup> ( $V_o$ ), du volume des pores ( $V_p$ ) et d'un coefficient de partage  $K$  comme suit :

$$V_e = V_o + KV_p \quad (12)$$

Le volume d'éluant correspond au volume d'éluant passé par la colonne lorsque le polymère est détecté en sortie. La détection est faite principalement par la variation de l'indice de réfraction entre l'éluant sans polymère et l'éluant contenant des chaînes polymères. Le coefficient de partage  $K$  caractérise la propension du polymère à pénétrer les pores et dépend notamment de la taille du polymère et des pores. Plus le polymère sera petit, plus  $K$  sera grand et donc plus le polymère sortira à un volume d'éluant grand. Sur la Figure 15 on voit le volume accessible à un petit polymère (sur la colonne du bas, en blanc) et à un grand polymère (sur la colonne du haut, en rouge). Le volume de pore accessible  $KV_p$  étant plus grand dans le cas du petit polymère, le volume d'éluant sera plus grand.

Dans notre cas nous disposons au SIMM d'un appareil de chromatographie Viscotek SEC max VE 2001 équipé d'un triple détecteur TDA 302. Il mesure simultanément l'indice de

<sup>5</sup> Le volume mort est le volume total de la colonne moins le volume du gel perméable et de ses pores. C'est donc le volume représenté en rouge pour la particule rouge dans la Figure 15.

réfraction, le rayon hydrodynamique (par diffusion de la lumière) et la viscosité en fonction du volume d'éluion (voir Figure 16). La combinaison de ces détecteurs et d'une calibration permet d'obtenir la masse molaire absolue des polymères. Tous les échantillons mesurés ont été préparés dans du THF avec 2% de triéthylamine.

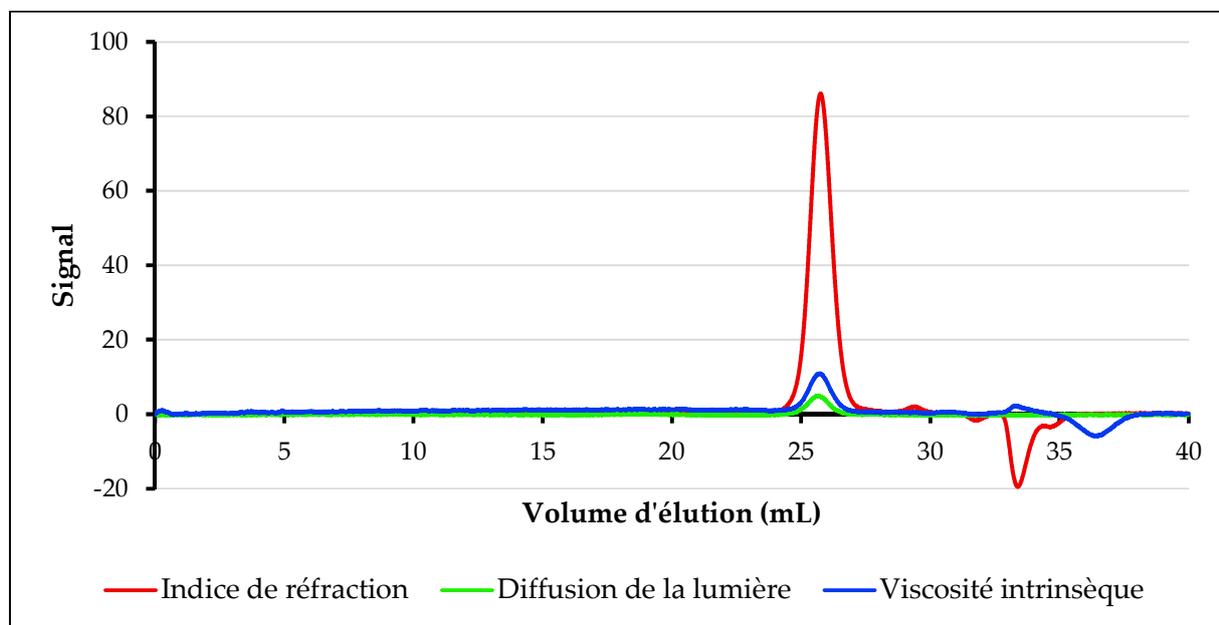


Figure 16 : Signal mesuré par le triple détecteur TDA302 pour les trois types de détection (Indice de Réfraction, diffusion de la lumière et viscosité intrinsèque) et en fonction du volume d'éluion. La solution mesurée est un polystyrène dans du THF avec 2% de triéthylamine.

L'étalonnage est faite avec des standards polystyrènes et permet de passer d'un graphe en fonction du volume d'éluion à un graphe ou histogramme en fonction de la masse molaire. La gamme de masse molaire calibrée change en fonction de la colonne et des standards utilisés. Un exemple de graphe d'étalonnage est donné en Figure 17. Le cadre gris correspond à la zone où la calibration est précise, les valeurs de masses molaires seront de moins en moins précises à mesure que l'on s'éloigne de cette zone.

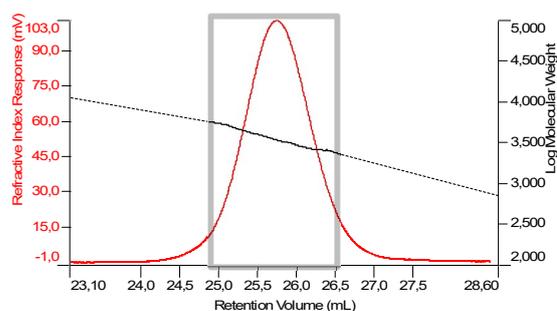


Figure 17 : Exemple de courbe de calibration (en noir) utilisée pour la caractérisation du PS<sup>d</sup> étudié en IIIIII.3.1

Nous avons utilisé le signal réfractométrique (ou signal RI) pour représenter les résultats de SEC dans les parties précédentes et nous sommes concentrés sur les volumes d'éluion d'intérêt dans la zone de 20 à 30 mL. Ces graphes ont été complétés par des histogrammes du signal RI en

---

fonction de la masse molaire obtenus grâce aux calibrations ou des graphes du signal RI en fonction de la masse molaire.



# **Chapitre 2 : Principes physico-chimiques transversaux**

## Chapitre 2 : Principes physico-chimiques transversaux

I. Introduction.....	40
II. Les polyélectrolytes .....	40
1. <i>Qu'est-ce qu'un polyélectrolyte ?</i> .....	40
2. <i>Le <b>PDMAEMA</b></i> .....	40
3. <i>Grandeurs relatives aux polyélectrolytes</i> .....	42
4. <i>Conformations des polyélectrolytes hydrophiles.</i> .....	44
5. <i>Applications aux copolymères synthétisés</i> .....	45
III. Réduction de l'or par radiolyse .....	47
1. <i>La radiolyse de l'eau</i> .....	47
2. <i>Alcools et radicaux <b>HO •</b></i> .....	48
3. <i>Réduction d'<b>AuIII</b>Cl<sub>4</sub> – dans l'eau</i> .....	48
4. <i>Dose absorbée</i> .....	50
IV. Diffusion .....	52
1. <i>Diffusion par un objet</i> .....	52
2. <i>Diffraction par un cristal</i> .....	53
3. <i>Réseau réciproque</i> .....	54
4. <i>Diffraction par une poudre cristalline</i> .....	55
5. <i>Facteur de forme</i> .....	56

## I. Introduction

Le chapitre 1 nous a permis de présenter comment synthétiser des copolymères amphiphiles à blocs *PS – PDMAEMA* de structure contrôlée (tailles variables des différents blocs et faible dispersité). Dans la suite de cette thèse, nous allons étudier comment ces copolymères se comportent à l'interface air-eau et sous forme de micelles gelées en solution aqueuse. Cependant la physico-chimie des polyélectrolytes (*PDMAEMA* notamment), la réduction de l'or par radiolyse et les techniques de diffusions sont des principes physico-chimiques transversaux que nous présenterons dans ce chapitre. Les techniques spécifiques à chaque géométrie seront présentées dans le chapitre relatif à celles-ci.

## II. Les polyélectrolytes

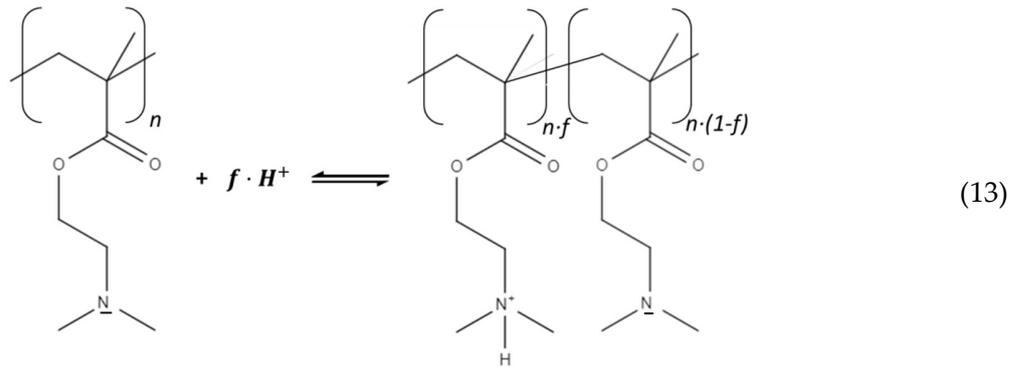
### 1. Qu'est-ce qu'un polyélectrolyte ?

Un polyélectrolyte est une macromolécule composée au moins en partie de monomères ionisables. Le taux de charge d'un polyélectrolyte, noté  $f$ , correspond au ratio du nombre de monomères chargés sur le nombre de monomères totaux. Si ces monomères peuvent porter une charge négative on parle de polyanion et inversement s'ils peuvent porter une charge positive on parle de polycation. Dans un solvant non-dissociant comme le THF utilisé lors de la synthèse les polyélectrolytes se comportent comme des chaînes neutres classiques. Dans un solvant dissociant (comme l'eau par exemple) les monomères ionisables se comportent de façon similaire à des couples acide/base et se protonnent ou se déprotonnent en fonction du  $pH$ . Lorsqu'ils sont sous forme chargée les monomères sont entourés de contre-ions, provenant de la dissociation des monomères et éventuellement de l'ajout d'électrolytes, qui se localisent de façon plus ou moins proches de la chaîne. L'ensemble monomère chargé/contre-ion forme un électrolyte (d'où le nom poly-électrolyte).

### 2. Le *PDMAEMA*

Le *PDMAEMA* est un polycation à  $pH$  acide, il est chargé positivement aux  $pH$  inférieur à son  $pK_a \approx 6 - 7$  et neutre aux  $pH$  basiques ( $pH > 8$ ). C'est un polyélectrolyte *hydrophile*, c'est-à-dire que la chaîne *PDMAEMA* est intrinsèquement hydrophile et donc soluble dans l'eau même lorsqu'il est neutre. C'est un polyélectrolyte *faible* ce qui signifie que sa charge dépend de l'environnement ( $pH$ , force ionique, ...).

La réaction de protonation du  $PDMAEMA_n$  est donnée dans l'équation (13), avec  $f$  le taux de protonation et  $n$  le degré de polymérisation du *PDMAEMA* :



Comme cette réaction de protonation est multiple on ne peut pas définir un  $pK_a$  exact. En effet il est plus facile de protoner un monomère si les autres monomères sont neutres que de protoner le dernier monomère non-protoné de la chaîne car celui-ci sera entouré de charges. On peut néanmoins définir un  $pK_{a,app}$  apparent qui s'écrit en fonction de  $f$  (équation (14)) [54] :

$$pH = pK_{a,app} + \log\left(\frac{1-f}{f}\right) \quad (14)$$

La protonation du *PDMAEMA* a été étudiée par Angelina Roudot lors de sa thèse[40]. Les tests ont été effectués sur des chaînes d'homopolymères *PDMAEMA*, sans bloc *PS* donc, assurant la solubilité du *PDMAEMA* dans l'eau. Le degré de protonation est obtenu par titration. Le graphe de titration obtenu est reproduit en Figure 18. Le  $pK_a$  du *DMAEMA* est donc d'environ 8.5 tandis que le  $pK_{a,app}$  du *PDMAEMA*<sub>250</sub> est plus faible entre 6 et 7. On notera que le degré de protonation est égal à 1 pour les  $pH < 4$  et égal à 0 pour les  $pH > 9$ .

Dans notre cas nous avons des copolymères à bloc *PS*<sub>36</sub> – *PDMAEMA*<sub>87-166</sub>, il devrait se protoner de la même manière que le *PDMAEMA*<sub>250</sub> testé. Cependant, comme le copolymère est insoluble dans l'eau il est très compliqué de mesurer le  $pH$  en présence du copolymère. Dans les géométries que nous allons étudier par la suite (micelles gelées et monocouche) nous faisons face à des structures spatialement contraintes et rien n'indique que le  $pH$  proche de la surface de la micelle ou de la monocouche, et donc ressenti par le bloc *PDMAEMA*, soit strictement le même que dans le reste de la solution. De plus, la mise en œuvre d'une mesure de  $pH$  précise de la sous-phase d'une monocouche est non-triviale avec les appareils à notre disposition (les cuves de Langmuir utilisées ont peu de profondeur pour utiliser un  $pH$  – mètre).

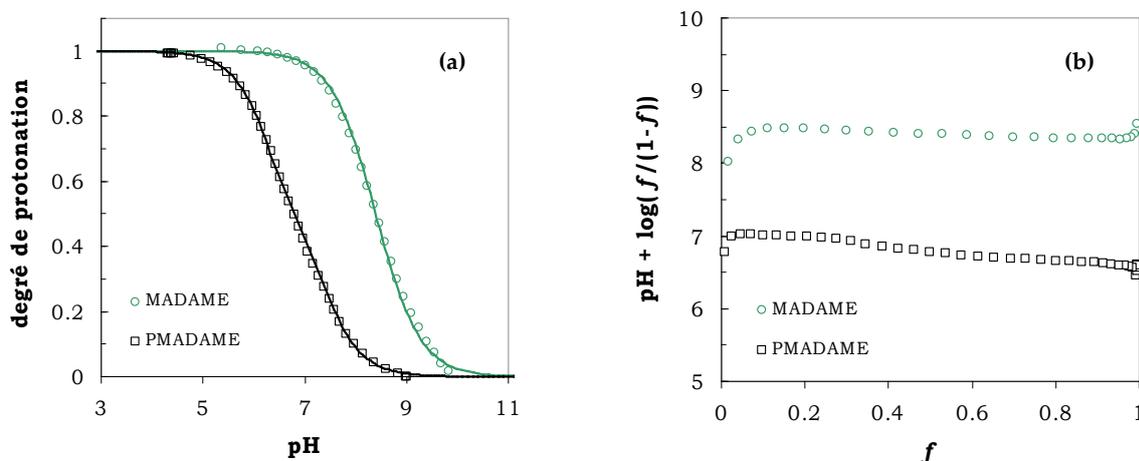


Figure 18 : Evolution du degré de protonation (a) et du  $pK_{a,app}$  (b) du DMAEMA et du PDMAEMA<sub>250</sub> en fonction du pH ou de  $f$  respectivement. MADAME est l'acronyme français de DMAEMA. Figure reproduite de la thèse d'A. Roudot.[40]

Pour pallier ces problèmes, nous avons donc défini un  $pH$  acide et un  $pH$  basique de référence. Le  $pH$  acide doit être suffisamment bas pour que la protonation du copolymère soit complète dans les deux géométries considérées. Les micelles gelées sont les solutions les plus denses en copolymères puisque la solution contient jusqu'à 0.5%<sub>w</sub><sup>6</sup> de PS<sub>36</sub> – PDMAEMA<sub>110</sub>. La concentration en copolymère dans la solution est donc  $c_{copo} = 24 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  soit  $c_{DMAEMA} = 110 \cdot c_{copo} = 2.6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Pour protoner complètement le copolymère il faut que la concentration en ions  $H^+$  soit supérieure à  $c_{DMAEMA}$  (pour pouvoir protoner chaque monomère) et qu'il reste suffisamment de  $H^+$  après avoir réagi avec les DMAEMA pour que le  $pH$  soit inférieur à 4. Nous avons choisi le plus grand  $pH$  entier répondant à ces conditions :  $pH = 2$ . Le  $pH$  après réaction avec les monomères sera  $pH = 2.1$ . Dans le cas du  $pH$  basique de référence la situation est plus simple. Si le  $pH$  est supérieur à 9 aucun DMAEMA n'est protonné et donc le  $pH$  ne varie pas. Nous avons choisi le  $pH$  de 10 comme  $pH$  basique de référence pour être sûr d'avoir un taux de protonation nul même dans le cas où notre copolymère se protonerait légèrement plus facilement que le PDMAEMA<sub>250</sub>.

### 3. Grandeurs relatives aux polyélectrolytes

Du fait de la présence de charges le long de la chaîne, la conformation des chaînes de polyélectrolytes est hautement influencée par les interactions électrostatiques ce qui leur confère des propriétés spécifiques vis-à-vis des chaînes classiques.

<sup>6</sup> On utilisera le symbole %<sub>w</sub> pour parler de pourcentage en masse.

Pour décrire les polyélectrolytes, aux grandeurs physiques utilisées pour décrire toutes les chaînes de polymère ( $a, M$ ), on ajoute les grandeurs spécifiques aux polyélectrolytes ( $l_b, f_{eff}, b$ ) :

- $a$  : taille d'un monomère au niveau de la chaîne. Dans notre cas  $a = 2.5 \text{ \AA}$  dans le cas d'un enchainement de deux carbones par monomère *DMAEMA*.
- $N$  : le nombre de monomères dans une chaîne, cela correspond dans notre cas aux degrés de polymérisation de chaque bloc.
- $l_b$  : la longueur de Bjerrum
- $f_{eff}$  : le taux de charge effectif
- $b$  : Distance moyenne entre deux charges successives portées par la chaîne.

La longueur de Bjerrum constitue la distance à laquelle l'énergie d'agitation thermique est égale à l'énergie coulombienne d'interaction entre deux charges élémentaires (équation (15)).

$$l_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon k_b T} \quad (15)$$

Avec  $e$  la charge élémentaire,  $\epsilon = \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$  la constante diélectrique de la solution exprimée en fonction de la constante diélectrique du vide  $\epsilon_0$  et relative  $\epsilon_r$ .  $k_b$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

Dans l'eau, la longueur de Bjerrum vaut  $7 \text{ \AA}$ . Cela veut dire que pour deux charges distantes de moins de  $7 \text{ \AA}$ , l'interaction électrostatique sera plus forte que l'agitation thermique. Dans le cas d'un polyélectrolyte, cela induit le phénomène de condensation de Manning[55, 56]. Cette théorie prévoit que la distance minimale entre deux charges élémentaires de la chaîne ne peut être inférieure à  $l_b$ . Si deux monomères successifs sont chargés, la distance entre eux étant  $a < l_b$ , l'un d'eux aura son contre-ion condensé proche de la chaîne. La charge de ce monomère et de son contre-ion condensé vue par les autres ions sera alors nulle. On dit alors que la charge effective de ce monomère est nulle et elle n'influe pas sur la conformation de la chaîne.

C'est pour cela que l'on introduit  $f_{eff} = \frac{b}{l_b} \cdot f$ , qui est le pendant de  $f$  tenant compte du phénomène de condensation de Manning. Dans notre cas, tous les monomères étant ionisables, la distance moyenne entre deux charges successives portées par la chaîne sera donc  $a$  et on aura  $f_{eff} = \frac{a}{l_b} \cdot f = 0.36$ . Pour que tous les monomères ionisables portent une charge effective il faut que  $f_{eff} = 1$ . Pour qu'un sur deux porte une charge il faut que  $f_{eff} > 0.5$  et pour qu'un sur trois porte une charge effective il faut que  $f_{eff} > 0.33$ . On peut donc déduire qu'un monomère *DMAEMA* sur trois au maximum peut porter une charge.

Donc notre chaîne chargée aura un contre-ion libre du fait de l'agitation thermique (l'entropie) pour deux contre-ions condensés (du fait des interactions électrostatiques). Les charges de la chaînes et les contre-ions libres peuvent interagir et auront une influence sur la

conformation de la chaîne. Pour préciser la portée de cette influence il faut introduire la longueur de Debye,  $\lambda_D$ [57-59] (équation (16)).

$$\lambda_D = \frac{1}{\sqrt{8\pi l_b N_A I}} \quad (16)$$

Avec  $N_A$  le nombre d'Avogadro et  $I$  la force ionique en  $mol.m^{-3}$  (équation (17)) :

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i C_i z_i^2 \quad (17)$$

Avec  $C_i$  la concentration en ions de valence  $z_i$ .

$\lambda_D$  correspond à la distance caractéristique à partir de laquelle les interactions électrostatiques sont écrantées par les ions en solution. Dans l'eau ultrapure (Millipore)  $\lambda_D \approx 1 \mu m$ , tandis que dans une solution aqueuse à  $pH = 2$  elle sera de  $\lambda_D \approx 3 nm$  et enfin de  $\lambda_D \approx 30 nm$  dans une solution aqueuse à  $pH = 10$ .

#### 4. Conformations des polyélectrolytes hydrophiles.

La théorie relative aux conformations des polyélectrolytes a été développée par de Gennes dans son livre *Scaling concept in polymer physics*[60] où il développe notamment la notion de blob électrostatique à partir du travail d'Oosawa[56].

Prenons le cas d'un polyélectrolyte dans une solution de  $\lambda_D$  grande vis-à-vis de  $l_b$ . On a une chaîne avec un enchaînement de monomères dont certains sont sous forme de paires de charge dissociées. Ces paires de charges se repoussent les unes les autres on s'attendrait à ce que la chaîne forme un bâton pour maximiser la distance entre les paires. Cependant une conformation en bâton serait extrêmement défavorable entropiquement et dans les faits les chaînes de polyélectrolytes se comportent comme les chaînes neutres à petite échelle (quelques monomères). On introduit donc le concept de blob électrostatique : il s'agit de la taille  $\xi_e$  à partir de laquelle les répulsions électrostatiques sommées sur toutes les paires de charges sont égales à l'énergie thermique. Pour des distances plus grandes que la taille du blob les répulsions des paires de charges sont plus fortes que l'énergie thermique et donc forment un bâton. La conformation du polyélectrolyte est donc un enchaînement de blob électrostatique de rayon  $\xi_e$ . Les blobs sont tous alignés et dans chaque blob la chaîne se comporte comme une chaîne neutre.

On illustre la notion de blob dans les figures suivantes, chaque monomère est représenté par un point (rouge ou noir) et les blobs électrostatiques sont indiqués par des cercles gris.

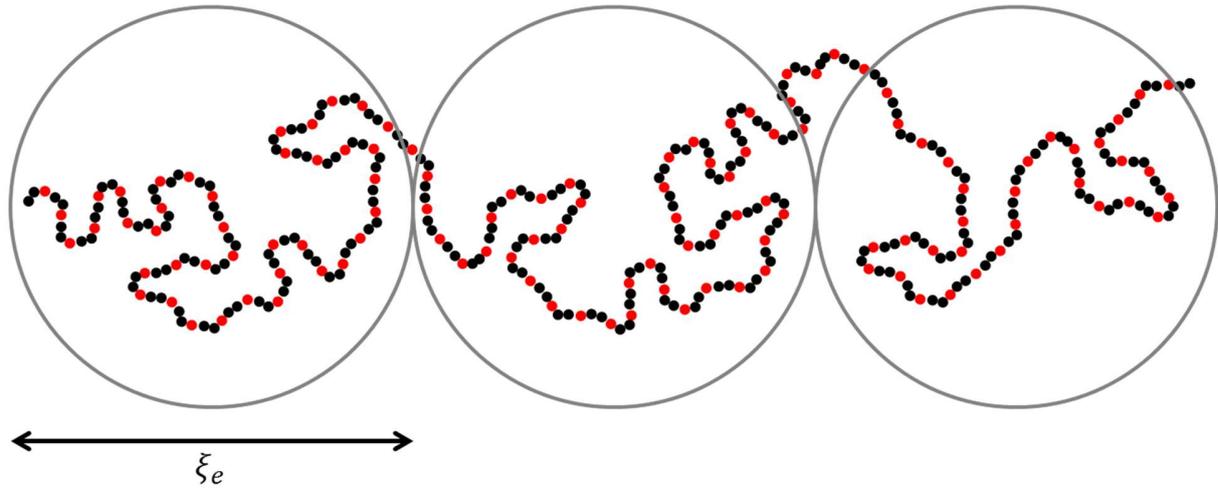


Figure 19 : Illustration d'un enchainement de trois blobs électrostatiques (cercle gris). La chaîne est une illustration d'une chaîne polyélectrolyte, similaire au PDMAEMA en milieu acide, où un monomère sur trois a sa charge et son contre-ion dissocié (en rouge) et deux sur trois ont leur charge condensée (en noir).

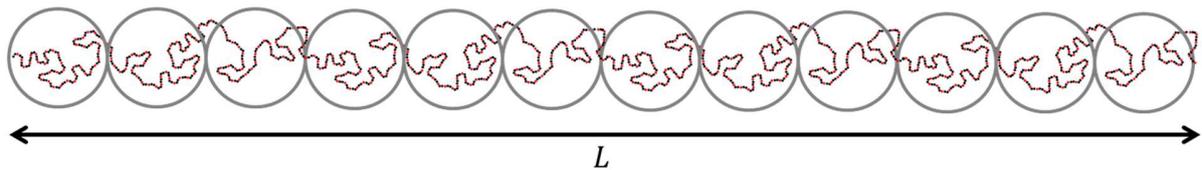


Figure 20 : Illustration de la même chaîne à grande échelle. La longueur totale du polyélectrolyte  $L$  est le produit du nombre de blob et de  $\xi_e$ .

Dans le cas d'une chaîne isolée on peut exprimer  $L$  suivant l'équation (18) :

$$L_{PE} = a \cdot N \cdot \left(\frac{l_b}{a}\right)^{\frac{\nu-1}{\nu-2}} \cdot f_{eff}^{\frac{2\nu-2}{\nu-2}} = N_e \cdot \xi_e \quad (18)$$

Avec  $\nu$  l'exposant de Flory[61] qui vaut 0.5 en solvant  $\theta$  et 0.6 en bon solvant et  $N_e$  le nombre de blob électrostatique.

## 5. Applications aux copolymères synthétisés

Si on calcule  $L_{PE}$  pour le bloc PDMAEMA du copolymère  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  en bon solvant (l'eau à  $pH = 2$  est un bon solvant du DMAEMA) on a  $L_{PE} = 206 \text{ \AA}$ . On peut comparer cette longueur à deux autres longueurs :

- $L_C$  : La longueur de contour. C'est la longueur du copolymère en suivant la chaîne et donc  $L_C = a \cdot N$ .
- $R_g$  : Le rayon de giration. C'est dans le cas d'une chaîne neutre, la distance entre l'extrémité de l'espace occupé par le polymère et son centre de masse. On a  $R_g =$

$l_K \cdot N^\nu = a \cdot N^\nu$  avec  $\nu$  l'exposant de Flory et  $l_K$  la longueur de Kuhn qui dans le cas d'une chaîne flexible comme le *PDMAEMA* et le *PS* vaut  $a$ . Dans le cas d'un fondu de polymère, comme le *PS* dans l'air par exemple, la chaîne est gaussienne et on a  $R_g = a \cdot \left(\frac{N}{6}\right)^{\frac{1}{2}}$ .

Pour le bloc *PDMAEMA* du copolymère *PS*<sub>36</sub> – *PDMAEMA*<sub>110</sub> on a  $L_C = 275 \text{ \AA}$  et  $L_n = 42 \text{ \AA}$ . Le caractère polyélectrolyte du *PDMAEMA* induit donc une extension de la chaîne vis-à-vis du cas d'une chaîne neutre.

On présente de façon synthétique dans le Tableau 9 les longueurs théoriques des copolymères *PS* – *PDMAEMA* en séparant le bloc *PS*, considéré gaussien, et le bloc *PDMAEMA* considéré polyélectrolyte en bon solvant. La justification est que le bloc *PS* sera soit à l'air libre dans le cas de l'étude des monocouches, soit fondu dans le cœur des micelles gelées. Il ne sera jamais solvato et donc sera gaussien. Le bloc *PDMAEMA* par contre sera dans les deux cas solvato dans l'eau, un bon solvant du *PDMAEMA*.

	Bloc <i>PS</i>		Bloc <i>PDMAEMA</i>		
	$L_C$	$R_g$	$L_{PE}$	$L_C$	$R_g$
<b><i>PS</i><sub>36</sub> – <i>PDMAEMA</i><sub>87</sub></b>	90 Å	6 Å	163 Å	218 Å	36.4 Å
<b><i>PS</i><sub>36</sub> – <i>PDMAEMA</i><sub>110</sub></b>	90 Å	6 Å	206 Å	275 Å	42 Å
<b><i>PS</i><sub>36</sub> – <i>PDMAEMA</i><sub>165</sub></b>	90 Å	6 Å	309 Å	413 Å	53.5 Å
<b><i>PS</i><sub>30</sub><sup>d</sup> – <i>PDMAEMA</i><sub>100</sub></b>	75 Å	5.6 Å	187 Å	250 Å	39.6 Å

Tableau 9 : Résumé des longueurs théoriques des blocs *PS* et *PDMAEMA* des copolymères synthétisés lors de cette thèse. La longueur réelle des blocs devrait être  $R_g$  pour le groupe *PS* gaussien et  $L_{PE}$  pour le bloc *PDMAEMA*.  $\nu$  est pris égal à 0.6 pour le *PDMAEMA*.

### III. Réduction de l'or par radiolyse

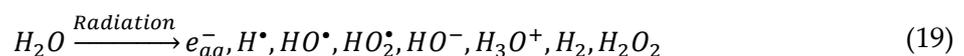
La synthèse par radiolyse est l'une des méthodes de synthèse de nanoparticules les plus versatiles. L'envoi de rayonnement ionisant tels que des faisceaux de particules, des rayons X et des rayons gamma au travers d'une solution aqueuse d'ions métalliques induit l'excitation des molécules d'eau et ce faisant la formation de plusieurs espèces très réductrices dont notamment des électrons solvatés ( $e_{aq}^-$ ). Ces espèces vont ensuite réduire les ions métalliques à proximité formant des clusters d'atomes métalliques réduits. Son principal avantage est de former des nanoparticules monodisperses du fait de la formation rapide et homogène dans la solution de nombreux points de nucléation. De plus la technique est aisément transposable à de nombreux métaux nobles[62] (or[63], argent[32, 64], platine[65], palladium[31]) ou non (Co, Ni, Zn, Pb, Cu)[66].

La synthèse par radiolyse de nanoparticules d'or sera présentée en commençant par la formation des espèces réductrices par la radiolyse de l'eau dans le cas général puis en présentant les réactions mises en jeu lors de la réduction des ions  $AuCl_4^-$  qui nous intéresse plus particulièrement dans le cadre de cette thèse.

#### 1. La radiolyse de l'eau

La radiolyse de l'eau[67] est mise en évidence par Giesel[68, 69] peu après la découverte du radium ; il observe la production de  $H_2$  dans les solutions aqueuses de sel de radium assimilée à une électrolyse sans électrodes. Suite à cette découverte et la mise en évidence de la formation d' $H_2O_2$  par Kernbaum[70], Debiere[71] est le premier à proposer que cette production d' $H_2$  et de  $H_2O_2$  résulte de la formation de radicaux  $H^\bullet$  et  $HO^\bullet$ . La compréhension de la radiolyse de l'eau progressa pendant et après la seconde guerre mondiale avec la compréhension des mécanismes de formation des espèces  $H_2$  et  $H_2O_2$  à partir des espèces radicalaires[72] cependant l'électron solvaté ( $e_{aq}^-$ ) restait à observer. Ce fut chose faite au début des années 60 de façon indirecte[73, 74] et directe[75-77] grâce au développement de la radiolyse pulsée[78]. Cette technique est encore aujourd'hui la technique de choix pour déterminer les cinétiques des réactions de radiolyse des différentes espèces.

L'effet des rayonnements ionisants sur les solutions aqueuses est dorénavant globalement bien compris[79, 80] et peut être résumé synthétiquement dans l'équation (19) énonçant toutes les espèces formées lors de la radiolyse de l'eau.

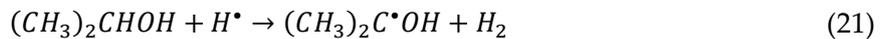
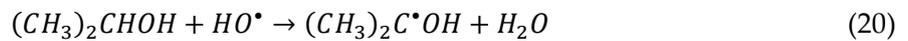


A chacun de ces produits de radiolyse on peut associer un rendement radiolytique  $G$  qui décrit la quantité de matière du produit pour un joule déposé par la radiation (en  $\mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ). À  $pH = 7$  ces rendements sont [67, 81, 82] respectivement de  $G(e_{aq}^-) = 0.28 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ ,  $G(H^\bullet) = 0.06 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  et  $G(HO^\bullet) = 0.28 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  pour les trois espèces radicalaires principales. En  $pH$  acide une partie des électrons solvatés réagissent avec les ions  $H^+$  pour former  $H^\bullet$  diminuant ainsi le rendement  $G(e_{aq}^-)$  mais augmentant celui en  $H^\bullet$ . À  $pH = 0.5$  la quasi-totalité des électrons solvatés sont captés par les ions  $H^+$  et on a donc [67, 83]  $G(e_{aq}^-) = 0 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$  et  $G(H^\bullet) = 0.38 \mu\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}$ .

Parmi ces espèces,  $e_{aq}^-$  et  $H^\bullet$  sont des réducteurs de potentiels rédox [84] respectifs  $E^0(H_2O / e_{aq}^-) = -2.87 V_{NHE}$  et  $E^0(H^+ / H^\bullet) = -2.31 V_{NHE}$  à  $pH = 7$  et  $HO^\bullet$  est un oxydant de potentiel rédox [82]  $E^0(HO^\bullet / H_2O) = 2.34 V_{NHE}$  à  $pH = 7$ . Les espèces réductrices seront à même de réduire les ions métalliques jusqu'au degré d'oxydation 0 tandis que les radicaux  $HO^\bullet$  s'y opposeront.

## 2. Alcools et radicaux $HO^\bullet$

Les radicaux  $HO^\bullet$  sont des inhibiteurs de la radiolyse du fait de leur caractère fortement oxydant. Afin de limiter leur nocivité vis-à-vis de la réduction de l'or, on peut utiliser des alcools courts (propan-2-ol par exemple) qui vont réagir avec les ions  $HO^\bullet$  et  $H^\bullet$  suivant les équations (22) et (23). [85]

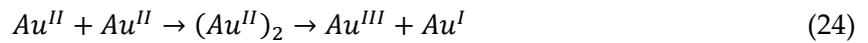


Avec  $k_{(22)} = 1.9 \cdot 10^9 L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $k_{(23)} = 7.4 \cdot 10^7 L \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  les constantes de vitesse de ces deux réactions. Le radical  $(CH_3)_2C^\bullet OH$  formé a un potentiel rédox  $E^0((CH_3)_2CO / (CH_3)_2C^\bullet OH) = -1.8 V_{NHE}$  et est donc réducteur. L'ajout d'alcool permet donc d'augmenter le ratio du nombre de radicaux réducteurs sur le nombre de radicaux oxydants.

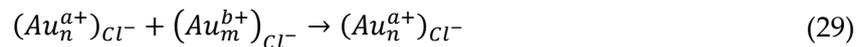
## 3. Réduction d' $Au^{III}Cl_4^-$ dans l'eau

La réduction des ions  $Au^{III}Cl_4^-$ , usuellement notés  $AuCl_4^-$ , en  $Au^0$  est un processus en trois étapes [81, 86]. La première étape est la réaction du complexe  $Au^{III}Cl_4^-$  avec l'une des deux espèces réductrices formées en solution  $e_{aq}^-$  ou  $H^\bullet$  pour former le complexe  $Au^{II}Cl_4^{2-}$  (équations (22) et (23)). Les  $Au^{II}$ , espèces moins stables que les degrés d'oxydation III et I, dimérisent puis dismutent en  $Au^{III}$  et  $Au^I$  (équation (24)). Enfin  $Au^I$  est à son tour réduit par l'une des espèces réductrices (équations (25) et (26)) pour former l'espèce  $Au^0$ . Pour la réaction (24), les espèces  $Au^{III}$ ,  $Au^{II}$  et  $Au^I$  sont complexées par entre 2 et 4  $Cl^-$ .





Les espèces  $Au^0$  vont ensuite dimériser avec des espèces  $Au^I$  pour former des clusters de quelques atomes entourées de  $Cl^-$  (équation (27)). Ces clusters peuvent à leur tour s'agréger pour former des clusters plus gros (équations (28) et (29)).



Les ions du cluster peuvent être réduits par les espèces réductrices en solution. Cette réduction est même bien plus favorable que pour le complexe en solution pour le passage du degré d'oxydation I à 0 puisque le potentiel rédox de l'espèce à la surface d'un cluster est bien plus élevée que celui de l'espèce en solution (Figure 21).

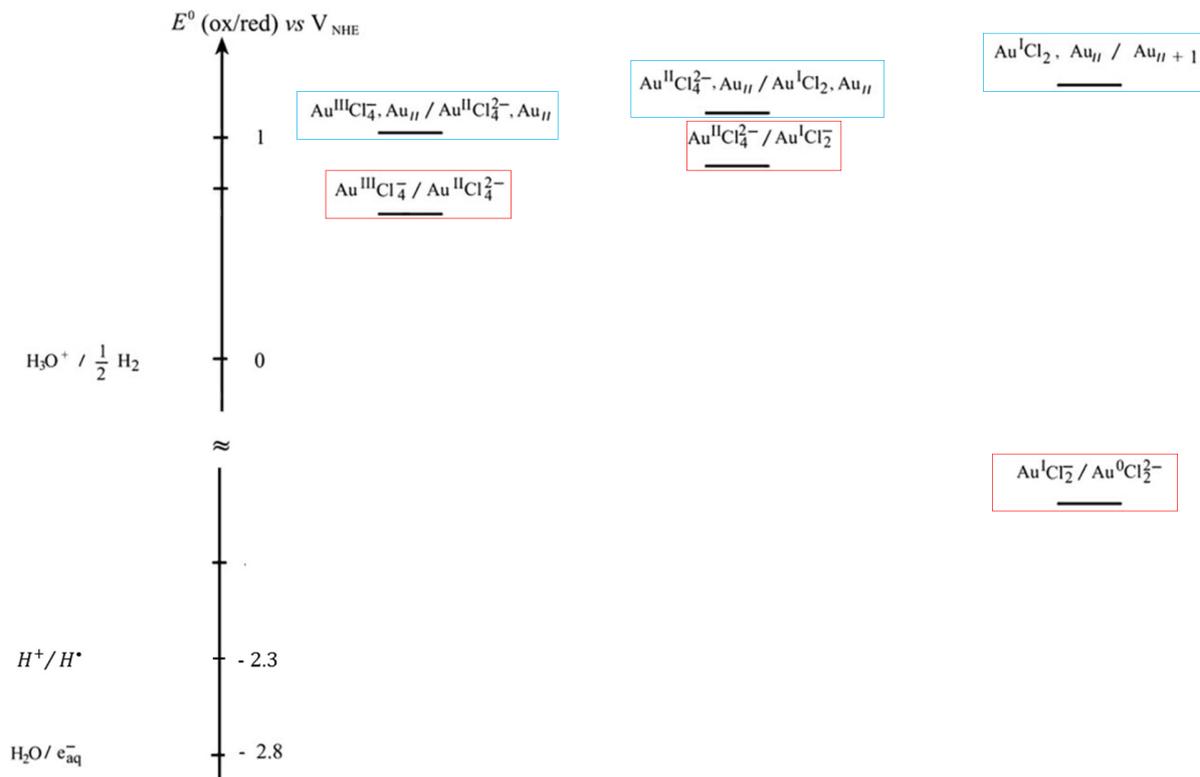


Figure 21 : Diagramme, tiré de la publication de Gachard et al.[27], des potentiels rédox des différents ions métalliques en solution (cadres rouges) et à la surface d'un cluster (cadres bleus) et des potentiels des radicaux réducteurs[82, 84].

On remarquera également sur cette figure que le potentiel rédox du couple  $Au^I Cl_2^- / Au^0 Cl_2^{2-}$  est bien plus faible que les autres. Cette valeur plus faible se traduit en pratique par une réduction préférentielle des espèces  $Au^{III}$  en solution vis-à-vis des espèces  $Au^I$  et donc à l'absence d' $Au^0$  en solution tant que la concentration en espèces  $Au^{III}$  n'est pas de l'ordre de grandeur de la concentration en espèce  $Au^I$ . Ceci induit une dose d'induction, mise en évidence par Gachard et al.[27], qui augmente avec la concentration en ions  $Au^{III}$  où les espèces  $Au$  ne sont pas réduites en deçà du degré d'oxydation I.

#### 4. Dose absorbée

La dose absorbée par une solution se mesure en Gray (unité Gy). 1 Gy correspond à la dose de rayonnement nécessaire pour déposer une énergie d'1 J dans un milieu homogène d'1 kg. On a donc  $1 Gy = 1 \frac{J}{kg} = 1 m^2 \cdot s^{-2}$ . La dose adsorbée, dans le cas des rayons X, par une solution aqueuse dépend de plusieurs facteurs :

- Le ratio de rayonnement absorbé par la solution. L'ordre de grandeur de celle-ci pour des photons X d'énergie 18 keV est de 8.7% pour 1 mm[32] de solution.

- Le flux de photons par unité de temps  $\phi_{\text{photon}}$ .
- L'énergie du photon  $E_{\text{photo}}$ .

On a alors le débit de dose  $D$  en  $\text{Gy} \cdot \text{s}^{-1}$  :

$$D = \frac{\phi_{\text{photon}} \cdot E_{\text{photon}} \cdot 0.09 * e_{\text{échantillon}}}{m_{\text{échantillon}}} \quad (30)$$

Avec  $e_{\text{échantillon}}$  l'épaisseur de l'échantillon et  $m_{\text{échantillon}}$  la masse de la zone irradiée. On obtient alors la dose déposée en solution en multipliant le débit de dose par la durée d'irradiation. L'ordre de grandeur de dose absorbée par une solution contenant  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$  pour réduire les ions or est de 1 à 10  $\text{kGy}$ [27].

## IV. Diffusion

Les techniques de diffraction de rayons X et de neutrons font partie des techniques les plus populaires et efficaces pour déterminer des structures tridimensionnelles. Dans le cadre de cette thèse nous avons utilisé la diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD) lors de l'étude de surface (chapitre 3 et 4) et la diffusion de rayons X et de neutrons aux petits angles (SAXS et SANS) lors de l'étude en volume (chapitre 5). Nous présenterons ci-dessous la diffraction dans le cadre général et nous présenterons les spécificités de chaque technique dans leur chapitre respectif.

### 1. Diffusion par un objet

L'interaction entre une onde incidente et la matière est abondamment décrite dans la littérature [87-91]. Lorsqu'un faisceau incident de neutrons ou de rayons X arrive sur un échantillon, une partie du faisceau sera diffusée par les diffuseurs présents (atomes et/ou électrons) (Figure 22).

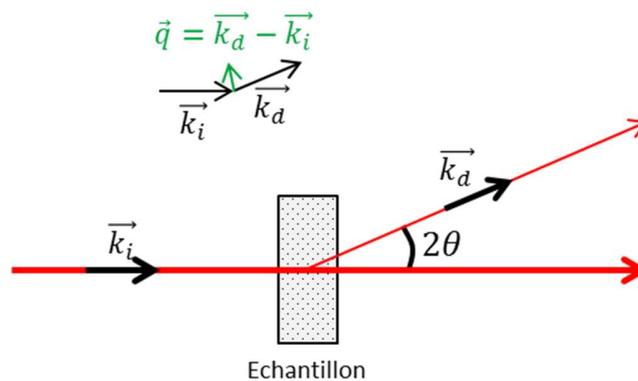


Figure 22 : Représentation schématique d'un faisceau diffracté par un échantillon.

Si l'on note l'onde incidente  $\psi_i(\vec{r}, t)$  et  $\psi_d(\vec{r}, t)$  l'onde diffusée par un diffuseur ponctuel unique, on a :

$$\psi_i(\vec{r}, t) = A_0 \cdot \exp\left(i(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - \omega t)\right) \quad (31)$$

$$\psi_d(\vec{r}, t) = A_0 \cdot \frac{b}{r} \cdot \exp\left(i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - \omega t)\right) \quad (32)$$

Avec  $A_0$  l'amplitude de l'onde incidente,  $\vec{r}$  le vecteur position centré sur l'objet diffusant,  $\vec{k}_i$  et  $\vec{k}_d$  les vecteurs d'onde incident et diffusé,  $\omega$  la pulsation de l'onde et  $b$  la longueur de

diffusion avec  $\vec{q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$  le vecteur de diffusion. Dans ce cas la diffusion est élastique cas la pulsation n'est pas modifiée.

L'intensité totale diffusée étant définie par l'équation (33) :

$$I_d = \psi_d(\vec{r}, t) \cdot \psi_d(\vec{r}, t)^* \quad (33)$$

Expérimentalement on construit les diffractogrammes en mesurant l'intensité diffusée en fonction de l'angle  $\theta$  ou de  $q$  sachant que  $q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)$ .

Si l'on considère un objet diffusant non ponctuel (un atome par exemple), l'onde diffusée par cet objet s'exprime selon l'équation (34) :

$$\psi_d(\vec{r}, t) = \frac{A_0}{r} \cdot \left( \iiint_{P \in \text{objet}} \rho_{\text{objet}}(\vec{r}_P) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_P) \cdot dV \right) \cdot \exp(i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - \omega t)) \quad (34)$$

Avec  $\rho_{\text{objet}}$  la densité de longueur de diffusion et  $\vec{r}_P$  la position du diffusant. Le terme entre parenthèses correspond à la somme sur l'ensemble des diffuseurs  $P$  de l'objet de leur densité de longueur de diffusion multipliée par un facteur de déphasage dû à la position respective des diffuseurs dans l'objet.

## 2. Diffraction par un cristal

Un cristal est un ensemble organisé d'objets diffusants. La position de chaque objet  $j$  diffusant dans l'espace peut être repérée dans l'espace par  $\vec{R}_j = u \cdot \vec{a} + v \cdot \vec{b} + w \cdot \vec{c}$  avec  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs de maille du cristal et  $u$ ,  $v$  et  $w$  des entiers naturels. L'onde diffusée par un tel cristal est la somme des ondes diffusées par chaque objet de ce cristal multipliée par un facteur de déphasage dû à la position respective des objets dans le cristal (équation (35)).

$$\psi_d(\vec{r}, t) = \frac{A_0}{r} \cdot \left( \sum_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j) \cdot \left( \iiint_{P \in \text{objet}_j} \rho_{\text{objet}_j}(\vec{r}_P) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_P) \cdot dV \right) \right) \cdot \exp(i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - \omega t)) \quad (35)$$

Si tous les objets diffusants sont les mêmes on peut séparer la contribution de la structure cristalline de celle de la constitution interne des objets diffusants. On peut alors écrire l'équation (36) :

$$\psi_d(\vec{r}, t) = \frac{A_0}{r} \cdot S(\vec{q}) \cdot F(\vec{q}) \cdot \exp(i(\vec{k}_d \cdot \vec{r} - \omega t)) \quad (36)$$

Avec  $S(\vec{q})$  le facteur dit « de structure » et  $F(\vec{q})$  le facteur dit « de forme ». Le facteur de structure résulte de l'organisation spatiale des objets les uns par rapport aux autres et le facteur de forme à l'organisation interne de ceux-ci.

$$S(\vec{q}) = \sum_j \exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j)$$

et

$$F(\vec{q}) = \iiint_{P \in \text{objet}} \rho_{\text{objet}}(\vec{r}_P) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_P) \cdot dV \quad (37)$$

Le facteur de structure étant une somme triple d'exponentielles de déphasages constants, on retrouve la formule des réseaux avec l'équation (37):

$$|S(\vec{q})|^2 = \frac{\sin^2(U\vec{q} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{\sin^2(V\vec{q} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{b})} \cdot \frac{\sin^2(W\vec{q} \cdot \vec{c})}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{c})} \quad (38)$$

où U, V et W sont le nombre de répétitions d'objets diffusants dans les directions  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$ . On aura une intensité maximale pour  $|S(\vec{q})|^2$  non nul, c'est-à-dire lorsque :

$$\begin{aligned} i\vec{q} \cdot \vec{a} &= 2h\pi \\ i\vec{q} \cdot \vec{b} &= 2k\pi \\ i\vec{q} \cdot \vec{c} &= 2l\pi \end{aligned} \quad (39)$$

Avec  $h, k$  et  $l$  les indices de Miller, des entiers. Ces trois conditions sont les conditions de Laue.

Plus le nombre de répétitions U, V et W est important, plus l'intensité diffusée diminuera vite à partir des maxima repérés par les indices de Miller. La largeur des pics de diffraction permet ainsi de remonter à une information sur la taille des cristaux diffusants. Par exemple dans le cas d'une nanoparticule, la largeur du pic de diffraction permet de remonter à sa taille.

### 3. Réseau réciproque

À un réseau cristallin  $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$  donné on peut associer une réseau réciproque  $\vec{a}^*, \vec{b}^*, \vec{c}^*$  tel que :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \wedge \vec{c}}{V_{\text{maille}}}, \vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{c} \wedge \vec{a}}{V_{\text{maille}}}, \vec{c}^* = 2\pi \frac{\vec{a} \wedge \vec{b}}{V_{\text{maille}}} \quad (40)$$

Dans ce réseau on peut reformuler les conditions de Laue, on a  $|S(\vec{q})|^2$  maximum pour

$$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \text{ avec } h, k, l \text{ entiers} \quad (41)$$

Les maxima de diffraction se situent donc au niveau des nœuds du réseau réciproque. À chaque nœud du réseau réciproque on peut associer un indice  $(h k l)$  par exemple  $(111)$  ou  $(1\bar{1}2)$  qui correspondent respectivement aux vecteurs de diffusion  $\vec{q}_{(111)} = \vec{a}^* + \vec{b}^* + \vec{c}^*$  ou  $\vec{q}_{(1\bar{1}2)} = \vec{a}^* - \vec{b}^* + 2\vec{c}^*$ .

#### 4. Diffraction par une poudre cristalline

La diffraction par un monocristal produit une figure de diffraction composée de tâches discrètes (Figure 23, gauche). La diffraction par une poudre correspond à la figure de diffraction obtenue dans le cas où l'échantillon contient un grand nombre de monocristaux non organisés et distribués angulairement de façon isotrope. Dans ce cas aucune direction n'est privilégiée et les figures de diffraction obtenues sont des anneaux concentriques (Figure 23, droite). Le rayon de ces anneaux informera sur les distances entre les plans de diffractions et donc sur la structure cristalline tandis que leur largeur renseignera sur la taille des cristaux diffusants.

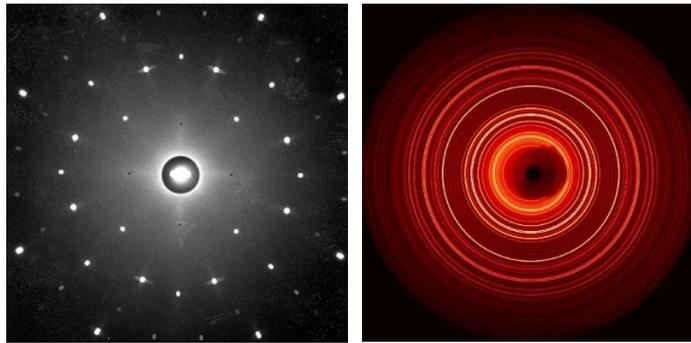


Figure 23 : Diffraction d'un cristal[92] (gauche) et d'une poudre (droite) de l'olivine[93].

Pour obtenir ces informations on procède à une intégration azimutale, c'est-à-dire une intégration de l'intensité à  $q$  constant (le long des anneaux). On obtient alors un graphe de l'intensité en fonction de  $q$  ou de  $\theta$ . La Figure 24 représente l'intégration azimutale de l'intensité diffractée pour un cristal d'or infini avec la numérotation des pics par leur indice  $(hkl)$ .

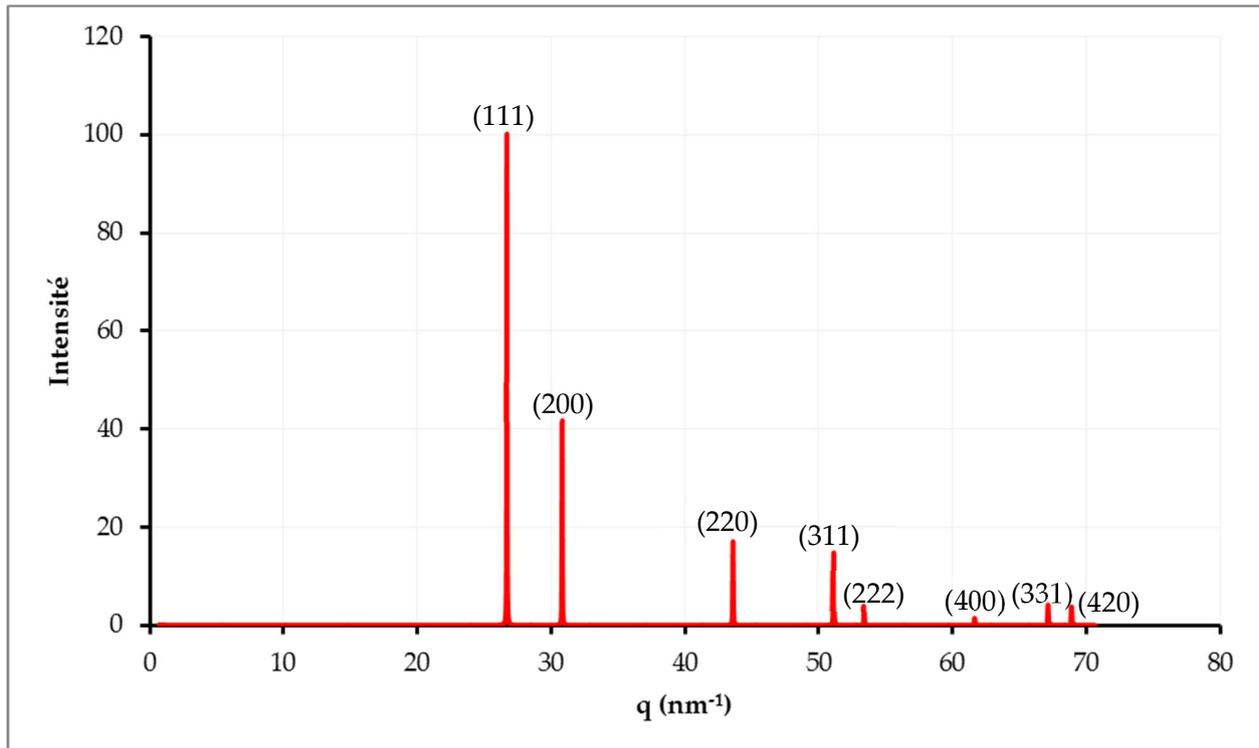


Figure 24 : Diffraction d'un cristal infini d'or intégré azimuthalement. Les pics sont par leur indice (hkl).

## 5. Facteur de forme

La diffraction est une technique mettant en jeu des interférences. Que ce soit dans le facteur de structure  $S(\vec{q})$  ou le facteur de forme  $F(\vec{q})$ , le facteur clé est le déphasage  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{R}_j)$  pour le facteur de structure et  $\exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_p)$  pour le facteur de forme.

Dans le cas du facteur de forme  $F(\vec{q}) = \iiint_{P \in \text{objet}} \rho_{\text{objet}}(\vec{r}_p) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_p) \cdot dV$  ce déphasage va être intégré sur l'objet diffusant avec une pondération ( $\rho_{\text{objet}}(\vec{r}_p)$ ) décrivant la propension à diffuser de chaque partie de l'objet. Pour un objet homogène, cette pondération est constante et peut donc être sortie de l'intégrale. Le facteur de forme ne dépend plus alors que de l'intégration du déphasage sur le volume de l'objet. Il existe de nombreuses bases de données de facteur de forme par exemple celle du NIST[94] directement implémentés dans les différents logiciels d'ajustements disponibles pour chaque technique de diffraction. Néanmoins l'évolution de l'intensité diffusée répond à quelques règles générales liées au déphasage.

L'intensité diffusée est maximale lorsque la gamme de déphasage parcourue est faible, c'est-à-dire quand  $\vec{q} \cdot \vec{r}_p$  est petit devant  $2\pi$ ,  $\forall P \in \text{objet}$ . Plus la gamme de déphasage parcourue est grande plus il y aura d'interférences destructives et donc plus l'intensité diffusée mesurée sera faible.

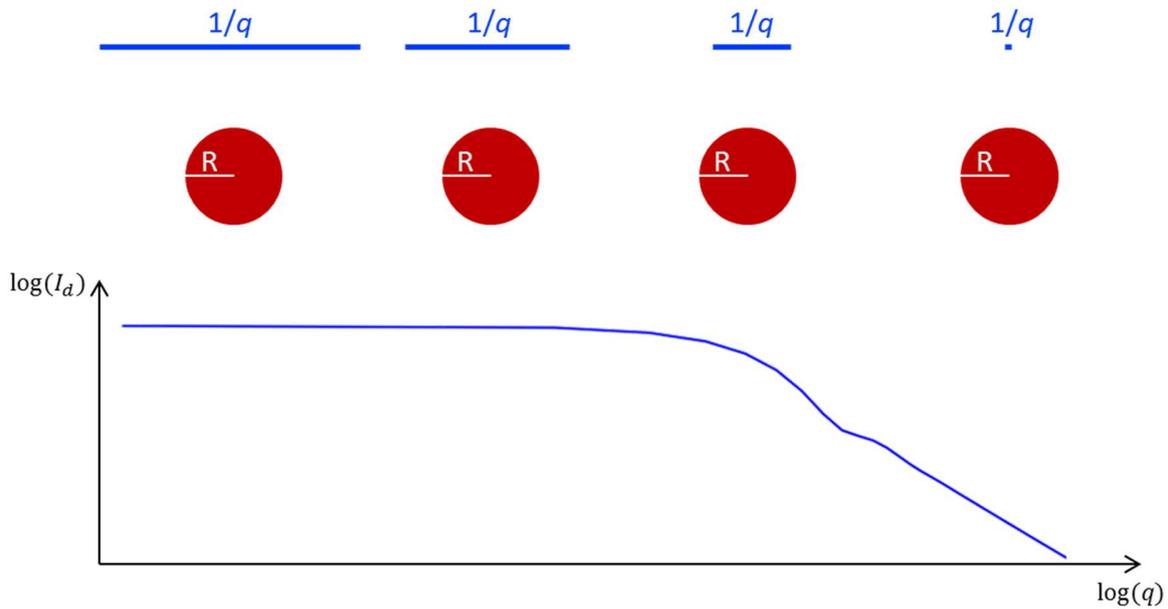


Figure 25 : Représentation schématique des distances  $1/q$  sondées par diffraction (en bleu) pour des sphères de rayons  $R$  (en rouge). La courbe représente l'évolution de l'intensité diffusée en fonction de  $q$ .

Prenons le cas d'une sphère homogène de rayon  $R$  (Figure 25). La condition  $\vec{q} \cdot \vec{r}_p$  est petit devant  $2\pi$  peut-être reformulée en  $1/q$  est grand devant  $R$ , dans ce cas la gamme de déphasage parcourue est faible, les interférences seront constructives et donc l'intensité diffusée grande (les deux premiers schémas à gauche sur la Figure 25). Dans le cas limite où  $q = 0$ , le terme de déphasage est nul et il n'y a pas d'interférence. Toutes les ondes sont en phase et l'intensité mesurée permet de déterminer la quantité de diffuseurs. Lorsque  $1/q$  est de l'ordre de  $R$  (troisième schéma de la Figure 25), le déphasage est suffisamment grand pour induire des interférences destructives entre les ondes diffusées, l'intensité diffusée mesurée commence à diminuer. Enfin dans le dernier cas,  $1/q$  est petit devant  $R$  et il y a autant d'interférences destructives que constructives ce qui résulte en une intensité diffusée bien plus faible.

Si l'on compare maintenant le facteur de forme de sphères de rayon  $R$  et de cylindres de rayon  $R$  et de longueur  $L$  (Figure 26), on observe dans le cas des sphères une rupture de pente unique pour  $1/q = R$  suivie d'une décroissance rapide de l'intensité. Tandis que dans le cas des cylindres on observe une première rupture de pente pour  $1/q = L$  suivie d'une décroissance lente, puis une seconde rupture de pente pour  $1/q = R$  suivie d'une décroissance rapide.

Au final, on remarque que les ruptures de pentes dans le tracé de l'intensité diffusée correspondent aux moments où  $1/q$  est proche d'une distance caractéristique de l'objet (et donc que le déphasage est proche de 1). De plus la pente de décroissance permet d'obtenir une information sur le type d'objet en présence.

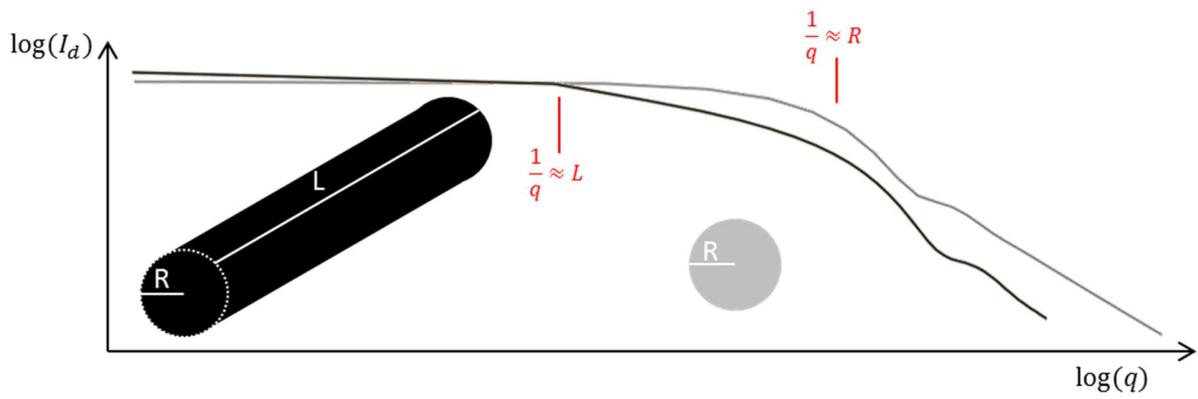


Figure 26 : Représentation schématique des facteurs de forme d'une sphère de rayon  $R$  et d'un cylindre de rayon  $R$  et de longueur  $L$ .



**Chapitre 3 : Etude de la monocouche de  
*PS – PDMAEMA* à l'interface air/eau**

# Chapitre 3 : Etude de la monocouche de *PS – PDMAEMA* à l'interface air/eau

I. Introduction.....	63
II. Etude des films de Langmuir.....	64
1. Isotherme $\Pi - A$ .....	64
1.1. Grandeurs thermodynamiques.....	65
1.2. Principe de l'isotherme $\Pi-A$ .....	65
2. Réflectivité de Neutrons .....	68
2.1. Principe et grandeurs.....	68
2.2. Quelques exemples de courbes de réflectivité de neutrons.....	70
III. Etude des monocouches de copolymère <i>PS – PDMAEMA</i> .....	77
1. Monocouche de copolymère <i>PS – PDMAEMA</i> sur sous-phase acide.....	77
1.1. Isothermes de Langmuir du <i>PS36 – PDMAEMA110</i> .....	77
1.2. Isotherme du <i>PS30d – PDMAEMA100</i> sur sous-phase acide .....	86
1.3. Réflectivité de neutrons.....	86
1.4. Conclusion de l'étude de la monocouche sur sous-phase acide .....	107
2. Monocouche de copolymère <i>PS – PDMAEMA</i> sur sous-phase basique.....	108
1.1. Isothermes $\Pi-A$ .....	108
2.1. Réflectivité de neutrons.....	111
2.2. Conclusion de l'étude de la monocouche sur sous-phase basique .....	119
3. Influence de la taille du copolymère .....	120
3.1. Sous-phase acide .....	120
3.2. Sous-phase basique.....	121
4. Paramètres mineurs.....	125
4.1. Acide fort utilisé.....	126
4.2. Force ionique.....	127
4.3. Température.....	128

---

IV. Monocouches de copolymère <b>PS – PDMAEMA</b> et <b>AuCl<sub>4</sub></b> – .....	129
1. Cas de la sous-phase basique .....	129
2. Isothermes de Langmuir .....	130
3. Microscopie à angle de Brewster .....	133
3.1. Principe de la microscopie à angle de Brewster .....	133
3.2. Monocouche de <b>PS30d – PDMAEMA100</b> sur sous-phase acide en présence d'ions <b>AuCl<sub>4</sub></b> – .....	134
4. Réflectivité de neutrons .....	135
5. Bilan du comportement des monocouches de <b>PS – PDMAEMA</b> sur sous-phase acide en présence d'ions <b>AuCl<sub>4</sub></b> – .....	151

## I. Introduction

La radiolyse de surface permet de contrôler la zone irradiée en la réduisant à une épaisseur de quelques nanomètres sous l'interface air-eau. Il est cependant nécessaire d'utiliser un film en surface afin de concentrer les ions à réduire à proximité de l'interface. Dans notre cas nous utilisons une monocouche de nos copolymères *PS – PDMAEMA* dont le bloc *PS* hydrophobe ancre le copolymère à l'interface air-eau en restant au-dessus de celle-ci. La partie *PDMAEMA*, possédant des liaisons polaires et une charge positive en milieu acide est hydrophile, devrait donc s'étendre plus ou moins dans l'eau en fonction de la présence ou non d'autres ions. Les interactions entre les ions  $AuCl_4^-$  et les charges positives du *PDMAEMA* devraient quant à elles permettre d'avoir une présence importante d'ions d'or dans la structure organique formée par les chaînes *PDMAEMA* et ainsi de se servir desdites structures comme « moules » organiques lors de la formation des nanoparticules d'or.

Afin de pouvoir comprendre les mécanismes en jeu lors de la formation des nanoparticules d'or par radiolyse de surface il faut tout d'abord étudier l'organisation des copolymères *PS – PDMAEMA* à l'interface air-eau ainsi que l'influence de paramètres physicochimiques tels que le pH, la présence d'ions or en solution ainsi que la taille des copolymères et leur ratio hydrophile/hydrophobe.

## II. Etude des films de Langmuir

L'étude des films à l'interface air-eau commencèrent avec les expériences de Rayleigh, Pockels et Langmuir au tournant du  $XX^{\text{ème}}$  siècle permettant respectivement d'estimer l'épaisseur d'une monocouche[95], de relier la tension de surface avec l'aire de la cuve[96, 97] puis enfin de caractériser les propriétés thermodynamiques de ces films à l'interface air-eau[98, 99]. Ces derniers travaux participèrent à l'obtention par Irving Langmuir d'un prix Nobel en 1932 et à l'appellation de « films de Langmuir ».

Dans cette partie nous présenterons les informations obtenues sur l'organisation de surface des monocouches de copolymère *PS – PDMAEMA* en fonction de multiples paramètres. Ces informations ont été obtenues par l'utilisation conjointe de deux techniques principales :

- Les isothermes  $\Pi - A$ , la technique de choix pour l'étude des monocouches car elle permet d'obtenir un diagramme de phase d'un système en deux dimensions permettant de définir les zones d'intérêts à investiguer par d'autres techniques.
- La Réflectivité de Neutrons (NR). Cette technique permet de décrire, par une superposition de couches, la composition chimique du film perpendiculairement à l'interface air-eau. Chacune de ces couches est définie au moyen de paramètres physiques (épaisseur, rugosité) et d'un paramètre plus chimique : la densité de longueur de diffusion (DLD) de la couche. Cette DLD permet d'avoir accès à une information sur la composition de la couche.

En plus de ces deux techniques principales qui seront présentées juste après, nous avons utilisé dans un cas la microscopie à l'angle de Brewster (BAM) qui sera présentée lors de son apparition.

### 1. Isotherme $\Pi - A$

Les films de Langmuir se forment lors du dépôt de molécules amphiphiles à l'interface entre l'air et l'eau. La partie hydrophobe rend la molécule insoluble tandis que la partie hydrophile lui donne une affinité à la surface. La couche de molécules va donc s'étaler à l'interface en formant un film d'épaisseur moléculaire : une monocouche. L'étude de ces films est assimilable à une étude de phase en trois dimensions.

On peut dresser un parallèle entre une phase gaz en trois dimensions que l'on décrirait par un ensemble de molécules indépendantes ayant des déplacements libres dans les 3 directions de l'espace et tendant à occuper tout l'espace disponible et une phase gaz en deux dimensions que l'on décrirait comme un ensemble de molécules indépendantes ayant des déplacements libres dans 2 des 3 directions et tendant à occuper toute l'aire disponible.

### 1.1. *Grandeurs thermodynamiques*

Afin d'étudier ces films, les grandeurs thermodynamiques 3D sont remplacées par leur pendant 2D :

- La pression  $P$  mesurée en  $N \cdot m^{-2}$  est remplacée par la pression de surface notée  $\Pi$  et mesurée en  $N \cdot m^{-1}$ .
- Le volume occupé  $V$  mesuré en  $m^3$  est remplacé par l'aire occupée  $A$  mesurée en  $m^2$ .

La définition de la température notée  $T$  est inchangée et dans la pratique on considère que la température du film est imposée par la température de la sous-phase. De plus on utilise également la grandeur intensive « aire moléculaire », que nous noterons  $a_{mol}$ , qui correspond à l'aire occupée par une molécule du film et qui est calculée grâce à l'équation suivante :

$$a_{mol} = \frac{A}{n \cdot \mathcal{N}_A} \quad (42)$$

avec  $A$  l'aire occupée par le film,  $n$  le nombre de mole de molécule constituant le film et  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro.

Enfin on définit la compressibilité isotherme :

$$C_s = -\frac{1}{A} \cdot \left( \frac{\partial A}{\partial \Pi} \right)_T = -\frac{1}{a_{mol}} \cdot \left( \frac{\partial a_{mol}}{\partial \Pi} \right)_T \quad (43)$$

La compressibilité correspond à la variation d'aire induite par une variation de pression. Plus  $C_s$  est grand plus la diminution d'aire nécessaire pour augmenter la pression est grande, c'est-à-dire plus la phase est compressible.

### 1.2. *Principe de l'isotherme $\Pi$ -A*

Une isotherme  $\Pi$ -A est l'équivalent en 2D d'une isotherme dans un diagramme de Clapeyron. On s'intéresse à la variation de  $\Pi$  en fonction de l'aire moléculaire à  $T$  fixé. Une isotherme  $\Pi - A$  typique est présentée en Figure 27, à mesure que l'aire moléculaire diminue (de droite à gauche) la pression de surface augmente et l'on passe successivement d'un gaz (G) à très grande aire moléculaire et où la pression est quasi-nulle à une phase LE pure, puis d'une phase LE pure à une phase liquide condensée (LC) puis solide (S). Chaque transition se traduit par un plateau de transition à  $\Pi$  constant. À très petites aires on a généralement un collapse de la couche. L'aire à laquelle se produit ce collapse s'appelle l'aire spécifique et correspond à l'aire minimale

occupée par les molécules en surface au-delà de laquelle une partie des molécules passent au-dessus de la monocouche pour former une multicouche ou plongent dans la sous-phase.

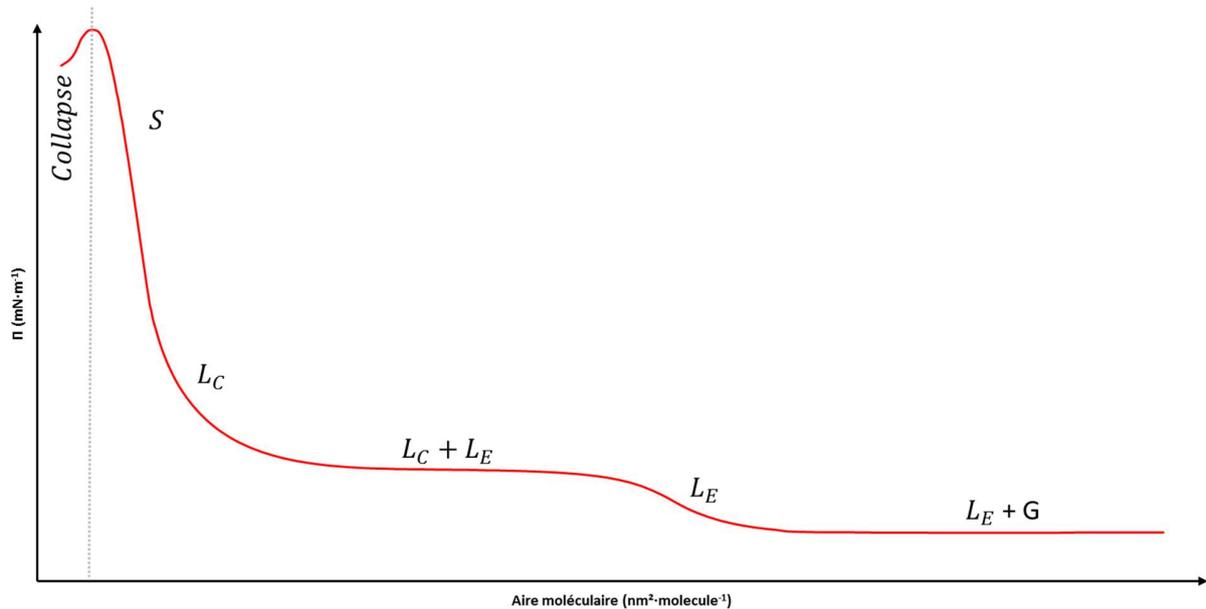


Figure 27 : Isotherme  $\Pi - A$ , la pression de surface en fonction de l'aire moléculaire. Sont indiquées sur le graphe les phases gaz (G), liquide expansé (LE), liquide condensé (LC) et solide (S) ainsi que le collapse.

Dans le cas d'une molécule tensioactive typique constituée d'un centre hydrophile (un acide COOH par exemple) et d'une chaîne lipophile longue d'une vingtaine de carbones les phases peuvent être décrites comme suit :

- La phase gaz (G) correspond à des molécules interagissant faiblement entre elles et occupant l'ensemble de la surface. La compressibilité est alors très grande.
- La phase liquide expansée (LE) apparaît lorsque que l'aire moléculaire est de l'ordre de la surface occupée par la chaîne lipophile, les molécules commencent à interagir et les chaînes à être contraintes induisant leur redressement progressif. La compressibilité de cette phase est de quelques dizaines de  $m \cdot N^{-1}$ .
- On forme une phase liquide condensée (LC) lorsque les chaînes sont suffisamment contraintes pour former une couche dense avec des chaînes redressées (ordre d'orientation). La compressibilité est alors de l'ordre de  $10 m \cdot N^{-1}$ . Cette phase devient une phase solide lorsque les contraintes sur les chaînes sont telles que celles-ci deviennent figées et parallèles (ordre de position).

L'information donnée par l'isotherme  $\Pi - A$  est une information thermodynamique sur l'ensemble de la couche. Dans le cas de l'isotherme du  $C_{21}H_{43}COOH$  on peut observer sur la Figure

28 la correspondance obtenue entre l'isotherme et le diagramme de phase obtenu par S. Ramos et R. Castillo pour cette molécule [100].

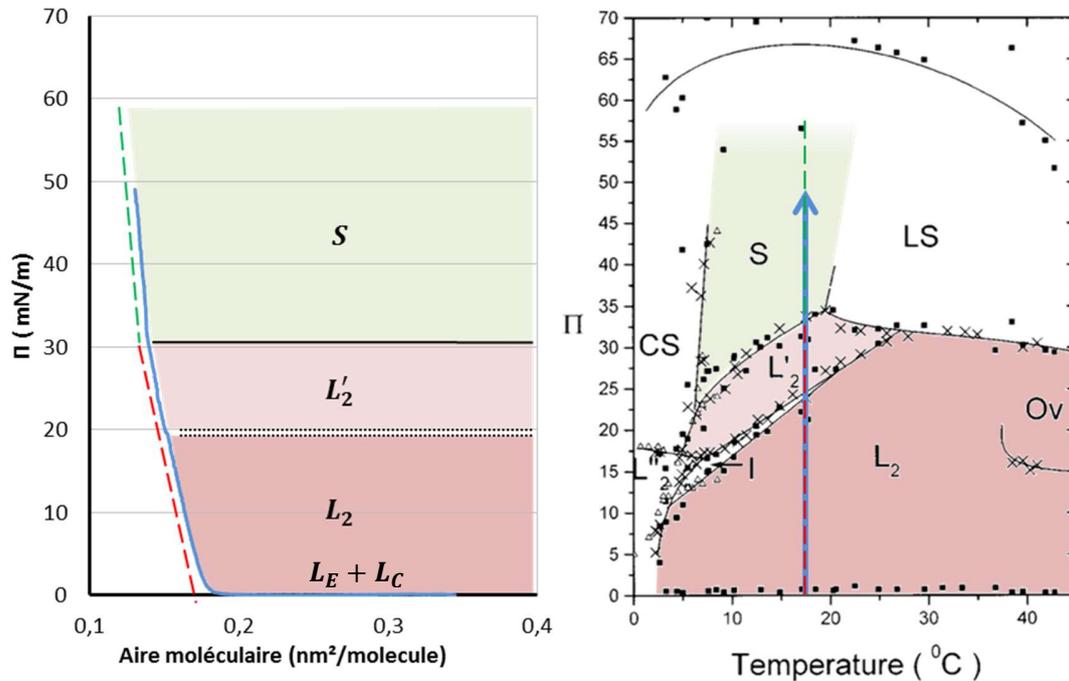


Figure 28 : Isotherme du tensioactif  $\text{C}_{21}\text{H}_{43}\text{COOH}$  à  $18^{\circ}\text{C}$  (à gauche) et le diagramme de phase de ce tensioactif obtenu par S. Ramos et R. Castillo[100].

On observe bien dans ce cas deux ruptures de pente entre :

- les phases liquide condensées ( $L_2$  et  $L'_2$ ) en teintes rouges et la phase solide (S) en teinte verte.
- les phases liquides condensées et le plateau de transition à  $\Pi \approx 0 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$  correspondant au passage d'une phase gaz à une phase condensée.

Dans le cas des copolymères la situation est plus complexe et l'observation d'un plateau de transition horizontal est plus rare. Du fait de leur dispersité de taille tout d'abord puisque l'aire moléculaire à laquelle une transition se produit ne sera pas la même pour toutes les chaînes.

De plus les conformations des chaînes sont plus diverses, notamment pour le bloc plongé dans la sous-phase. En fonction de son affinité avec la sous-phase il sera plus ou moins étendu comme nous le verrons plus tard. Cependant le comportement de ces chaînes est similaire aux tensioactifs, des copolymères n'interagissant pas formeront une phase gaz qui, à mesure que l'on réduit l'aire moléculaire, deviendront des phases de plus en plus denses avec des conformations de chaîne de plus en plus contraintes. La spécificité des copolymères dibloc est que contrairement

aux molécules amphiphiles simples, les chaînes hydrophobes au-dessus de la surface et les chaînes hydrophiles sous la surface peuvent interagir parallèlement. Le bloc hydrophobe peut par exemple être à une aire moléculaire correspondant à une phase gaz lorsque les chaînes hydrophiles interagissent déjà fortement au sein d'une phase liquide expansée.

## 2. Réflectivité de Neutrons

L'information donnée par les isothermes  $\Pi - A$  est une information macroscopique et thermodynamique. Cette technique nous renseigne sur les phases présentes à une aire moléculaire donnée. Il est cependant nécessaire de compléter cette étude en utilisant une technique fournissant une information structurale sur la couche afin de préciser la nature des phases observées. Dans notre cas nous avons utilisé la technique de la réflectivité de neutrons [101] (NR) qui permet d'obtenir une information sur l'épaisseur et la densité des phases en présence.

### 2.1. Principe et grandeurs

La réflectivité de neutrons consiste à envoyer un faisceau de neutrons sur une interface. En arrivant sur la surface le faisceau se comporte de façon analogue à un faisceau de lumière, en fonction des indices de réfraction le faisceau sera plus ou moins réfléchi et réfracté. On mesure le ratio de l'intensité réfléchi à l'angle d'incidence  $\theta_0$  (réflexion spéculaire) sur l'intensité incidente  $I_0$ .

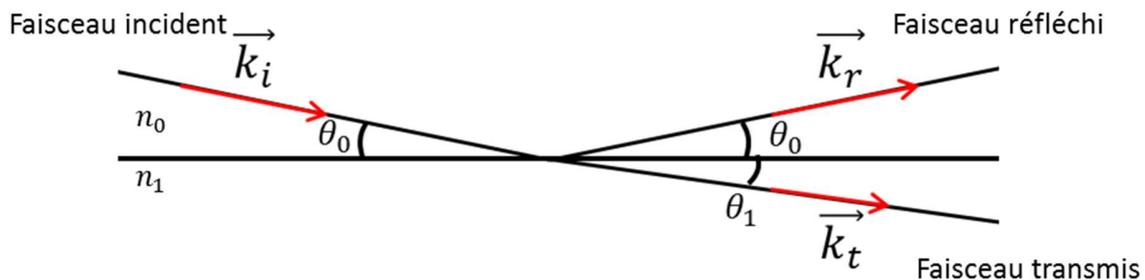


Figure 29 : Schéma de la réflexion d'un faisceau de neutron à une interface

Les vecteurs  $\vec{k}_i$ ,  $\vec{k}_r$  et  $\vec{k}_t$  sont respectivement les vecteurs d'onde des faisceaux incident, réfléchi et transmis.  $\theta_0$  et  $\theta_1$  sont les angles avec la surface des faisceaux ; on notera que, en raison de la faiblesse des angles à la surface et contrairement à la convention en optique, on mesure les angles par rapport à la surface et non à la normale.

**$\vec{q}$ , le vecteur de diffusion :**

Il est défini comme  $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$  et sa projection sur l'axe vertical  $q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_0)$  est la variable de choix en RN. Pour la réflectivité étant donné que  $\vec{q}$  est colinéaire à  $\vec{e}_z$ , on notera  $q$  en lieu et place de  $q_z$ .

### $\rho$ , la Densité de Longueur de Diffusion (DLD) :

Cette grandeur spécifique à un milieu traduit sa propension à diffuser les neutrons. Son unité est l'Å<sup>2</sup> et elle se calcule comme suit :

$$\rho(\vec{r}, \vec{q}) = \frac{\sum_i b_i}{V_m} \quad (44)$$

avec  $\vec{r}$  le vecteur position du milieu,  $V_m$  son volume moléculaire dans le milieu et  $b_i$  la longueur de diffusion du  $i^{\text{ème}}$  élément d'une molécule du milieu.

Grâce à la valeur de  $\rho$  du milieu on peut calculer l'indice de réfraction du milieu :  $n^2 = 1 - \frac{\lambda^2 \rho}{\pi}$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde du neutron réfracté. Lorsque  $\rho$  est positif,  $n$  est inférieur à 1.

### $\theta_c$ , l'angle critique:

Si l'indice de réfraction du milieu dont provient le faisceau de neutrons est supérieur à celui du milieu réfractant ( $n_0 > n_1$  sur la figure ci-dessus), il existe un angle critique  $\theta_c$ . Tous les neutrons tels que  $\theta_0 < \theta_c$  sont totalement réfléchis. On exprime cet angle critique grâce aux lois de Snell-Descartes :

$$n_0 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_c\right) = n_1 \quad (45)$$

Dans le cas où le milieu 1 est l'air, son indice est 1 (les densités de diffuseur  $n_i$  de l'air sont faibles donc  $\rho_{\text{air}} \approx 0$  Å<sup>2</sup>). On peut alors exprimer  $\theta_c$  en fonction de  $\rho_1$  :

$$\sin(\theta_c) = \lambda \sqrt{\frac{\rho_2}{\pi}} \quad (46)$$

On peut également définir  $q_c$  la valeur critique du vecteur de diffusion et on a :

$$q_c = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_c) = 2 \cdot \sqrt{\pi \rho_1} \quad (47)$$

### $R(q)$ , la réflectivité :

Lors d'une expérience de réflectivité on mesure la réflectivité  $R(q) = \frac{I_{\text{spéculaire}}}{I_0}$ . Pour  $q < q_c$ , on a réflexion totale des neutrons et donc  $R(q) = 1$ . Pour  $q > q_c$ , la plupart des neutrons sont transmis, la proportion de neutrons réfléchis diminue rapidement.

La gamme de  $q$  peut être obtenue soit en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta_0$  (le cas typique pour la réflectivité de rayons X), soit en faisant varier la longueur d'onde  $\lambda$  de l'onde

incidente. Dans le cas des neutrons, la seconde approche est la plus commune [102-105]. Un paquet de neutrons de longueurs d'onde variables est créé par l'utilisation de choppers et on mesure l'intensité réfléchie spéculaire en fonction du temps. Les neutrons de longueur d'onde courte arriveront en premiers et ceux de longueur d'onde grande en dernier ; ce type de réflectomètre est appelé réflectomètre à temps de vol. On considère en effet que la réflexion est élastique et qu'elle ne modifiera donc pas l'énergie des neutrons.

Lorsque l'on mesure la réflectivité d'une interface idéale entre deux phases (une interface air-eau non rugueuse par exemple), la réflectivité présente un profil dit de Fresnel (Figure 30) résolu analytiquement.

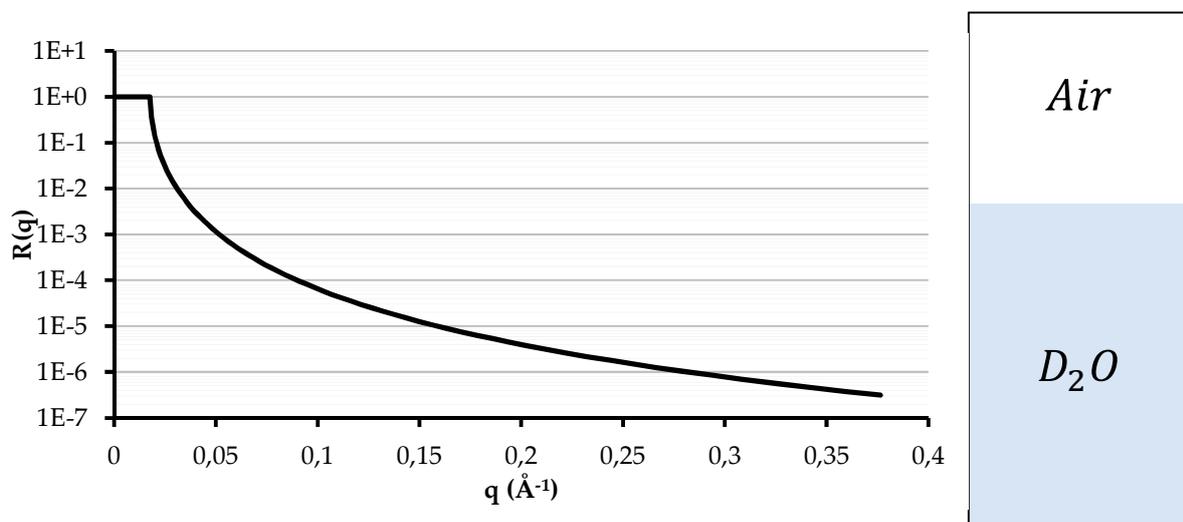


Figure 30 : Profil de Fresnel de la réflectivité en fonction de  $q$  pour une interface idéale entre l'air et l'eau lourde ( $D_2O$ ) avec la représentation schématique de l'interface à droite.

La décroissance du profil de Fresnel est en  $q^{-4}$  pour  $q \gg q_c$ . L'information sur la couche est obtenue en comparant le spectre mesuré à celui de Fresnel. A cette fin nous utiliserons parfois la représentation dite  $Rq^4$  où l'on trace  $R(q) \cdot q^4$  en fonction de  $q$  afin de mieux révéler ces écarts au profil de Fresnel.

## 2.2. Quelques exemples de courbes de réflectivité de neutrons

Pour analyser des courbes de réflectivité de neutrons on construit un modèle de notre interface (épaisseur,  $\rho$ , etc) et on compare à la courbe expérimentale. Par ajustement numérique on arrive à un modèle représentatif de notre interface. Cette méthode présente les dangers inhérents aux techniques d'ajustement, il est primordial de contraindre les paramètres à rester dans des intervalles raisonnables des valeurs physiques.

Cependant on peut déjà obtenir beaucoup d'informations sur l'interface en sachant interpréter les courbes de réflectivité et s'en servir pour créer ou moduler les paramètres du modèle utilisé pour l'ajustement. Afin de faciliter la lecture des spectres obtenus nous présentons ci-dessous l'effet de chacun des paramètres de couches théoriques modèles sur le signal de réflectivité.

### Épaisseur de la couche :

On présente en Figure 31 les graphes de réflectivité de couches, intercalées entre l'air et  $D_2O$ , de même DLD ( $\rho = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ ) mais d'épaisseurs différentes. L'ajout d'une couche induit des interférences entre les ondes réfléchies à chaque interface de celle-ci et se traduit sur le graphe de réflectivité par une modulation du profil de Fresnel par des oscillations appelées franges de Kiessig. La période de ces franges est directement reliée à l'épaisseur de la couche pour une couche homogène par la relation  $\Delta q = \frac{2\pi}{d}$  avec  $\Delta q$  la période en  $q$  et  $d$  l'épaisseur de la couche. Ainsi plus  $\Delta q$  est petit, plus l'épaisseur de la couche à l'interface est grande.

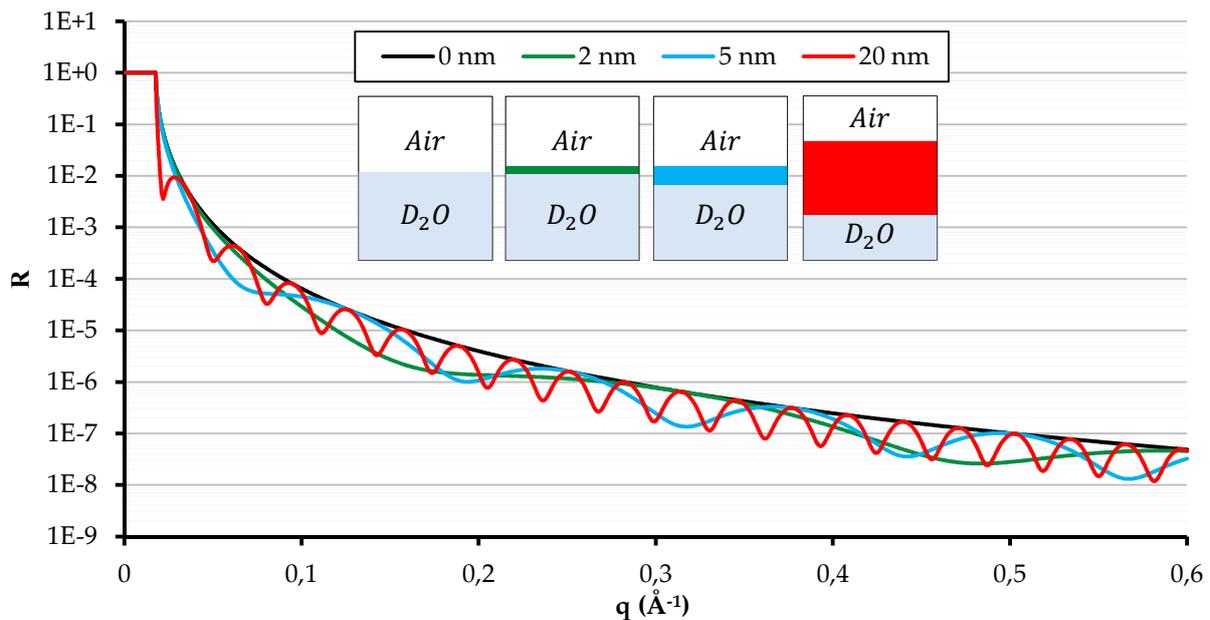


Figure 31 : Réflectivité en fonction de  $q$  d'une couche de  $\rho = 4.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  à l'interface entre l'air et  $D_2O$  ( $\rho_{D_2O} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ ) pour des épaisseurs de couche de 0, 2, 5 et 20 nm. La rugosité est prise nulle entre toutes les couches.

### $\rho$ , densité de longueur de diffusion de la couche:

On représente dans la Figure 32 l'effet de  $\rho$  sur les courbes de réflectivité mesurées. Tout d'abord on observe que pour les DLD de 0 et  $6.32 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  respectivement égales aux DLD de l'air et du  $D_2O$  on retrouve la réflectivité de Fresnel du  $D_2O$ . C'est logique puisque dans ces deux cas la

couche à la surface a la même DLD que l'air ou le  $D_2O$ , et donc l'une des interfaces est invisible du point de vue de l'onde incidente pour laquelle il n'y a pas de changement de milieu.

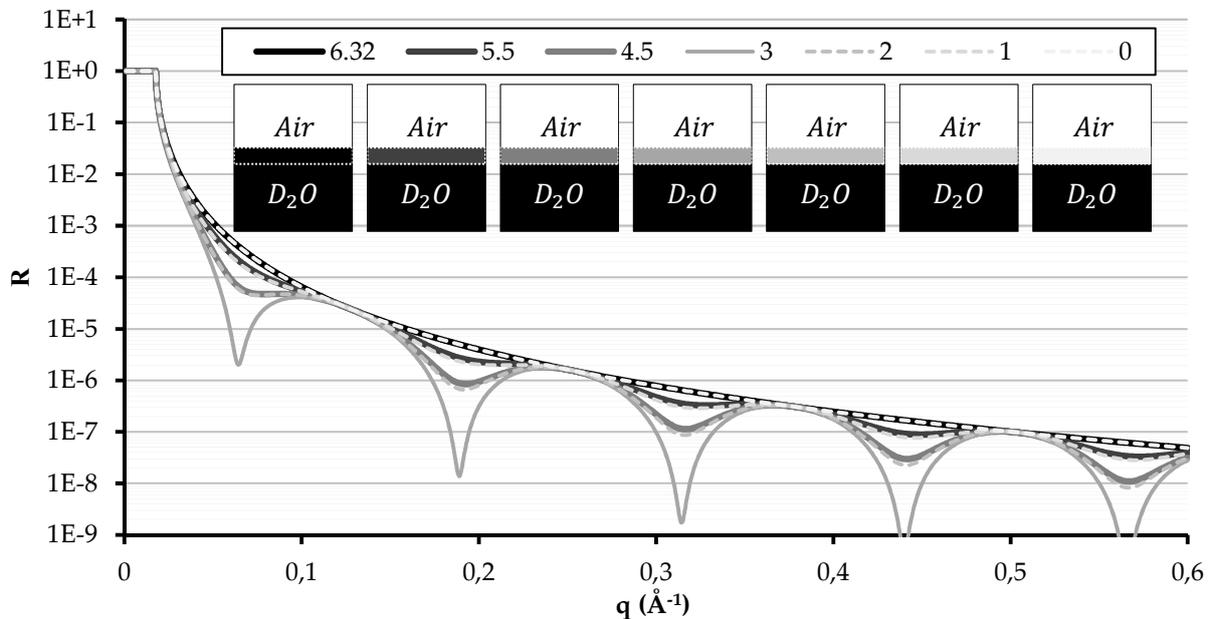


Figure 32 : Réflectivité en fonction de  $q$  d'une couche d'épaisseur  $d = 5 \text{ nm}$  à l'interface entre l'air et  $D_2O$  pour des  $\rho$  de 0, 1, 2, 3, 4.5, 5.5 et  $6.32 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ . La rugosité est prise nulle entre toutes les couches.

On observe également que plus le  $\rho$  de la couche est distant des  $\rho$  des couches adjacentes plus l'amplitude des oscillations est importante. Elle est maximale à  $\rho = 3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  qui est quasi-équidistant des  $\rho$  de l'air et du  $D_2O$ . De plus les courbes pour les couples de  $\rho$  [ $1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et  $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ ] et [ $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et  $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ ] sont quasiment superposées, cela est dû au fait que leurs contrastes<sup>7</sup> avec les couches adjacentes sont les mêmes.

Dans le cas du premier couple le *contraste* au passage des couches de l'air vers  $D_2O$  est soit  $C = 1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  puis  $C = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  soit l'inverse. Le faisceau réfléchi sera donc constitué d'une composante réfléchi par une interface de contraste  $1 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et d'une composante réfléchi par une interface de contraste  $5.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et donc la figure de Kiessing formée sera la même. On peut utiliser le même raisonnement pour le deuxième couple.

Le contraste est un élément clé de la réflectivité de neutrons et on en tirera parti en utilisant la technique de la variation de contraste. La variation de contraste consiste à choisir la DLD de la

<sup>7</sup> Le contraste entre une couche de  $DLD = \rho_1$  et une couche de  $DLD = \rho_2$  est  $C = \rho_2 - \rho_1$ . On parle de contraste nul ou de « matching » lorsque  $C = 0 \text{ \AA}^2$ .

sous-phase de façon à rendre une interface invisible ou bien à en augmenter le contraste afin de révéler l'une des couches. Elle est possible du fait de la très grande différence entre  $b_H = -3.74 \cdot 10^{-1}$  cm et  $b_D = 6.67 \cdot 10^{-1}$  cm. De ce fait  $\rho_{H_2O} = -0.56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et  $\rho_{D_2O} = 6.34 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$  et comme la DLD d'un mélange  $x H_2O/(1-x)D_2O$  est  $\rho_{mélange} = x \cdot \rho_{H_2O} + (1-x) \cdot \rho_{D_2O}$ , on peut obtenir facilement une sous-phase de  $\rho \in [-0.56 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2 ; 6.34 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2]$ . Et donc on peut facilement utiliser une sous-phase dont le contraste avec la couche au-dessus de la sous-phase est nul.

### **Rugosité $\sigma$ :**

Dans un échantillon réel les interfaces ne sont jamais parfaitement planes. Les interfaces ne sont pas idéales mais présentent dans les faits des fluctuations d'orientation ou de hauteur. La projection de ces fluctuations sur la normale se traduisent par une variation de densité appelée rugosité et que l'on note  $\sigma$ . Par exemple une interface air-eau classique a généralement une rugosité autour de 4 Å. Cette rugosité est généralement modélisée par un profil gaussien et le profil de DLD d'une couche est exprimé grâce à l'expression suivante :

$$\rho(z) = \rho_{n+1} + \sum_{i=0}^n \frac{\rho_i - \rho_{i+1}}{2} \left( 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{z - z_i}{\sqrt{2}\sigma_i} \right) \right) \quad (48)$$

avec  $n$  le nombre de couche à l'interface,  $Oz$  l'axe vertical,  $z_i$  la position sur cet axe de l'interface entre la couche  $i$  et la couche  $i + 1$  et  $\sigma_i$  la rugosité de cette interface,  $\operatorname{erf}()$  la fonction erreur et  $\rho_i$  la DLD de la couche  $i$ .

*L'effet principal de la rugosité est d'atténuer l'amplitude des franges aux grands  $q$  et d'augmenter la décroissance du Fresnel à grand  $q$  comme on peut le voir en Figure 33. Dans le cas où les rugosités sont les mêmes à chaque interface les oscillations sont contenues dans l'enveloppe du Fresnel corrigé de la rugosité. Cependant l'effet de la rugosité n'est pas aussi prédictif que pour les paramètres précédents comme le montre le*

Figure 34. Dans ce cas pour une couche donnée d'épaisseur 5 nm on a utilisé une rugosité spécifique à chaque interface et on a représenté les couples de rugosité - sous la forme  $(\sigma_{air-couche} ; \sigma_{couche-D_2O}) - (10 \text{ \AA} ; 0 \text{ \AA}), (10 \text{ \AA} ; 10 \text{ \AA})$  et  $(0 \text{ \AA} ; 10 \text{ \AA})$ . On compare ces courbes aux deux interfaces air- $D_2O$  avec une rugosité de 10 Å et sans rugosité.

*On observe dans tous les cas une atténuation de l'oscillation. Lorsque les rugosités des deux interfaces d'une même couche ne sont pas égales (*

Figure 34) on notera que lorsque l'une des interfaces est nette on retrouve la pente asymptotique de la réflectivité de Fresnel à grands  $q$ . La règle générale est que la courbe de réflectivité s'éloignera du Fresnel si les interfaces sont rugueuses. Le comportement asymptotique de la courbe est donné par l'interface la moins rugueuse et l'atténuation des oscillations dues à une couche donnée sera d'autant plus rapide que ses interfaces sont rugueuses.

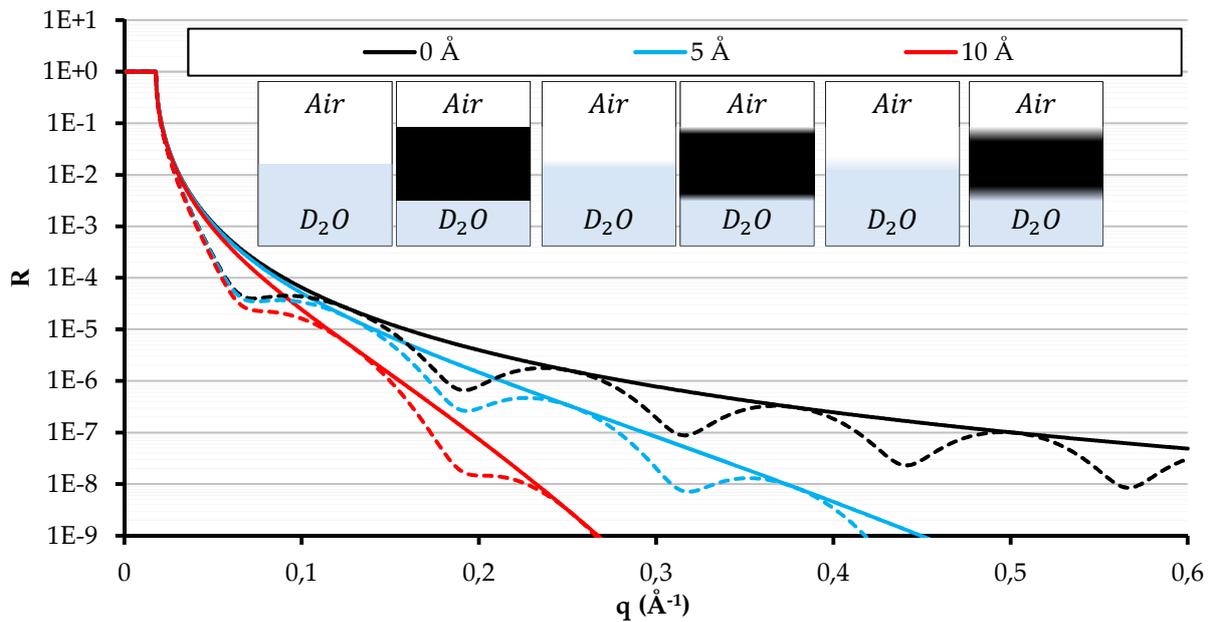


Figure 33 : Réflectivité en fonction de  $q$  sans couche (trait plein) et avec une couche d'épaisseur  $d=5$  nm (trait pointillé) à l'interface entre l'air et  $D_2O$  pour des rugosités à chaque interface de 0, 5 et 10  $\text{\AA}$ . La couche est prise avec  $\rho = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{\AA}^2$ . Les schémas représentent à chaque fois l'interface sans couche (à gauche) et celle avec la couche (à droite) pour des rugosité croissantes (0, 5 et 10  $\text{\AA}$  en légende).

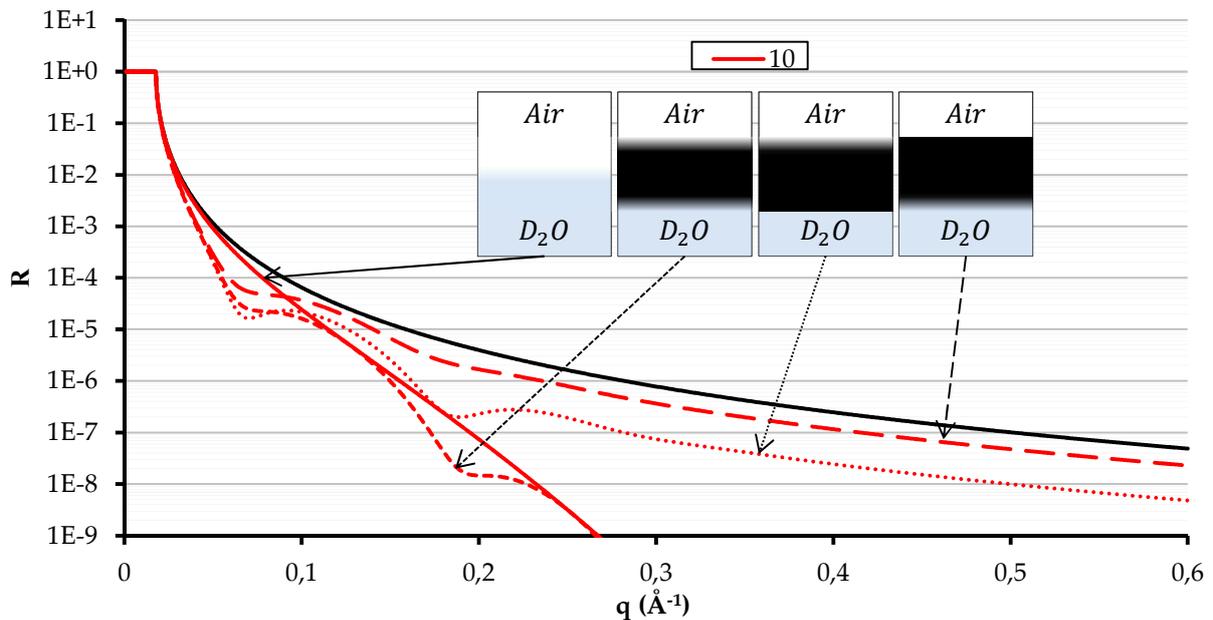


Figure 34 : Réflectivité en fonction de  $q$  sans couche (trait plein) et avec une couche d'épaisseur  $d=5$  nm à l'interface entre l'air et  $D_2O$  (traits pointillés), sans rugosité (trait noir) et pour des rugosités à chaque interface de  $10 \text{ \AA}$  ( $1^{\text{er}}$  et  $2^{\text{nd}}$  schémas), une rugosité de  $10 \text{ \AA}$  à l'interface air-couche et  $0 \text{ \AA}$  à l'interface couche- $D_2O$  ( $3^{\text{ème}}$  schéma) et enfin de  $0 \text{ \AA}$  à l'interface air-couche et  $10 \text{ \AA}$  à l'interface couche- $D_2O$  ( $4^{\text{ème}}$  schéma). La couche est prise avec  $\rho = 4.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^2$ .

### Représentation $Rq^4$ :

Nous avons vu l'influence de chaque paramètre sur l'allure du graphe de réflectivité. La dernière information à aborder avant de passer à l'étude de notre système est la représentation  $Rq^4$ . Jusqu'à maintenant tous les graphes présentés sont des courbes de la réflectivité en fonction de  $q$  :  $R(q)$ . Tous ces graphes présentent des modulations de la réflectivité de Fresnel, par exemple une couche non rugueuse présente des oscillations dont l'enveloppe est la réflectivité de Fresnel. Afin de mieux visualiser ces modulations, l'utilisation de la représentation  $Rq^4$  permet d'extraire rapidement une première information sur la couche en surface. Dans cette représentation la réflectivité de Fresnel tend vers une valeur constante à grand  $q$  et l'effet du contraste, de la rugosité et de l'épaisseur de la couche sont très lisibles comme le montre la Figure 35.

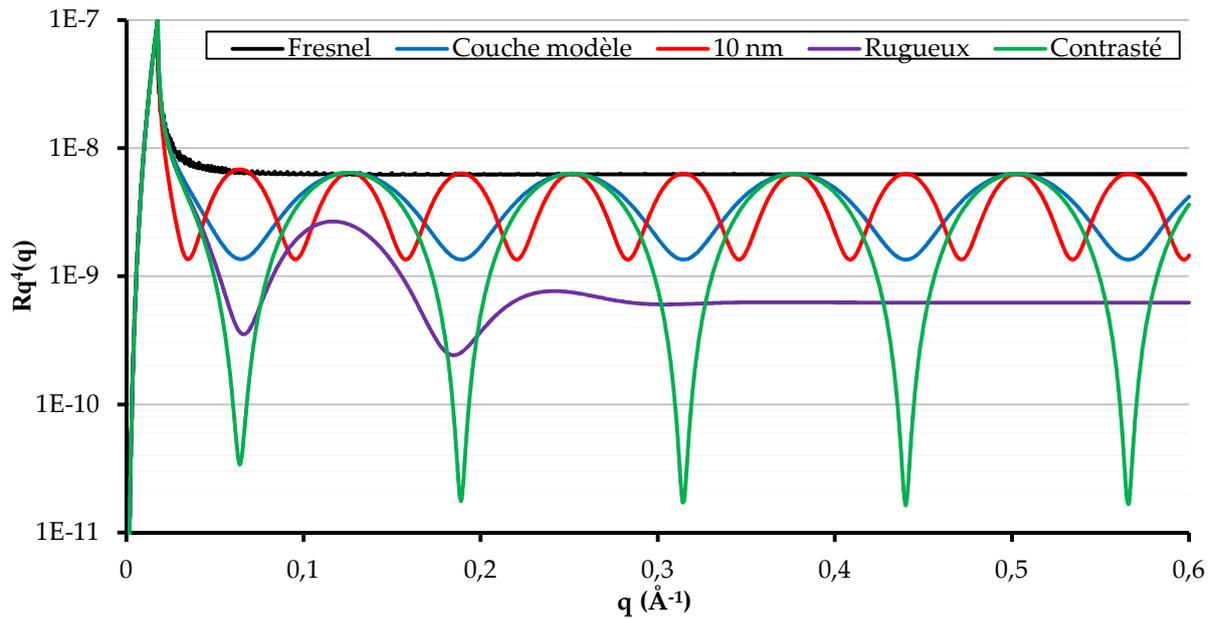


Figure 35 : Représentation  $Rq^4$  de la réflectivité de Fresnel (noir), d'une couche modèle d'épaisseur 5 nm, non rugueuse et de contraste moyen (bleu), et des couches toutes choses égales par ailleurs épaisse (10 nm, rouge), avec une interface rugueuse ( $\sigma = 10 \text{ \AA}$ , violet) et de contraste plus élevé (vert).

L'effet de chaque paramètre est synthétisé dans le tableau ci dessous :

Paramètre	Epaisseur	Contraste	Rugosité
Effet du paramètre	Présence d'oscillations	Amplitude des oscillations	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pente asymptotique fixée par l'interface la moins rugueuse</li> <li>- Atténuation à grands <math>q</math> des oscillations de la couche dont les interfaces sont rugueuses</li> </ul>
Effet de l'augmentation du paramètre	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 1<sup>ère</sup> oscillation se produit à plus petit <math>q</math></li> <li>- Période plus courte</li> </ul>	Augmentation de l'amplitude de l'oscillation	L'atténuation se produit à plus petit $q$

Tableau 10 : Effet de chaque paramètre d'une couche à l'interface air-eau sur la courbe de réflectivité par rapport à la réflectivité de Fresnel.

### III. Etude des monocouches de copolymère **PS – PDMAEMA**

Maintenant que nous avons présenté les deux principaux outils d'analyse nous allons pouvoir aborder l'étude des monocouches de **PS – PDMAEMA**. Nous verrons tout d'abord l'organisation de ces monocouches à l'interface entre l'air et une sous-phase acide ( $pH = 2$ ) puisqu'il s'agit de l'interface de référence, vis-à-vis de laquelle seront jaugés les effets des modifications de la sous-phase et du copolymère. Nous allons ensuite déterminer l'effet sur la monocouche de multiples variations de la sous-phase ( $pH$  basique,  $KCl$ ,  $AuCl_4^-$ ) et du copolymère (deutééré ou non, taille de la chaîne de **PDMAEMA**).

#### 1. Monocouche de copolymère **PS – PDMAEMA** sur sous-phase acide

On rappelle que le  $pH$  utilisé pour les sous-phases acides est  $pH = 2$  et que dans ces conditions tous les monomères **DMAEMA** du bloc **PDMAEMA** sont chargés et un monomère sur trois est dissocié de son contre-ion comme nous l'avons vu au chapitre 2.

Dans cette thèse nous avons utilisé deux acides forts : l'acide nitrique ( $HNO_3$ ,  $pK_a = -1.4$ ) et l'acide chlorhydrique ( $HCl$ ,  $pK_a = -6.3$ ). A l'origine nous avons prévu d'utiliser uniquement  $HCl$  pour garder le système le plus simple possible. En effet le contre-ion  $Cl^-$  est proche des chlorures de l'ion d'or  $AuCl_4^-$  et la réduction du tétrachloroaurate aurait de toute façon produit des  $Cl^-$  en solution. De ce fait la majeure partie des isothermes et expériences de réflectivité de neutrons ont été effectuées en utilisant  $HCl$ . Cependant une partie de ces expériences ont été effectuées en utilisant l'acide fort  $HNO_3$  pour des raisons que nous aborderons dans le prochain chapitre. Le comportement est néanmoins le même pour ces expériences avec  $HCl$  et  $HNO_3$  comme nous le montrons en III.4.1 de ce chapitre.

##### 1.1. Isothermes de Langmuir du **PS<sub>36</sub> – PDMAEMA<sub>110</sub>**

Pour commencer nous avons effectué des isothermes  $\Pi - A$  d'une monocouche de **PS<sub>36</sub> – PDMAEMA<sub>110</sub>** sur sous-phase acide. La température de la sous-phase est thermostatée à  $T = 18\text{ }^\circ\text{C}$ , la vitesse de compression est de  $12.7\text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  et la compression complète prend 50 minutes. Le taux de compression<sup>8</sup> est de 18.6. L'isotherme est présentée dans la Figure 36.

---

<sup>8</sup> Le taux de compression d'une cuve de Langmuir correspond à son aire maximale divisée par son aire minimale :  $Taux\ de\ compression = \frac{A_{cuve,max}}{A_{cuve,min}}$ .

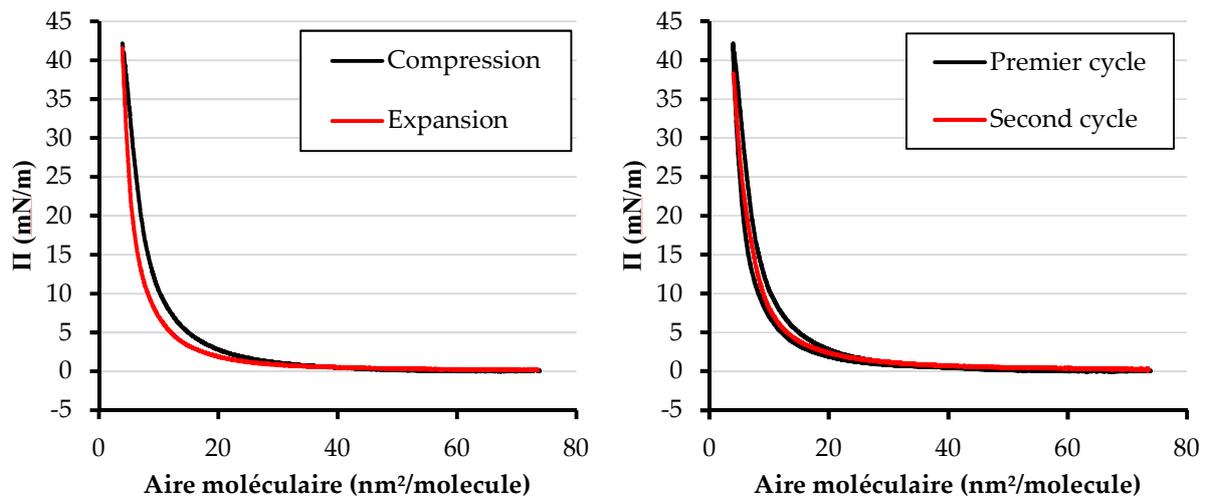


Figure 36 : Isothermes à 18°C du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  fixé par HCl. Le graphe de gauche décompose les phases de compression et d'expansion du cycle tandis que celui de droite est la superposition des deux cycles de compression/expansion effectués sur cette monocouche.  $T=18^{\circ}C$ .

Lors de la compression (Figure 36, gauche), la pression de surface de la monocouche est quasi-nulle pour les aires moléculaires supérieures à  $60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  puis augmente de façon strictement monotone. Il n'y a pas de plateau observé à pression non-nulle. La pression augmente très rapidement pour les aires moléculaires inférieures à  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . Lors de l'expansion la pression diminue de façon monotone également en présentant la même allure que la courbe de compression décalée d'environ  $2 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . La seconde compression de la même monocouche (Figure 36, graphe de droite, courbe en rouge) présente la même allure que la première compression avec un léger décalage vers les plus faibles aires moléculaires (l'aire moléculaire à  $\Pi = 10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  est 2.2% plus faible lors de la seconde compression).

On peut calculer les valeurs de compressibilité en faisant la dérivée discrète en chaque point de la courbe de compression. Ces valeurs et la courbe de compression de la monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sont présentées en Figure 37. L'incertitude sur la mesure de pression de surface étant de  $0.1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , le calcul de compressibilité est raisonnablement précis quand  $\Pi > 1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , seuil atteint à  $30 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et très imprécis au-delà de  $45 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  qui correspond au seuil où  $\Pi = 0.2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

On observe deux périodes lors de cette compression. Tout d'abord, de l'aire moléculaire de départ de  $74 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  jusqu'à une aire moléculaire de  $7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ , la compressibilité diminue de façon monotone. Cette diminution est même quasi-linéaire sur l'intervalle de  $30 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  (Figure 37, droite). Ensuite, sur

l'intervalle de  $7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ , la compressibilité reste constante à environ  $25 \text{ m} \cdot \text{N}^{-1}$ . Une telle compressibilité correspond à priori à une phase liquide expansée.

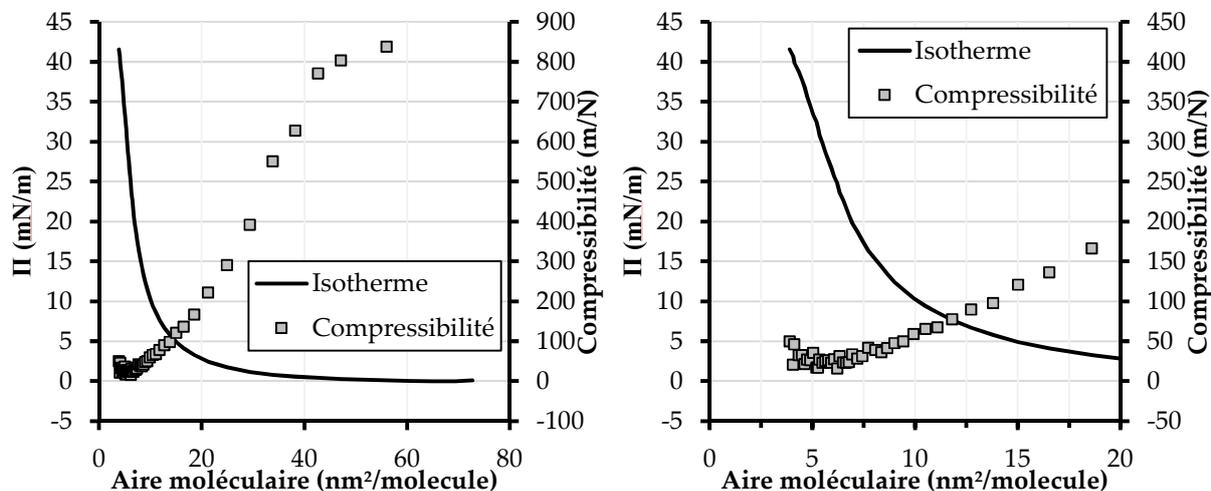


Figure 37 : Première compression du premier cycle d'isotherme du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide de  $\text{pH} = 2$  fixé par HCl. La courbe est le tracé de  $\Pi(a_{mol})$  en trait plein (axe de gauche), les points correspondent à la compressibilité  $C_S(a_{mol})$  (axe de droite). Le graphe de droite est un agrandissement du graphe de gauche aux petites  $a_{mol}$ .

### Conformation champignon et conformation brosse :

Usuellement pour un copolymère ayant un bloc hydrophobe (PS) et un bloc hydrophile en bon solvant (PDMAEMA chargé dans une sous-phase polaire) on parle en terme de transition d'une conformation dite champignon vers une conformation dite brosse (Figure 38) pour la chaîne hydrophile.



Figure 38 : Représentation schématique d'une conformation champignon en phase gaz de pression de surface nulle (à gauche), au début de l'augmentation de la pression de surface (au milieu) ainsi qu'en phase brosse (à droite). Les rectangles blancs représentent les barrières de la cuve de Langmuir.

La conformation champignon est la conformation adoptée par une chaîne hydrophile non-contrainte. Dans le cas du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  on a vu au chapitre précédent que la longueur attendue pour le bloc  $PDMAEMA_{110}$  sous sa forme chargée est de  $L_{PE} = 20.6 \text{ nm}$ . Cependant, la direction dans laquelle la chaîne va s'enfoncer dans la sous-phase à partir de sa liaison avec le bloc PS étant relativement libre, il est peu probable que la chaîne s'étende parallèlement à la surface car la solvation des charges serait moins bonne, mais il existe un cône de direction possible pour

la chaîne (que nous avons représenté de façon schématique par la zone pointillée dans la Figure 38). Ce cône de direction est la conformation champignon qui correspond schématiquement aux positions de l'espace que la chaîne occupe au court du temps.

En réduisant l'aire moléculaire, on réduit progressivement le volume accessible à chaque chaîne *PDMAEMA*. Ceci est entropiquement défavorable et se traduit donc par une augmentation de l'énergie du système et donc de la pression de surface. Les chaînes transitent vers la conformation brosse lorsqu'elles sont suffisamment contraintes pour que l'épaisseur de la couche formée augmente.

Cette transition a été caractérisée dans le cas de chaînes de polymères greffées à une interface solide. Par exemple dans le cas du polyacrylamide (PAA), un polyélectrolyte chargé négativement, T. Wu *et coll.*[106] observent une transition entre une conformation champignon où l'épaisseur de la couche ne varie pas avec la densité de greffage de chaîne sur la surface et une conformation brosse où l'épaisseur de la couche augmente avec l'augmentation de la densité de greffage.

Pour résumer on parle de conformation champignon quand les chaînes de copolymères sont globalement libres dans la sous-phase et de conformation brosse lorsque les contraintes sur ces chaînes sont telles que les chaînes s'étendent dans la sous-phase. Cette transition est progressive et les chaînes s'étendent d'autant plus que les contraintes (la pression de surface mesurée) sont fortes.

#### **Etude thermodynamique de l'isotherme :**

Dans le cas du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide on a observé deux phases lors de la compression. Lors de la première phase qui va des grandes  $a_{mol}$  jusqu'à  $a_{mol} = 7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  la compressibilité de la phase diminue de façon continue puis elle se stabilise et reste constante lors d'une deuxième phase située aux  $a_{mol} < 7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ .

La première phase est compatible avec une transition du bloc  $PDMAEMA_{110}$  d'une conformation champignon vers une conformation brosse. À mesure que l'on réduit l'aire moléculaire la conformation est de plus en plus contrainte, sa compressibilité diminue et la pression de surface augmente. Notre mesure de pression n'est pas suffisamment précise pour mesurer les variations de pression et de compressibilité très faibles au début de cette transition. Il est donc impossible d'observer une éventuelle phase gaz sans aucune interaction inter-chaîne aux grandes aires moléculaires délimitant le début de la transition champignon-brosse.

La seconde phase quant à elle est compatible avec une conformation brosse puisqu'une conformation brosse est peu compressible et une aire moléculaire de  $7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  est cohérente avec une chaîne  $PDMAEMA_{110}$  très contrainte dans l'espace comme nous allons le voir.

**Influence du bloc PS :**

Enfin et avant de passer à l'étude de la stabilité et la réversibilité de ces isothermes il nous faut aborder l'influence du bloc  $PS_{36}$  sur l'isotherme. Dans le cas d'un copolymère comme le  $PS - PDMAEMA$  ayant un bloc hydrophobe au-dessus de la sous-phase et un bloc hydrophile dans la sous-phase la pression de surface mesurée est la pression de surface de la monocouche complète. C'est-à-dire la somme de la contribution du groupe  $PDMAEMA$  qui varie en fonction de sa conformation et de la contribution du groupe  $PS$ . Pour étudier l'influence du bloc  $PS_{36}$  nous avons utilisé un  $PS_{35}$  issu d'une synthèse plus ancienne au laboratoire SIMM. L'isotherme  $\Pi - A$  à  $18^\circ\text{C}$  est obtenue de la même manière que pour le copolymère en déposant au goutte à goutte une solution de  $PS_{35}$  à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  dans le chloroforme. Un rapide calcul à partir du rayon de giration théorique du  $PS_{35}$ ,  $R_g \approx 6 \text{ \AA}$ , nous permet d'obtenir une approximation de l'aire occupée à l'interface par ce bloc :  $a_{mol,bloc PS_{35}} = \frac{\pi}{0,907} \cdot R_g^2$ . On a  $a_{mol,bloc PS_{35}} \approx 1.3 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . Le dépôt est donc plus dense pour le  $PS_{35}$  que pour le copolymère afin d'avoir cette aire moléculaire dans la gamme des aires moléculaires sondées. L'isotherme résultante est présentée ci-dessous.

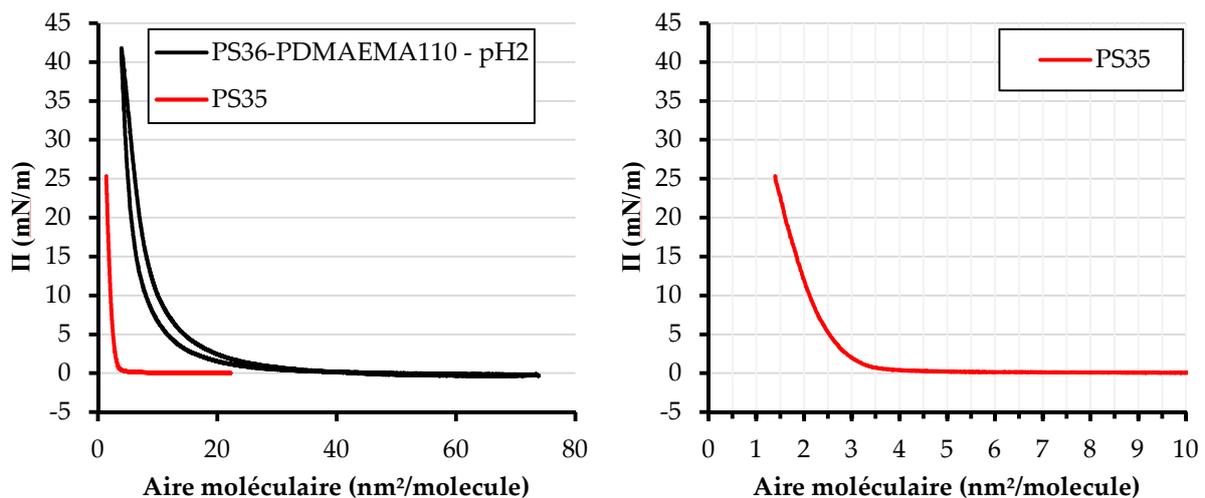


Figure 39 : Isotherme du premier cycle compression/expansion du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide et de l'isotherme de compression d'un  $PS_{35}$  seul (gauche), le graphe de droite est un agrandissement du graphe de gauche aux petites aires moléculaires.

On observe que l'augmentation de la pression de surface de la monocouche de  $PS_{35}$  se produit à plus faibles aires moléculaires que la gamme sondée par les isothermes du copolymère (l' $a_{mol}$  minimale atteinte lors de l'isotherme du copolymère est de  $3.9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ). En effet l'augmentation de la pression de surface commence à  $4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . La pression augmente de plus en plus vite à mesure que l'on s'approche de l' $a_{mol}$  de  $1.3 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . La compressibilité de la couche aux aires moléculaires inférieures à  $2 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  est de  $27 \text{ m} \cdot$

$N^{-1}$  soit très proche de la compressibilité de la monocouche de copolymère aux aires moléculaires inférieures à  $7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  qui valait  $25 \text{ m} \cdot N^{-1}$ .

A priori on peut donc considérer que la pression de surface du copolymère  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  est fixée quasi-intégralement par les interactions entre bloc  $PDMAEMA$  dans la sous-phase.

### **Stabilité et réversibilité :**

On peut déduire de l'étude des isothermes de la Figure 36 que la monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  présente une hystérèse légère entre la phase de compression et l'expansion. Cette hystérèse est partiellement réversible puisque la courbe de compression du second cycle présente des pressions de surface supérieures à celles de la courbe d'expansion du premier cycle aux mêmes aires moléculaires. Cependant une partie de cette hystérèse est attribuable à des phénomènes irréversibles ou bien à des phénomènes de cinétique de temps caractéristiques très supérieurs à 1h : le temps d'attente entre la fin de l'expansion du premier cycle et le début de la compression du second cycle (Figure 41).

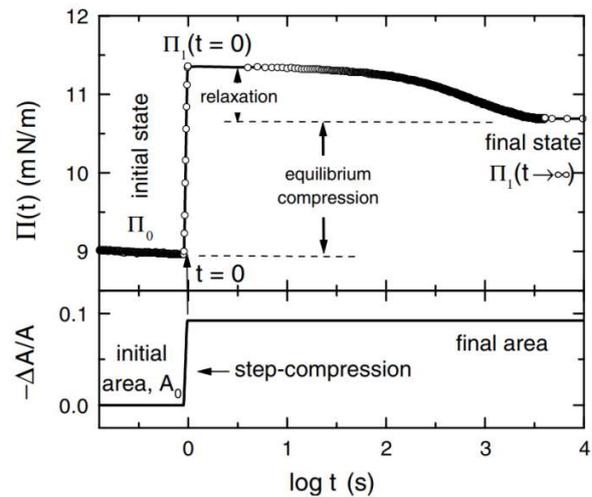


Figure 40 : Relaxation de la pression de surface en fonction du temps lors d'une expérience de compression rapide d'un film de Langmuir de PVAc. Image reproduite de la publication de F. Monroy et al. [1].

La partie réversible de l'hystérèse est probablement due à une relaxation des chaînes en surface. Lorsque l'on comprime rapidement une monocouche de copolymère les chaînes n'ont pas le temps de relaxer ce qui se traduit par une conformation plus contrainte et donc une pression de surface plus élevée. Si on stoppe la compression et que l'on mesure la pression de surface en fonction du temps celle-ci va diminuer à mesure que les chaînes relaxent ce qui se traduit par une diminution de pression vers une pression d'équilibre vérifiant une loi phénoménologique exponentielle :

$$\Pi(t) - \Pi_0 = \Pi_{\text{équilibre}} + (\Pi(t=0) - \Pi_{\text{équilibre}}) \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}, \text{ avec } \Pi_{\text{équilibre}} = \Pi(t \rightarrow +\infty) \quad (49)$$

La relaxation des chaînes est un phénomène cinétique de retour à l'équilibre due à la cinétique de reptation des chaînes [1]. Dans le cas d'une isotherme parfaite où l'on comprimerait

infiniment lentement en laissant la monocouche relaxer à mesure que l'on comprime on n'observerait pas de baisse de pression de surface due à la relaxation des chaînes et il n'y aurait pas d'hystérèse induite par celle-ci sur les isothermes. En réalité on comprime à une vitesse non nulle et cette vitesse, bien que constante à  $12.7 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$  (environ  $1.4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), n'a pas le même effet sur les molécules à l'interface au début et à la fin de la compression. Plus l'aire moléculaire est faible et plus la perte d'aire moléculaire en une minute est proportionnellement importante. Par exemple lors de la dernière minute de compression l'aire moléculaire passe d' $a_{mol} = 5.4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  à  $a_{mol} = 4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ , ce qui représente une perte de 16% de l'aire moléculaire, alors que le passage de  $73.8 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  à  $72.4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  ne représente qu'une perte de 1.9% de l'aire moléculaire. L'ampleur de la relaxation nécessaire pour parvenir à l'équilibre est bien plus grande dans le premier cas que dans le second. À grandes aires moléculaires les chaînes sont peu contraintes, la relaxation est donc rapide ; à petites aires moléculaires par contre les chaînes sont contraintes, l'espace disponible pour relaxer est restreint et la relaxation est donc plus lente.

L'équation (49) est l'équation phénoménologique d'une relaxation suivant une compression très rapide. On passe quasi instantanément d'une pression  $\Pi_0$  à la pression  $\Pi(t = 0)$ . Dans le cas réel la compression est lente (plus de 50 minutes en tout) et donc la relaxation des chaînes se produit en continu tout au long de la compression. Dans le cas où l'on ajuste la diminution de pression de surface on peut estimer à une dizaine de secondes la constante de temps de relaxation des chaînes (Figure 42). C'est pour cela que même dans le cas où l'expansion est lancée dès la fin de la compression (Figure 36, gauche) on observe quand même une hystérèse partiellement attribuable à la relaxation des chaînes. Cette relaxation des chaînes est d'autant plus importante que la conformation des chaînes est contrainte (grands  $\Pi$ ) et que la variation relative d' $a_{mol}$  est grande (petites aires moléculaires).

Observons maintenant le graphe de la pression de surface en fonction du temps présenté en Figure 41 :

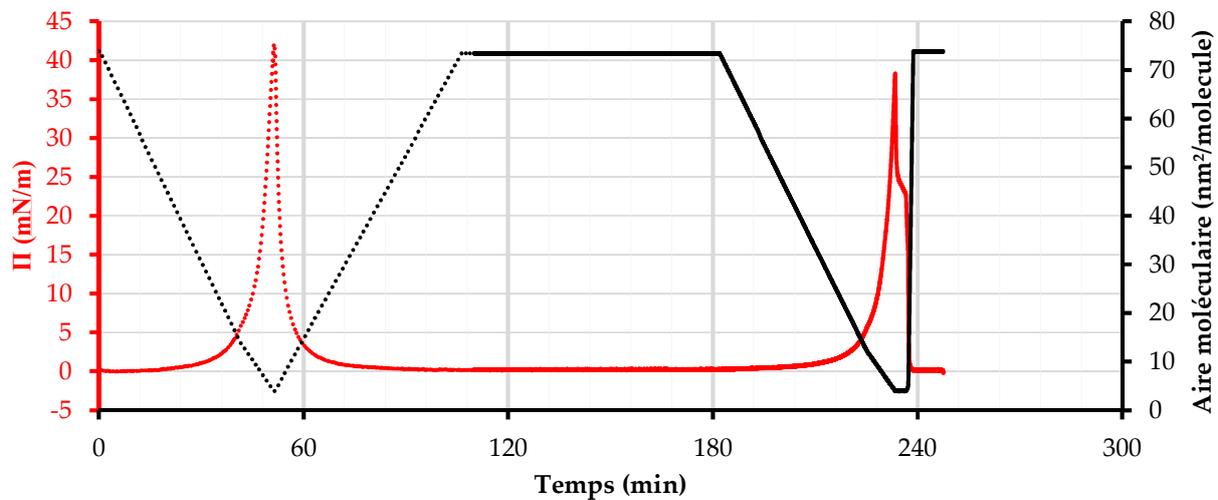


Figure 41 : Graphe de la pression de surface (axe de gauche) en fonction du temps en rouge pour le premier (pointillés) et second (trait plein) cycles. L'aire moléculaire en fonction du temps est tracée pour ces mêmes cycles en noir et les valeurs se réfèrent à l'axe de droite.

Ce graphe comprend les deux cycles compression/expansion effectués sur la monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$ . Le premier représenté en noir est un cycle rapide de compression/expansion, dès que l'aire minimale de la cuve est atteinte l'expansion commence à la même vitesse. La compression prend un peu moins de 55 minutes et le cycle complet un peu moins de

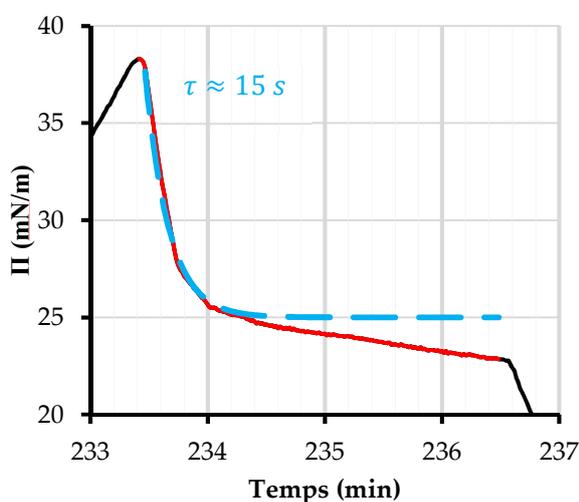


Figure 42 : Agrandissement de la relaxation de la Figure 41. En rouge les points mesurés pendant que la monocouche est maintenue comprimée. En bleu, un exemple d'ajustement avec une décroissance exponentielle et sa constante de temps  $\tau$ .

110 minutes. Après un temps d'attente d'un peu plus d'une heure la compression du second cycle (en rouge) commence à la même vitesse de compression que le premier cycle (55 minutes) mais cette fois l'aire moléculaire minimale est maintenue afin de mesurer la relaxation. Cet enchaînement d'un cycle rapide suivit d'une compression seule a été notre modus operandi standard pour les monocouches lors de cette thèse.

Si l'on observe l'agrandissement de la zone du graphe où l'on a maintenu la monocouche en compression (Figure 42) on remarque que si la relaxation des chaînes peut expliquer en partie la chute de pression, elle ne peut cependant pas en expliquer la totalité. On observe un effet ou une combinaison d'effets

supplémentaire se traduisant par une baisse quasi linéaire de la pression de surface sur l'intervalle de temps considéré.

La relaxation des chaînes est réversible. Elle se traduit sur une isotherme par une hystérèse lors de l'expansion ; la pression est plus faible à aire moléculaire égale car les chaînes ont relaxé. Cependant si l'on revient à des aires moléculaires suffisamment grandes pour que la conformation des chaînes ne soit pas contrainte l'effet de la relaxation des chaînes s'estompe. Une seconde compression de la monocouche devrait donc suivre le tracé de la première compression. Dans notre cas c'est en partie vrai puisque le tracé de la seconde compression se situe entre la première compression et la première expansion, avec un décalage de 2.2% à  $\Pi = 10 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  et 8% à  $\Pi = 38 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

La part irréversible de l'hystérèse est plus difficile à attribuer. La raison usuellement avancée est le passage d'une partie des molécules amphiphiles dans la sous-phase aqueuse aux hautes pressions de surface. Cet argument est cependant peu convainquant dans notre cas puisque les copolymères sont très peu solubles dans l'eau, même en milieu acide, du fait de la présence du bloc  $PS_{36}$ . Cette irréversibilité pourrait être due à une irréversibilité de la conformation au repos des chaînes du fait de la compression ou même de l'agrégation de plusieurs copolymères en micelles de surface sous l'effet des contraintes imposées à faibles aires moléculaires. Déterminer plus précisément les causes de cette part irréversible de l'hystérèse ne sera cependant pas étudiée plus avant vu le peu d'informations qui nous sont accessibles et du caractère limité du phénomène.

#### **Bilan isotherme :**

Les isothermes du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide  $pH = 2$  fixé avec  $HCl$  sont compatibles avec une transition continue champignon-brosse où le bloc  $PDMAEMA_{110}$  est contraint à s'enfoncer dans la sous-phase de plus en plus à mesure que l' $a_{mol}$  diminue.

La réversibilité des isothermes est bonne et deux cycles successifs sont quasiment superposables. Il y a néanmoins une hystérèse dont une part est attribuable à la relaxation des chaînes et une autre part est irréversible. Afin de s'affranchir au maximum de ces phénomènes on effectuera toutes les expériences à venir (réflectivité de neutrons, radiolyse, etc) lors de la compression du premier cycle en commençant toujours par les basses pressions de surface où les relaxations sont faibles et donc n'influent que peu sur la mesure suivante.

### 1.2. Isotherme du $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ sur sous-phase acide

Afin de pouvoir mettre en jeu la variation de contraste lors des mesures de réflectivité neutrons nous avons utilisé un copolymère synthétisé pour l'occasion, de structure proche du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  mais dont le bloc  $PS$  est deutéré ( $PS^d$ ) :  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ .

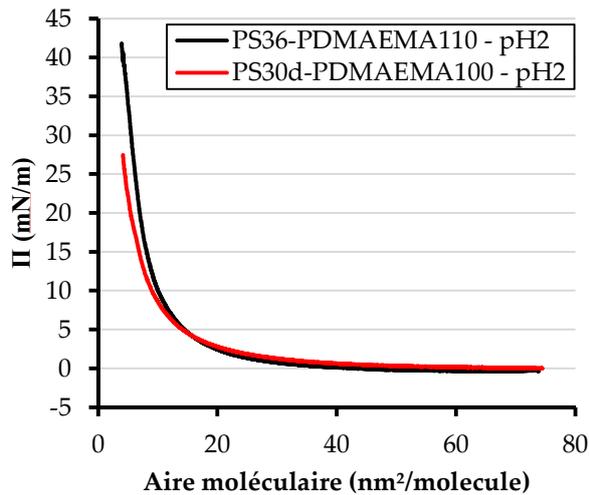


Figure 43 : Première compression des isothermes des monocouches de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  et de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide  $pH = 2$  fixé avec  $HCl$ .  $T=18^\circ C$

copolymère non-deuté.

### 1.3. Réflectivité de neutrons

Les mesures de réflectivité de neutrons pour le  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide ont toutes été effectuées à l'Institut Laue Langevin (ILL) sur le réflectomètre à temps de vol FIGARO [102]. Chaque mesure de réflectivité prend environ 1h et est constituée de mesures à 2 angles d'incidence différents, l'une de 10 minutes (sous-phase  $D_2O$ ) ou 20 minutes (sous-phase  $H_2OD_2O$ ) à un angle d'incidence  $\alpha_1 = 0.62^\circ$  et l'autre de 45 minutes à un angle d'incidence  $\alpha_2 = 3.8^\circ$ . La combinaison de ces deux angles nous permet de sonder la gamme de  $q = 0.006 \text{ \AA}^{-1}$  à  $q = 0.4 \text{ \AA}^{-1}$ .

#### Choix des sous-phases :

Nous nous attendions à observer deux couches superposées avec cette expérience. La première étant la couche constituée des blocs  $PS$  à l'interface dont la densité de longueur de

Lorsque l'on compare les isothermes effectuées dans les mêmes conditions pour les copolymères  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  et  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  (Figure 43), on observe la même allure de la première compression. Il n'y a pas de plateau et l'augmentation de la pression de surface à mesure que l' $a_{mol}$  diminue est progressive. On peut tenir exactement les mêmes raisonnements pour la monocouche du copolymère deutéré que ceux que nous avons tenus pour la monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$ .

La pression maximale atteinte à l' $a_{mol}$  minimale est cependant légèrement plus faible, ce qui est cohérent avec une chaîne  $PDMAEMA_{100}$  plus courte pour le copolymère deutéré que pour le bloc  $PDMAEMA_{110}$  du

diffusion devrait être comprise entre celle d'un fondu de  $PS^d$  ( $\rho_{fondu,PS^d} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et celle de l'air ( $\rho_{air} \approx 0 \text{ \AA}^{-2}$ ). La seconde couche quant à elle serait constituée des blocs  $PDMAEMA$  solvatés dans la sous-phase. La densité de longueur de diffusion de cette couche serait une moyenne entre celle d'un fondu de  $PDMAEMA$  ( $\rho_{fondu,PDMAEMA} = 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et celle de la sous-phase.

Nous avons utilisé la technique de variation du contraste de la sous-phase afin de masquer ou révéler l'une ou l'autre des couches. La première sous-phase est un mélange de 18% de  $D_2O$  et 82%  $H_2O$  dont la DLD est  $\rho_{H_2OD_2O} = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Cette sous-phase nous permet de pratiquement annuler le contraste avec les chaînes  $PDMAEMA$  (Figure 44), seule la couche de  $PS^d$  en surface est visible et nous pouvons ainsi déterminer précisément son épaisseur et son contraste. La seconde est une sous-phase pure  $D_2O$  de  $\rho_{D_2O} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  dont la DLD est proche de celle du  $PS^d$  pur. Le contraste est donc grand avec le  $PDMAEMA_{100}$  pur, et une couche de  $PDMAEMA$  solvaté dans la sous-phase aura une DLD intermédiaire entre celle du  $PDMAEMA$  et celle de la sous-phase ce qui devrait nous permettre de déterminer le ratio eau/ $PDMAEMA$  dans cette phase ainsi que l'épaisseur de la couche.

On appellera à l'avenir  $H_2OD_2O$  les sous-phases faites au ratio 82% de  $H_2O$  et 18% de  $D_2O$ , de même on appellera  $D_2O$  les sous-phases  $D_2O$  pur.

Lors de la mesure sur la sous-phase de  $D_2O$  pure, on notera que l'on ne masque pas la couche de  $PS^d$  en surface, bien que la DLD de la sous-phase dans ce cas soit la même que celle du  $PS^d$ , et ceci pour deux raisons : premièrement on a une couche  $PDMAEMA/eau$  de DLD différente entre la couche de  $PS^d$  et la sous-phase et donc il existe 2 interfaces entre milieux de DLD différente (entre la couche de  $PS^d$  et cette couche et entre cette couche et la sous-phase), deuxièmement la couche  $PS^d$  en surface est *a priori* en partie constituée d'air et donc la DLD de la couche  $PS^d$ /air n'est pas la même que la sous-phase. C'est pour cela que la mesure avec le premier contraste est très importante, elle permet de caractériser la couche de  $PS^d$  et ainsi de limiter le nombre de paramètres à déterminer pour la mesure avec la seconde sous-phase.

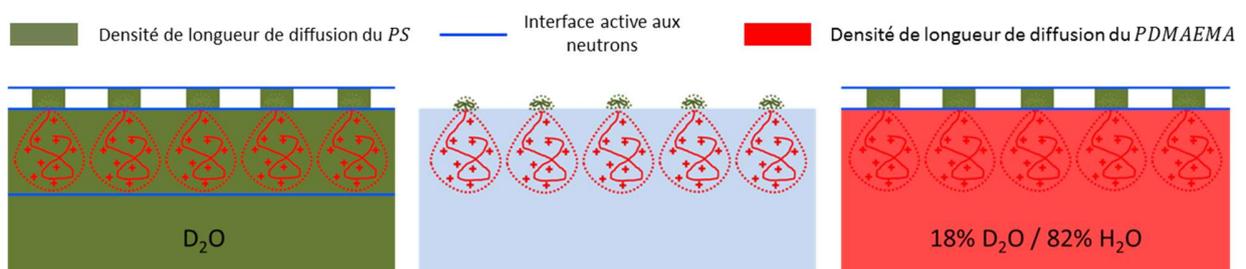


Figure 44 : Schéma représentatif des deux sous-phases utilisées et leur contraste avec les chaînes  $PDMAEMA$  en rouge et les chaînes  $PS^d$  en vert. On représente en bleu les interfaces où la DLD change et qui sont donc « actives » pendant les expériences de neutrons.

Pour finir sur les sous-phases, il faut aborder le problème du  $pH$  dans le  $D_2O$ . Dans les solutions de  $D_2O$  on peut définir l'équivalent du  $pH = -\log([H^+])$ , le  $pD = -\log([D^+])$ . Il est connu que la mesure de  $pH$  donnée par un  $pH$ -mètre de reflète pas fidèlement le  $pD$  (potentiel deutérium), cependant on admet généralement[107] la relation  $pD = pH_{pH-mètre} + 0.4$ . La sous-phase acide  $D_2O$  a donc été préparée à une mesure de  $pH$  de 1.6, ce qui correspond à un  $pD$  de 2. La sous-phase  $H_2OD_2O$  a été préparée en mélangeant 82% d'une solution d' $H_2O$  à  $pH = 2$  et 18% d'une solution de  $D_2O$  à  $pD = 2$ .

### Isotherme :

Pour les monocouches sur sous-phase acide nous avons effectué les mesures de réflectivité de neutrons soit à aire moléculaire constante, soit à pression constante.

Dans le cas des mesures à pression constante, les barrières sont assujetties à maintenir une pression de consigne. Cette technique est notre technique de choix pour les zones faiblement compressibles de l'isotherme.

Dans le cas des mesures à aire moléculaire constante nous comprimons l'isotherme jusqu'à l'aire moléculaire choisie puis nous arrêtons les moteurs des barrières. Nous utilisons cette méthode lorsque la pression de surface est faible et la compressibilité importante, en effet utiliser un assujettissement en pression lorsque que la compressibilité est grande va induire une grande variation d'aire ce qui pose deux problèmes.

L'un théorique puisque lorsque la monocouche est très peu dense une grande variation d'aire peut avoir un effet limité sur la pression mais un effet non négligeable sur la densité. Et l'autre pratique puisque le mouvement des barrières peut induire des perturbations de surface (vaguelettes notamment) qui sont négligeables sur l'intervalle de temps de mesure si les barrières ne bougent qu'une petite partie de cet intervalle mais qui ne le seraient pas dans le cas où les barrières seraient actives pendant une grande partie de la mesure.

La cuve de Langmuir de l'expérience FIGARO ayant un taux de compression bien plus faible que notre cuve principale à l'INSP (un peu moins de 4 pour la cuve à FIGARO et 18 à l'INSP) il nous a fallu déterminer un protocole spécifique. Nous avons décidé de déposer 25  $\mu L$  de notre solution ce qui correspond à une aire moléculaire initiale de  $62 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . Avec ce dépôt

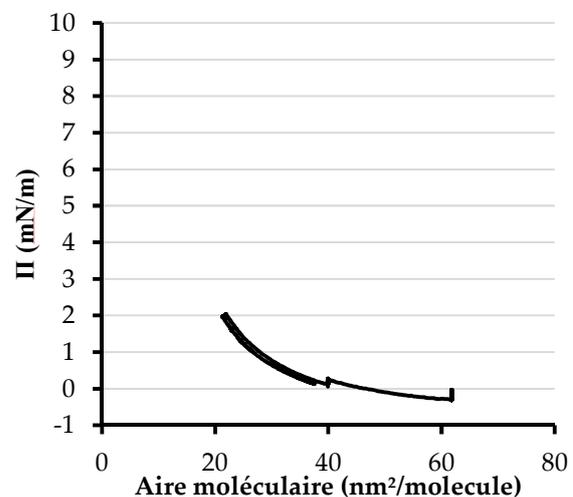


Figure 45 : Cycle compression expansion d'un dépôt de 25  $\mu L$  de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  dans le chloroforme.

de 25  $\mu\text{L}$  nous mesurons à aire fixe de  $62 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  (noté A60), à aire fixe de  $40 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  (noté A40) et à pression fixe de  $2 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  pour la sous-phase  $D_2O$  (noté P2) et  $3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  pour la sous-phase  $H_2OD_2O$  (noté P3). Les pressions atteintes étant faibles l'isotherme est parfaitement réversible sans hystérèse comme on peut le voir sur la Figure 45.

Une fois l'expansion du cycle complète on dépose 50  $\mu\text{L}$  supplémentaire de la solution sur la même sous-phase. On a donc déposé à l'interface 75  $\mu\text{L}$  de solution ce qui correspond à une aire moléculaire maximale de  $20.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et on comprime à partir de cette aire. Sur ce dépôt nous effectuons les mesures à pression fixe  $2.7 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  pour la sous-phase  $D_2O$  et  $3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  pour la sous-phase  $H_2OD_2O$ . Cette première pression est choisie car elle correspond à la mesure limite faite avec le dépôt de 25  $\mu\text{L}$ , ce qui permet de confirmer que l'on a bien les mêmes structures de monocouches. On mesure ensuite pour les deux sous-phases aux pressions fixes de  $15 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . On notera ces expériences respectivement P2.7, P3, P15 et P28.

Les isothermes correspondant à chacun de ces dépôts sont tracées en Figure 46. En rouge les dépôts sur sous-phase acide  $D_2O$ , en bleu les dépôts sur sous-phase acide  $H_2OD_2O$  et en noir l'isotherme de référence du  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  obtenue à l'INSP. L'isotherme correspondant à chaque sous-phase est l'association du dépôt de 25  $\mu\text{L}$  en trait plein et du dépôt de 75  $\mu\text{L}$  au total en pointillé.

On remarque une reproductibilité raisonnable entre les deux sous-phases et un bon raccord dans le cas de la sous-phase  $D_2O$ . Le raccord est moins bon dans le cas de la sous-phase  $H_2OD_2O$  avec une surpression d' $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  sur la fin de la première demi-isotherme, la seconde demi-isotherme raccorde cependant raisonnablement bien avec la première demi-isotherme de la sous-phase  $D_2O$ . La différence à haute pression entre l'isotherme de référence et les expériences FIGARO est sans doute due à l'augmentation de la densité de dépôt entre la cuve de FIGARO et notre cuve à grand taux de compression. Quand la densité de dépôt augmente la relaxation semble être plus lente.

On a représenté sur la Figure 47 l'évolution temporelle, sur sous-phase  $D_2O$ , de la pression de surface et de l'aire moléculaire. On a notamment les mesures A60, A40 et P2 sur le graphe de gauche et la mesure P15 et le début de la mesure P28 sur celui de droite. Pour les mesures<sup>9</sup> A60 et A40 on observe une légère baisse de pression ( $0.3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) pendant l'intervalle de mesure tandis que les mesures à pression fixe se traduisent par une légère diminution de l'aire moléculaire (2% de l'aire moléculaire) au cours de la mesure. Ces variations se révèlent néanmoins très faibles et

<sup>9</sup> La mesure A40 est une mesure de temps double aux autres mesures. Elle a été conduite afin de voir si le temps de mesure choisi était convenable.

donc on peut considérer que la monocouche est dans le même état thermodynamique au cours des 50 minutes de mesure de réflectivité.

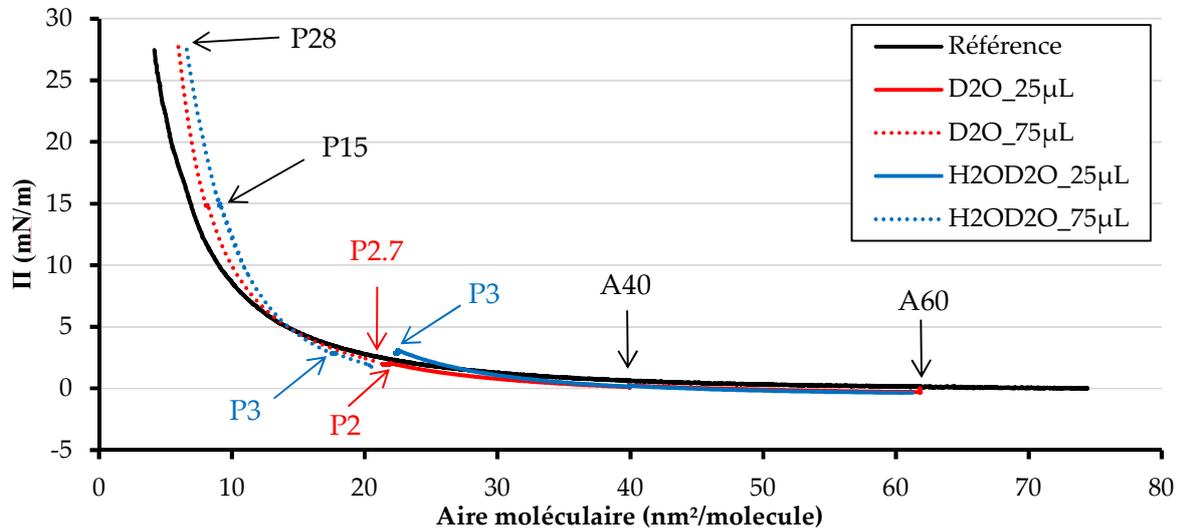


Figure 46 : Isothermes des monocouches de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sondées par NR. En rouge celles correspondant aux dépôts sur sous-phase acide  $D_2O$  et en bleu celles correspondant aux dépôts sur sous-phase acide  $H_2OD_2O$ . En noir on a tracé l'isotherme de référence du  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide effectuée avant l'expérience FIGARO.  $T=18^\circ C$ .

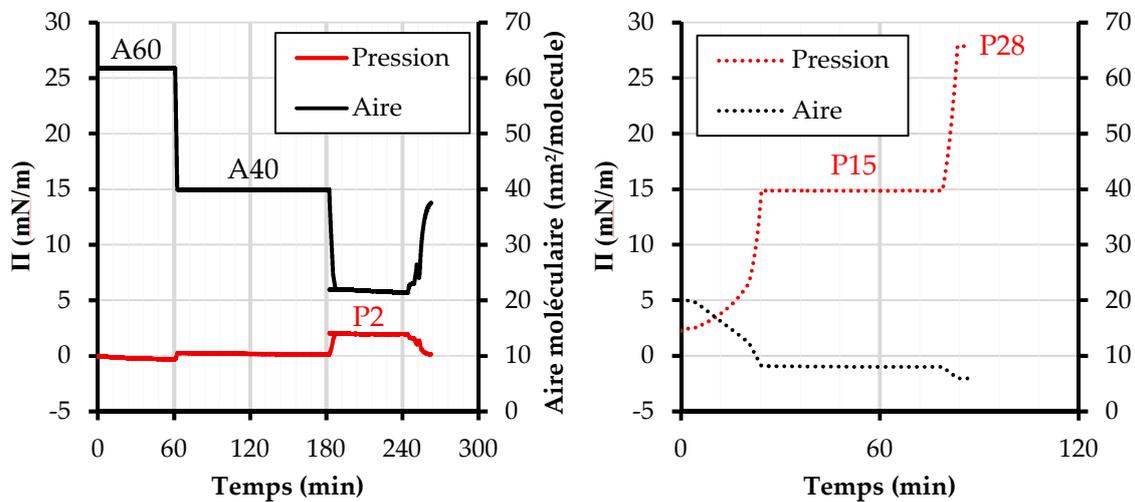


Figure 47 : Pression de surface et aire moléculaire en fonction du temps pour les dépôts de 25  $\mu L$  (gauche en trait plein) et 75  $\mu L$  (droite en pointillé) de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur la sous-phase  $D_2O$  acide.  $T=18^\circ C$ .

### Réflectivité de Neutrons des sous-phases seules:

Abordons maintenant les mesures de réflectivité proprement dites en commençant par les courbes de réflectivité des deux sous-phases sans monocouche en Figure 48 et Figure 49.

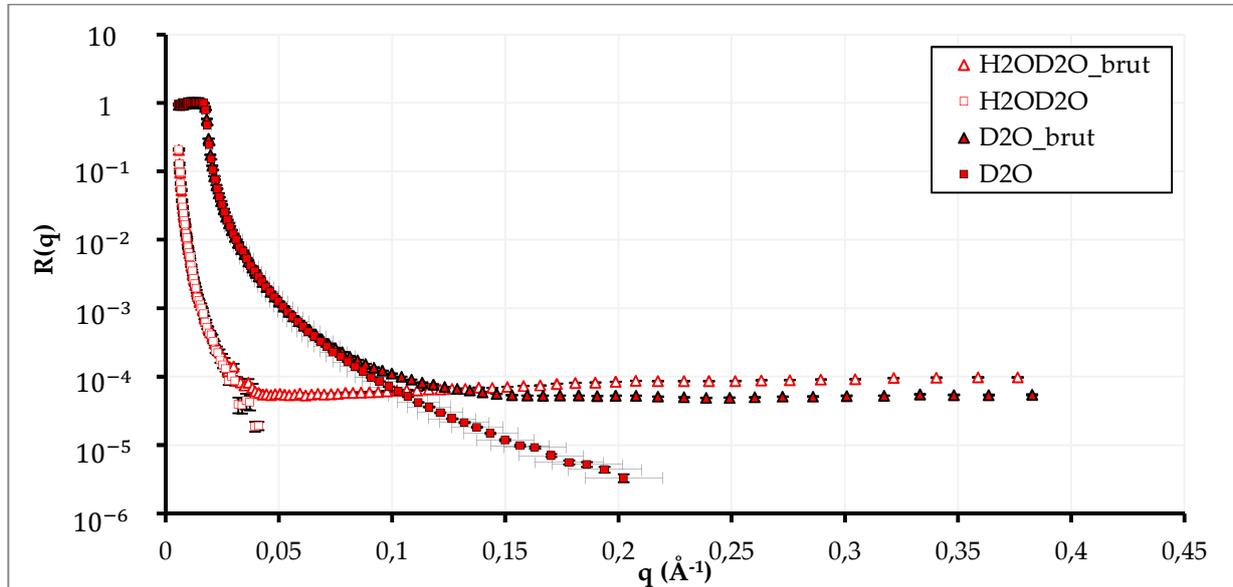


Figure 48 :  $R(q)$  pour les sous-phases acides  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  sans monocouche avant (triangles) et après (carrés) soustraction de la diffusion incohérente.

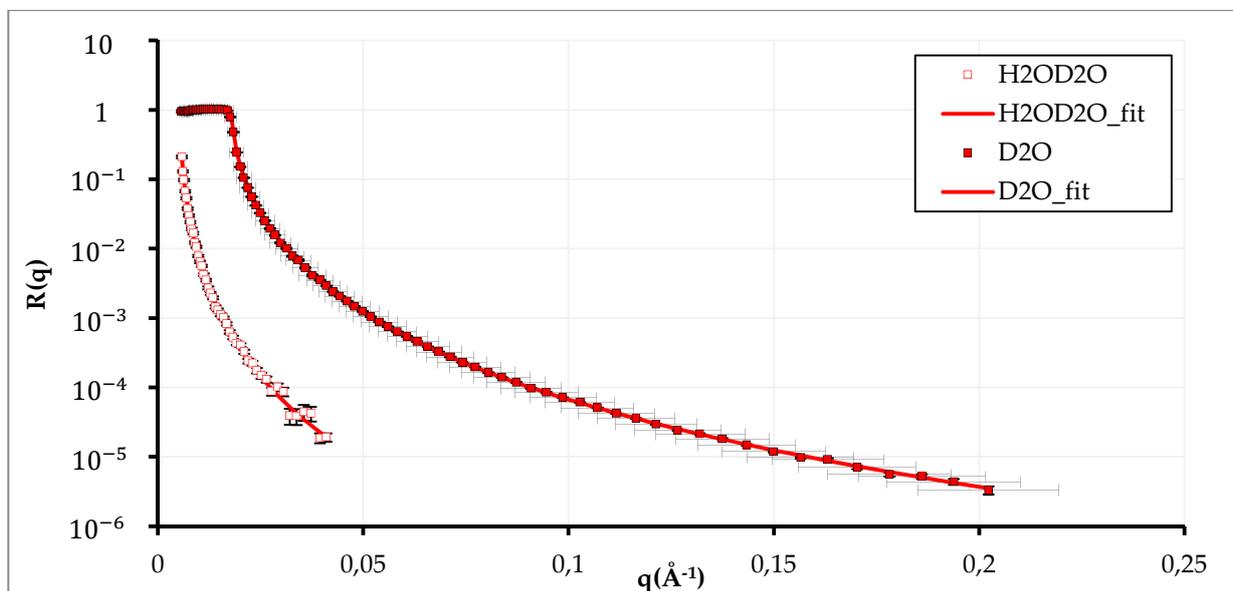


Figure 49 :  $R(q)$  pour les sous-phases acides  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  sans monocouche et les ajustements correspondants.

Abordons tout d'abord la Figure 48. Elle présente les courbes de réflectivité brutes et celles après soustraction de la diffusion incohérente. Les sous-phases majoritairement hydrogénées présentent des diffusions incohérentes plus fortes car la section efficace de diffusion incohérente de l'hydrogène est 40 fois plus forte que la section efficace de diffusion incohérente du deutérium. Le niveau de diffusion incohérente est mesuré de façon indépendante pour chaque échantillon sur le détecteur autour de la position de la réflexion spéculaire. Ce niveau est ensuite soustrait de l'intensité mesurée en position spéculaire (Figure 48) afin d'obtenir la réflectivité spéculaire (Figure 49).

Toutes les figures à venir ont été soustraites de la diffusion incohérente. Nous avons ensuite choisi de limiter les points de mesures donnant des  $R(q)$  supérieures à  $\frac{1}{10}$  de l'intensité du niveau de la diffusion incohérente. En dessous de cela l'erreur sur  $R(q)$  devient trop importante.

Les  $R(q)$  des deux sous-phases sont représentées sur la Figure 49 avec leurs ajustements respectifs obtenus avec le logiciel GenX [108]. La sous-phase  $H_2OD_2O$  est ajustée avec une sous-phase de DLD  $\rho_{H_2OD_2O,fit} = 0.58 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et la sous-phase  $D_2O$  est ajustée par une sous-phase de DLD  $\rho_{D_2O,fit} = 6.31 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ; les deux sous-phases ont une rugosité d'environ  $2 \text{ \AA}$  ce qui est dans la gamme attendue pour une interface air-eau classique. La variation de la DLD de la sous-phase  $H_2OD_2O$  par rapport à la valeur attendue théorique de  $0.7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  correspond à un ratio de 16.5% de  $D_2O$  au lieu de 18% ce qui est tolérable expérimentalement. La mesure de  $R(q)$  pour cette sous-phase avait justement pour but de calibrer la DLD de cette sous-phase pour l'étude ultérieure des monocouches.

### **Réflectivité de neutrons des monocouches de $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ sur sous-phase acide:**

Les courbes de réflectivité de cette monocouche, en représentation  $R(q)$ , sont représentées sur la Figure 50. On observe tout d'abord pour les mesures sur sous-phase  $H_2OD_2O$  qu'à mesure que la monocouche est comprimée la courbe de réflectivité décroît de moins en moins rapidement. Un tel décalage implique la présence d'au moins une couche de DLD supérieure à celle de la sous-phase entre celle-ci et l'air. A l'inverse, pour les mesures sur la sous-phase  $D_2O$ , plus on comprime la monocouche plus la courbe de réflectivité décroît vite. Cela implique la présence d'au moins une couche de DLD inférieure à celle de la sous-phase entre la sous-phase et l'air.

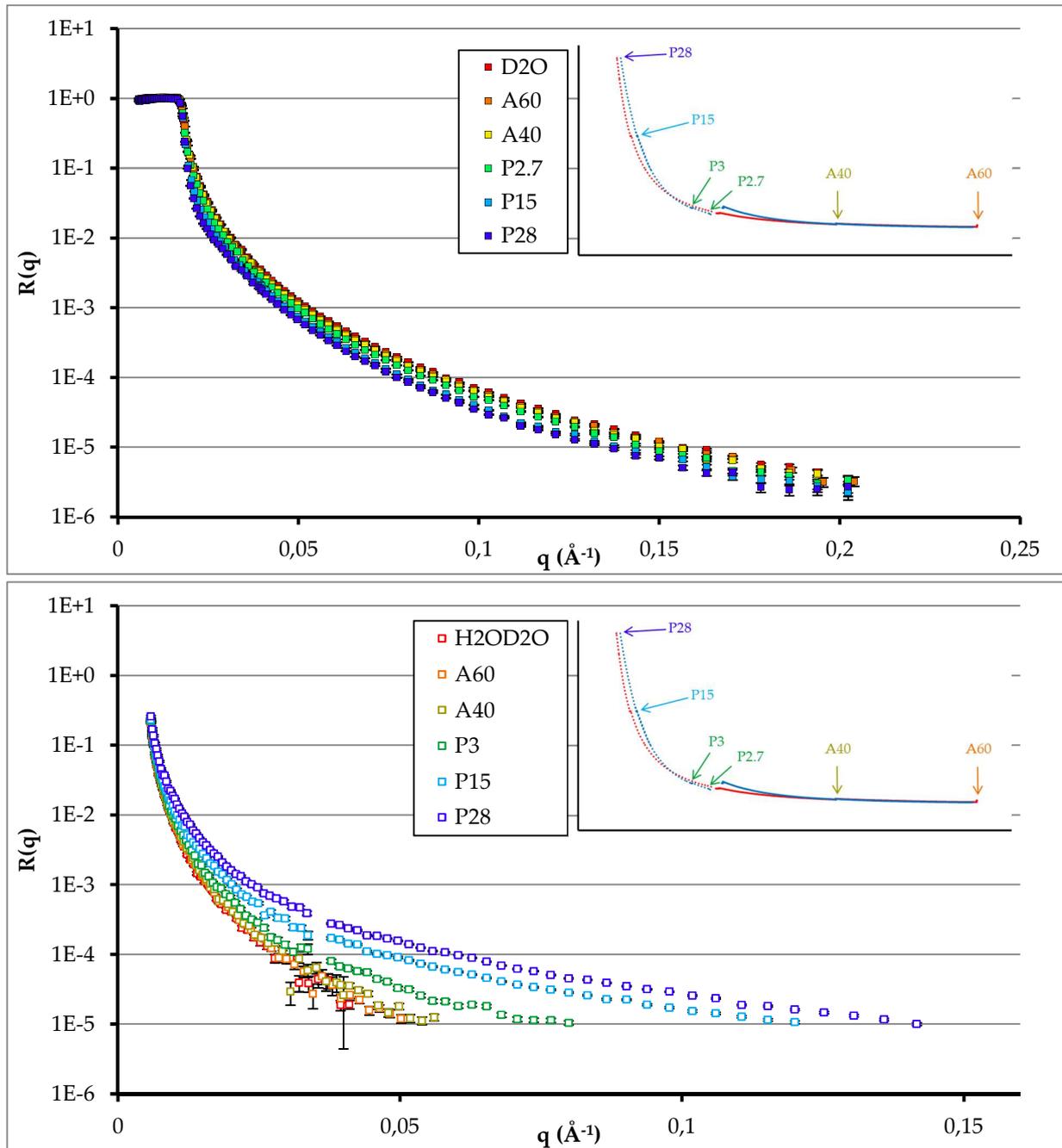


Figure 50 :  $R(q)$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide  $D_2O$  (marqueurs pleins, graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (marqueurs vides, graphe du bas) aux points de mesure A60, A40, P2.7, P3, P15 et P28. L'encart en haut à droite représente les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. Les sous-phases sans monocouche sont représentées en rouge et la couleur des marqueurs va de l'orange à grande aire moléculaire au bleu à petites aires moléculaires.  $T=18^\circ C$ .

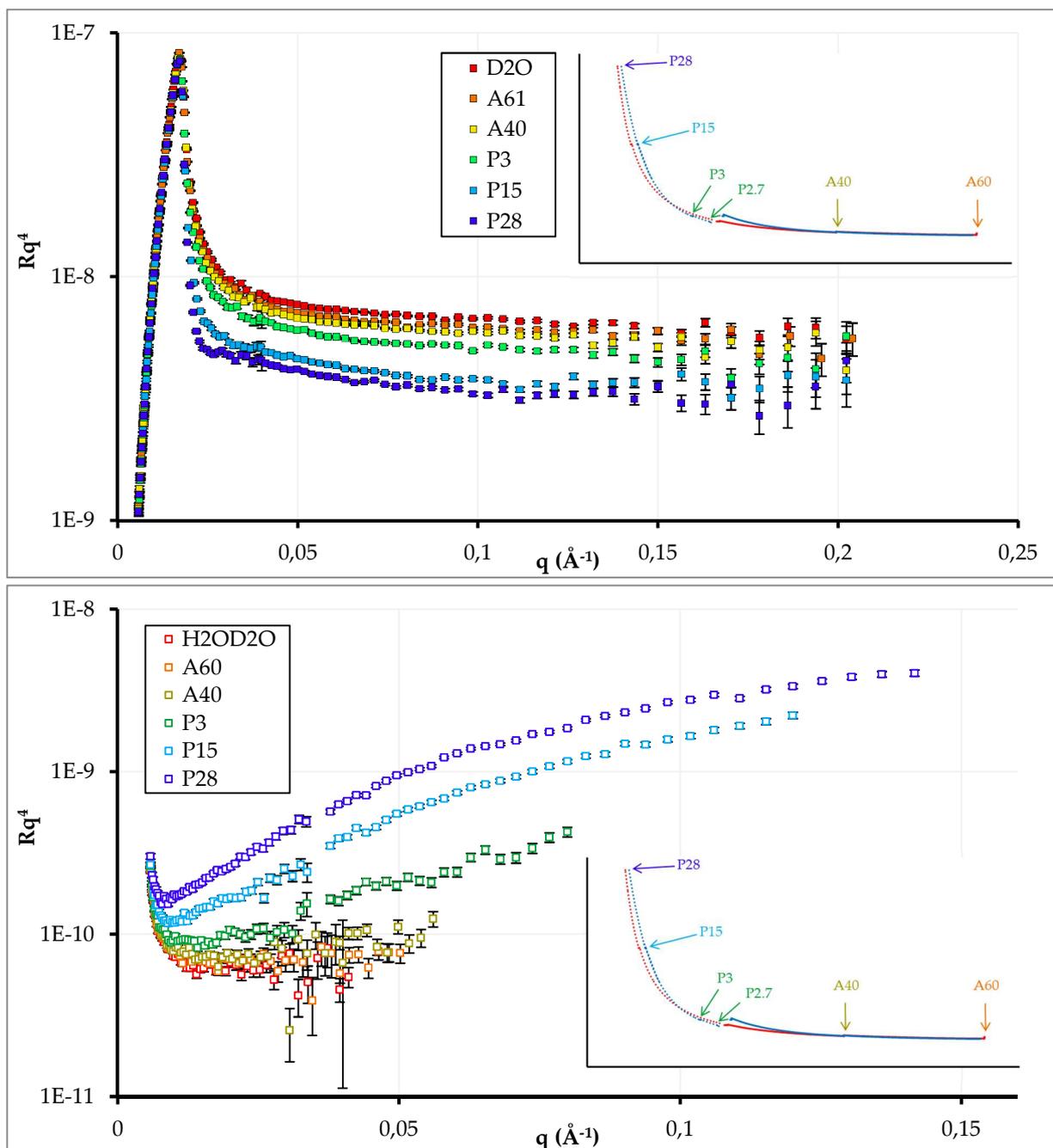


Figure 51 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide  $D_2O$  (marqueurs pleins, graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (marqueurs vides, graphe du bas) aux points de mesure A60, A40, P2.7, P3, P15 et P28. L'encart représente les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. Les sous-phases sans monocouche sont représentées en rouge et la couleur des marqueurs va de l'orange à grande aire moléculaire au bleu à petites aires moléculaires.  $T=18^\circ C$ .

La représentation  $Rq^4$  des mesures en Figure 51 est encore plus instructive. Pour la sous-phase  $H_2OD_2O$  on observe que le décalage observé en Figure 50 à mesure que la monocouche est

comprimée est en fait l'amplification d'une oscillation de grande période ce qui nous permet de conclure que la couche en question est peu épaisse et que son contraste augmente à mesure que l'on comprime la monocouche. Ceci est compatible avec l'hypothèse d'une couche de  $PS^d$  très peu dense à  $60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et qui se densifie au fur et à mesure que l'aire moléculaire diminue et que l'on se rapproche de  $3 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ , l'aire moléculaire où les chaînes de  $PS^d$  commencent à interagir fortement.

Pour les mesures sur sous-phase  $D_2O$  l'interprétation est moins directe mais on peut tout de même remarquer la présence d'oscillations juste après le  $q$  critique pour les points de mesures P15 et plus clairement P28. Celles-ci sont de petite période et très amorties ce qui signifie qu'elles correspondent à une couche d'épaisseur importante (période) et rugueuse (amortissement). Enfin on remarque que l'asymptote à grand  $q$  de toutes les courbes est similaire, y compris avec la sous-phase sans monocouche. L'interface la moins rugueuse est donc de rugosité similaire dans tous les cas et correspond probablement à l'interface entre la couche  $PS^d$  /air et la couche  $PDMAEMA$ /eau. Ceci permet d'éliminer l'hypothèse selon laquelle la couche interfaciale serait effondrée à l'interface et mêlerait  $PS^d$  et  $PDMAEMA$  puisqu'une telle couche serait beaucoup plus rugueuse.

#### **Réflexivité des monocouches de $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ sur sous-phase acide, ajustement d'un modèle à deux couches:**

Nous allons maintenant présenter les ajustements obtenus avec le logiciel GenX [108]. Celui-ci utilise un algorithme différentiel génétique efficace y compris avec de nombreux paramètres. On procède en créant un modèle de couches à l'interface comprise entre la sous-phase et l'air, le logiciel calcule le profil de DLD de ce modèle et calcule la courbe de réflectivité résultant de ce profil de DLD. Par ajustement des paramètres on peut confirmer ou infirmer la validité du modèle et les valeurs des paramètres optimales dans le premier cas. GenX a également l'avantage de permettre un ajustement simultané de plusieurs courbes expérimentales utilisant des paramètres communs. Ceci est particulièrement intéressant dans notre cas puisque cela nous a permis de ne considérer que des ajustements de paramètres compatibles avec les deux contrastes de sous-phase.

Après avoir essayé sans succès d'ajuster les courbes en utilisant un modèle à une seule couche, nous avons utilisé un modèle à deux couches à l'interface entre l'air et la sous-phase. Chaque couche est paramétrée par son épaisseur et sa DLD. La DLD de la sous-phase est fixée à la valeur obtenue par l'ajustement de la sous-phase seule. On ajuste aussi les paramètres de rugosité à l'interface air/1<sup>ère</sup> couche, 1<sup>ère</sup> couche/2<sup>nde</sup> couche et 2<sup>nde</sup> couche/sous-phase. On a donc en tout 7 paramètres par modèle :

- L'épaisseur de chaque couche : 2.
- Les rugosités à chaque interface : 3.
- La DLD de chaque couche : 2.

Il est nécessaire de contraindre ces 7 paramètres pour obtenir un ajustement le plus précis et fiable possible. En effet, les paramètres d'une éventuelle couche de *PDMAEMA* sur une sous-phase  $H_2OD_2O$  (dont la DLD est proche de celle du *PDMAEMA*) n'auraient quasiment aucun effet sur l'ajustement. Les valeurs ajustées sur cette sous-phase ne seraient pas fiables. De même il serait très compliqué de séparer l'influence de chaque couche dans le cas d'une mesure sur sous-phase  $D_2O$ , ce qui pourrait donner des résultats également non-physiques.

Dans notre cas nous avons couplé les mesures faites sur sous-phase  $H_2OD_2O$  et  $D_2O$  en utilisant les mêmes paramètres d'épaisseur et de rugosité et en adaptant les DLD en fonction de la sous-phase. Les 5 couples de mesure étudiés sont ( $H_2OD_2O$  A60 ;  $D_2O$  A60), ( $H_2OD_2O$  A40 ;  $D_2O$  A40), ( $H_2OD_2O$  P3 ;  $D_2O$  P2.7), ( $H_2OD_2O$  P15 ;  $D_2O$  P15) et ( $H_2OD_2O$  P28 ;  $D_2O$  P28). On ajuste alors les deux courbes en utilisant seulement 7 paramètres :

- L'épaisseur de chaque couche : 2.
- Les rugosités à chaque interface : 3.
- La DLD de la première couche : 1.
- La DLD de la 2<sup>nde</sup> couche pour la sous-phase  $D_2O$  : 1.

Les DLD de chaque sous-phase sont considérées constantes et égales à celles ajustées sur les sous-phases sans monocouches. La DLD de la 2<sup>nde</sup> couche sur sous-phase  $H_2OD_2O$  est particulière, étant égale à celle de la sous-phase, nous avons choisi de l'ajuster *a posteriori*, seule. En effet du fait des grandes rugosités obtenues pour la 2<sup>nde</sup> couche l'ajuster en même temps que les 7 autres paramètres lui donnait un poids plus important qu'elle ne devrait avoir dans ce contraste sur le modèle final ajusté.

Nous avons de plus forcé autant que possible l'utilisation des mêmes 5 paramètres d'épaisseur et de rugosité en n'utilisant au final que la DLD des couches pour l'ajustement à chaque couple de mesure. Cette démarche d'ajustement commun s'est révélée possible pour les

couples de mesure A60, A40 et P3. Les couples P15 et P28 ont nécessité 7 paramètres ajustés indépendamment pour chaque couple.

Les meilleurs ajustements obtenus avec ce modèle sont présentés en Figure 52 en représentation  $R(q)$  et Figure 53 en représentation  $Rq^4$ . Les paramètres ajustés obtenus sont donnés dans le Tableau 11.

Le seul problème décelable directement sur ces figures concerne les mesures P15 et P28 sur sous-phase  $H_2OD_2O$  ; sur le graphe du bas de la Figure 53 on remarque que la courbe simulée par le modèle à ces aires a une intensité légèrement inférieure aux mesures expérimentales autour de  $q = 0.05 \text{ \AA}^{-1}$  et légèrement supérieures sur la gamme de  $q = 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  à  $q = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$ . Seule une erreur sur la période de l'oscillation et donc sur l'épaisseur de la couche peut expliquer cette différence ; en effet une erreur sur la DLD se traduirait par une sous-estimation ou une sur-estimation, et ce quel que soit  $q$ . *A priori*, puisque le modèle conduit à une oscillation de période plus grande que la mesure expérimentale, l'épaisseur réelle de la couche doit être légèrement sous-estimée par l'ajustement pour la monocouche à P28. L'une des causes possible de cette différence est la variation en fonction de la sous-phase de l'aire moléculaire à laquelle la pression de surface de  $28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  est atteinte. Dans ce cas les couches P28 sur sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  ne seraient pas exactement dans le même état à l'échelle microscopique ce qui explique que l'ajustement ne puisse pas être parfait.

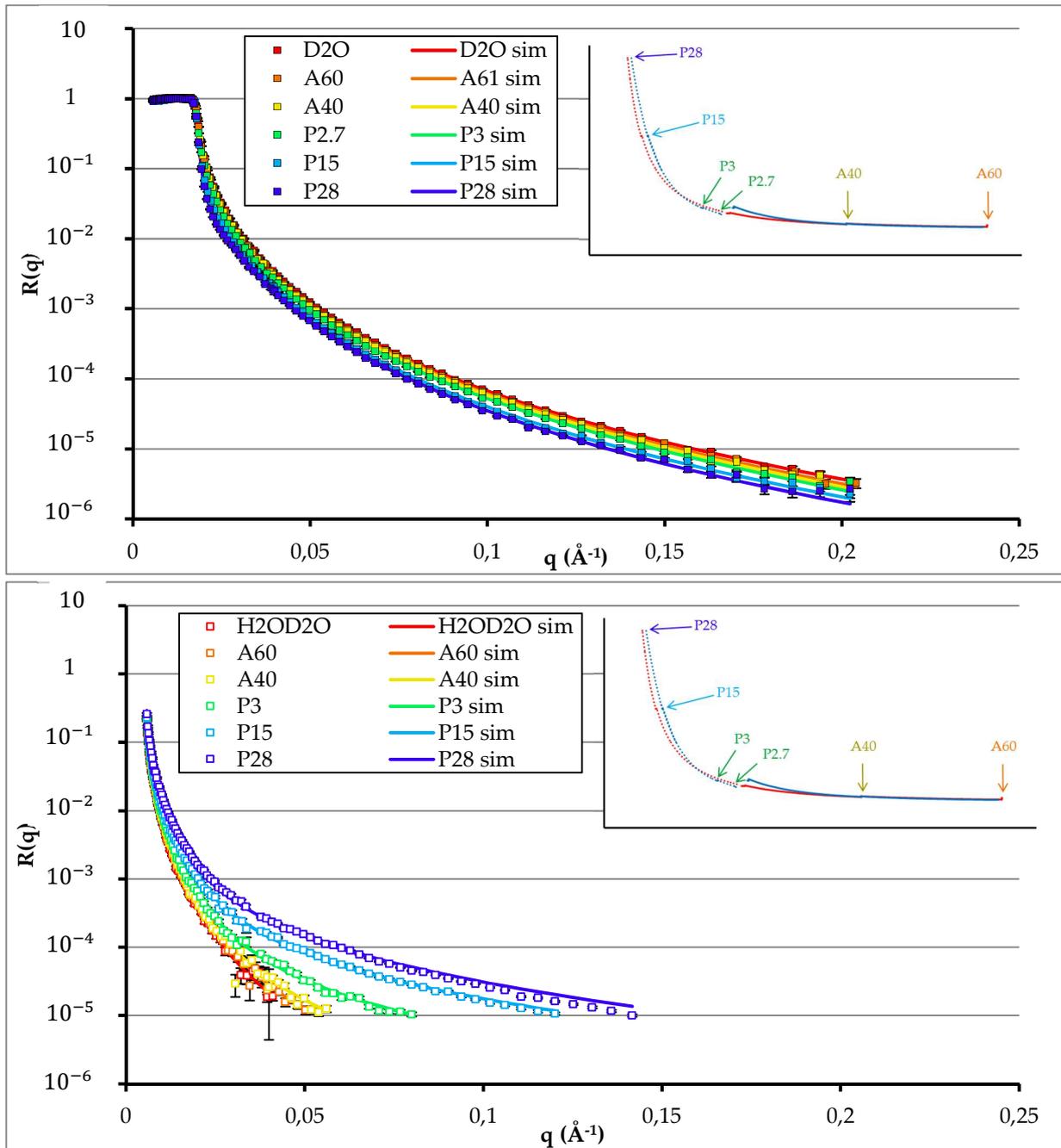


Figure 52 :  $R(q)$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide  $D_2O$  (graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A60, A40, P3, P15 et P28 (marqueurs carrés).  $R(q)$  simulées à partir du modèle à deux couches ajusté (traits). L'encart en haut à droite représente les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge et la couleur des marqueurs va de l'orange à grande aire moléculaire au bleu à petites aires moléculaires.  $T=18^\circ C$ .

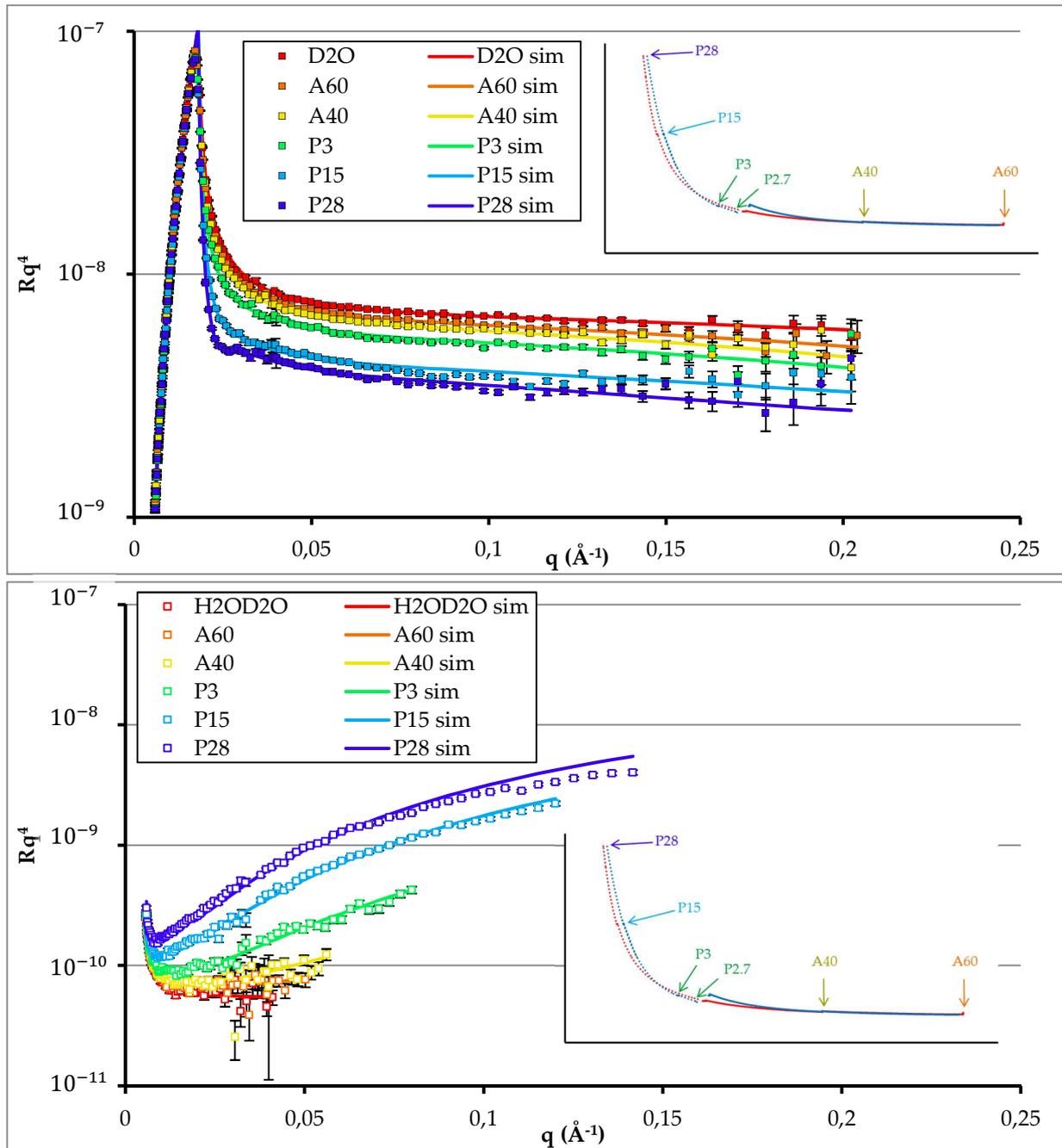


Figure 53 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide  $D_2O$  (graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A60, A40, P3, P15 et P28 (marqueurs carrés).  $R(q)$  simulées à partir du modèle à deux couches ajusté (traits). L'encart en haut à droite représente les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge et la couleur des marqueurs va de l'orange à grande aire moléculaire au bleu à petites aires moléculaires.  $T=18^\circ\text{C}$ .

		A60		A40		P3		P15		P28	
		D	H	D	H	D	H	D	H	D	H
$\sigma_{air-1^{ère} couche}$ (Å)		< 3Å						< 3Å		< 3Å	
1 <sup>ère</sup> couche	$\rho_{1^{ère} couche}$ ( $\cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ )	1.6		2.3		3.8		4.5		4.4	
	$d_{1^{ère} couche}$ (Å)	5.4						8.0		11.4	
$\sigma_{1^{ère} couche-2^{nde} couche}$ (Å)		< 3Å						< 3Å		< 3Å	
2 <sup>nde</sup> couche	$\rho_{2^{nde} couche}$ ( $\cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ )	6.3	0.6	6.2	0.6	5.9	0.6	5.1	0.7	4.9	0.7
	$d_{2^{nde} couche}$ (Å)	120						95.3		114.4	
$\sigma_{2^{nde} couche-sous-phase}$ (Å)		75						74.5		86.1	
$\rho_{sous-phase}$ ( $\cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ )		6.3	0.6	6.3	0.6	6.3	0.6	6.3	0.6	6.3	0.6

Tableau 11 : Résultats de l'ajustement des paramètres du modèle à deux couches à chaque courbe de réflectivité. Chaque colonne correspond à une mesure de réflectivité (D pour les sous-phases  $D_2O$  et H pour les sous-phases  $H_2OD_2O$ ). Les paramètres  $\sigma$  sont les rugosités,  $\rho$  les DLDs et  $d$  l'épaisseur des couches. Si plusieurs colonnes ont la même case paramètre cela signifie que les courbes de réflectivité correspondantes ont été ajustées sur un paramètre commun.

Le Tableau 11 reporte les valeurs caractéristiques des modèles issus des ajustements. Il contient de nombreuses informations. Nous allons aborder couche par couche les enseignements que nous pouvons en tirer.

Tout d'abord, on remarque que les rugosités des interfaces air/1<sup>ère</sup> couche et 1<sup>ère</sup> couche/2<sup>nde</sup> couche ne sont pas définies précisément bien qu'inférieures à 3 Å. Ceci résulte d'un choix dû au fait que l'ajustement est possible dans les barres d'erreur avec des rugosités variant de 0 Å à 3 Å à chacune de ces interfaces. Ce choix a été fait car l'impact de ce paramètre est très faible en pratique, déduire une valeur plus précise de la rugosité aurait mené à une surinterprétation des données. On ne peut donc déduire de cet ajustement qu'un caractère peu rugueux de ces deux interfaces avec  $\sigma \approx 2 \text{ Å}$ .

Observons maintenant les paramètres ajustés pour la 1<sup>ère</sup> couche en commençant par l'épaisseur. L'épaisseur obtenue pour les mesures à petites aires moléculaires (mesures A60, A40 et P3) est de 5.4 Å. Elle est remarquablement proche du  $R_g = 5.6 \text{ Å}$  du bloc  $PS_{30}^d$ . Ce résultat est en accord avec un bloc  $PS_{30}^d$  au-dessus de la sous-phase, effondré sur l'interface et formant ainsi un bloc de PS de diamètre proche de 5.6 Å. L'épaisseur de cette couche augmente ensuite à 8 Å à P15 et 11.4 Å à P28. Le fait que la couche de PS s'épaississe avec la réduction de l'aire moléculaire est logique *ab nihilo*. Cependant si l'on considère les aires moléculaires à P15 et P28,  $a_{mol,P15} \approx 9 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et  $a_{mol,P28} \approx 6.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ , on remarque que ces aires sont supérieures à l' $a_{mol} \approx 4 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  où la pression de surface commence à augmenter pour

le dépôt de pur  $PS_{35}$ . En revanche ces aires moléculaires sont de l'ordre de grandeur de  $7.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à laquelle la compressibilité de la monocouche se stabilisait à une valeur constante, nous y reviendrons.

Considérons maintenant les DLD ajustées pour la 1<sup>ère</sup> couche pour chaque couple de mesure. Celle-ci augmente progressivement avec la compression de la monocouche pour les mesures A60, A40 et P3 avant de se stabiliser pour les mesures à petites aires moléculaires P15 et P28. Cette évolution va dans le bon sens puisqu'on s'attend à ce qu'à mesure que l'on comprime la monocouche la densité de bloc  $PS$  en surface augmente. Le fait que la DLD de la couche soit la même pour les mesures P15 et P28 est particulièrement intéressant et ceci pour deux raisons. La première est que cela corrobore l'idée d'un épaissement de la couche. Cette DLD correspondrait à la densité maximale de  $PS$  en surface, densité à laquelle les interactions entre les blocs  $PS$  sont suffisamment fortes pour les forcer à s'étendre verticalement. La seconde raison découle de la première : si  $4.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  est la DLD maximale de la couche  $PS$  à partir de laquelle les chaînes s'étendent, il faut expliquer la différence avec la DLD attendue de  $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  pour un fondu de  $PS^d$ . Nous pouvons proposer deux hypothèses, soit le volume de la couche de  $PS$  dense contient une proportion d'air, soit la couche en surface n'est pas exclusivement constituée de  $PS^d$  mais aussi d'une part de  $PDMAEMA$  (par exemple les premiers groupements en partant du bloc  $PS^d$ ) de DLD plus faible.

Afin d'éclaircir ce point nous avons calculé la fraction du volume de la couche occupé par de l'air, noté  $\phi_{air}$ , par deux méthodes.  $\phi_{air,1}$  calculé à partir de la valeur de DLD ajustée au moyen de la formule (50). Et  $\phi_{air,2}$  calculé à partir du ratio entre le volume occupé par l'ensemble des blocs  $PS^d$  ayant été déposés à l'interface considérés comme ayant la densité d'un fondu  $PS^d$  et le volume total de la 1<sup>ère</sup> couche sur l'interface (équation (51)).  $\phi_{air,1}$  est un calcul résultant uniquement des paramètres ajustés tandis que  $\phi_{air,2}$  résulte de la quantité totale de copolymère déposée à l'interface.

$$\rho_{ajustée} = (1 - \phi_{air,1}) \cdot \rho_{PS^d, fondu} \quad (50)$$

$$(1 - \phi_{air,2}) = \frac{V_{PS_{30}^d} \cdot n_{PS_{30}^d}}{d_{1ère\ couche} \cdot A_c} \quad (51)$$

avec  $V_{PS_{30}^d}$  le volume d'un bloc  $PS_{30}^d$  à la densité de fondu,  $n_{PS_{30}^d}$  le nombre de bloc  $PS_{30}^d$  déposés à l'interface,  $d_{1ère\ couche}$  le paramètre ajusté avec le modèle à deux couches et  $A_c$  l'aire de la couche, c'est-à-dire l'aire entre les deux barrières au moment de la mesure. On a :

$$V_{PS_{30}^d} = \frac{M_{PS_{30}^d}}{d_{fondu,PS} \cdot N_A} ; \quad n_{PS_{30}^d} = \frac{V_{dépôt} \cdot C_{dépôt}}{N_A} \quad (52)$$

avec  $M_{PS_{30}^d}$  la masse molaire moyenne en nombre du  $PS_{30}^d$ ,  $d_{fondu,PS}$  la densité d'un fondu de  $PS$ ,  $N_A$  le nombre d'Avogadro,  $C_{dépôt}$  et  $V_{dépôt}$  la concentration de la solution de dépôt et le volume déposé.

		A60		A40		P3		P15		P28	
		D	H	D	H	D	H	D	H	D	H
1 <sup>ère</sup> couche	$\phi_{air,1}$	74.9%	64.1%	41.0%				30.35%			31.8%
	$\phi_{air,2}$	85.3%	77.5%	48.5%				31.2%			34.0%

Tableau 12 : Fraction volumique d'air dans la première couche en fonction du point de mesure par chacune des techniques de calcul.

Le fait que  $\phi_{air,1}$  et  $\phi_{air,2}$  soient si proches notamment aux points de mesure P15 et P28 est très intéressant. Cela corrobore l'hypothèse d'une couche principalement composée de  $PS^d$  et d'air. La seconde hypothèse qui supposait que la couche de surface serait composée uniquement de  $PS^d$  et de  $PDMAEMA$  est par contre infirmée. En effet la couche serait alors composée d'au moins 30% de  $PDMAEMA$  à partir de P15 pour vérifier le critère de DLD mais le  $PS_{30}^d$  déposé occupe alors déjà plus de 70% du volume de la couche d'après le critère 2. Il serait possible d'envisager une petite proportion de  $PDMAEMA$  dans cette couche, responsable d'une partie de la différence entre la DLD de la couche et la DLD d'un fondu de  $PS$ , mais cela semble superflue dans notre cas et en tout cas au-delà de notre capacité de quantification.

La 1<sup>ère</sup> couche est donc composée d'air et de  $PS$ . A mesure que l'on comprime la monocouche la proportion d'air dans cette couche diminue jusqu'à une valeur minimale autour de 25% d'air pour 75% de  $PS_{30}^d$ . Lorsque cette proportion est atteinte l'épaisseur de la couche augmente ce qui signifie que les blocs  $PS_{30}^d$  sont suffisamment proches pour interagir et se redresser. Le corollaire de ce fait est que les blocs  $PS_{30}^d$  contribuent à la pression de surface de la monocouche complète à cet endroit.

*A posteriori* avoir un ratio de 25% d'air lorsque la couche est dense est logique. En effet les blocs  $PS_{30}^d$ , fixés aux blocs  $PDMAEMA_{100}$  dans la sous-phase, sont trop courts pour former un fondu de  $PS$  et se présentent donc probablement sous la forme d'hémisphéroïdes interagissant sans fusionner. Une densité d'empilement dans la gamme de 0.7 à 0.8 pour de tels objets est parfaitement envisageable puisque le paramètre d'empilement compact de cylindres est de 0.9 et celui d'hémisphères est de 0.6.

		A60		A40		P3		P15		P28	
		D	H	D	H	D	H	D	H	D	H
2 <sup>nde</sup> couche	$\rho_{2^{nde} couche} (\cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2})$	6.3	0.6	6.2	0.6	5.9	0.6	5.1	0.7	4.9	0.7
	$\phi_{eau} (\%)$	100	X	98	X	91	X	78	X	73	X
	$d_{2^{nde} couche} (\text{ \AA})$	120						95.3		114.4	
$\sigma_{2^{nde} couche-sous-phase} (\text{ \AA})$		75						74.5		86.1	

Tableau 13 : Rappel des paramètres d'ajustement obtenu pour la seconde couche (reportés également dans le Tableau 11) et  $\phi_{eau}$ .

Passons maintenant aux ajustements obtenus pour les paramètres de la seconde couche (Tableau 11 répété en Tableau 13). Tout d'abord il faut noter les rugosités très grandes obtenues. En effet elles sont de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche. Cela pose des problèmes importants quant à la précision de l'ajustement de cette couche notamment. De même que pour la première couche nous avons calculé pour les monocouches sur sous-phase  $D_2O$   $\phi_{eau}$  par la méthode des DLD (53). Le *PDMAEMA* ayant quasiment la même DLD que la sous-phase  $H_2OD_2O$  nous ne l'avons calculé que pour la sous-phase  $D_2O$ .

$$\rho_{ajustée} = (1 - \phi_{eau}) \cdot \rho_{PDMAEMA, fondu} \quad (53)$$

Une couche ayant une épaisseur d'une centaine d'Angström et une rugosité égale à  $\frac{3}{4}$  de cette épaisseur correspond à une couche dont la DLD diminue progressivement avec la profondeur.  $\phi_{eau}$  diminuant avec la compression de la monocouche on aurait de moins en moins d'eau et de plus en plus de *PDMAEMA* dans cette couche avec la compression ce qui est logique. Cette couche serait plus dense près de l'interface (environ 30% de *PDMAEMA* à P28) et de moins en moins dense à mesure que l'on s'éloigne de l'interface. Tout ceci est compatible avec une couche de *PDMAEMA* bien solvatée puisque même à des aires moléculaires où les répulsions entre les chaînes *PDMAEMA* sont fortes et induisent une pression de surface de  $28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  il reste tout de même 70% d'eau dans la couche proche de l'interface.

Nous avons tracé en Figure 54 le graphe du  $\phi_{PS}$  dans la première couche et du  $\phi_{PDMAEMA}$  dans la seconde couche en fonction de la profondeur avec l'interface air/1<sup>ère</sup> couche en  $z = 0$ . La première couche se densifie en *PS* à mesure que l'on comprime la monocouche et s'épaissit à petites aires moléculaires. Le  $\phi_{PS}$  maximum à partir duquel l'épaisseur de la couche augmente se situe aux alentours de 0.8. La densité maximale de la couche de *PS* est donc de 80% de la densité d'un fondu de *PS*.

La seconde couche quant à elle se densifie en *PDMAEMA* à mesure que l'on comprime la monocouche sans modification claire de son profil pouvant expliquer la stabilisation de la compressibilité observée à petites aires moléculaires.

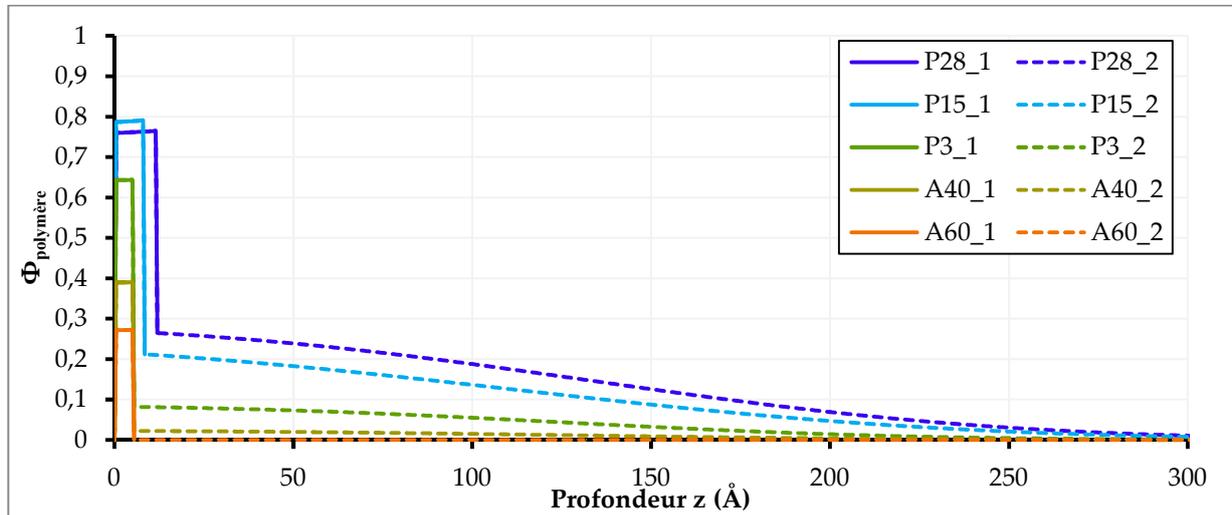


Figure 54 : Tracé de la fraction volumique de PS dans l'air ( $\phi_{PS}$ ) pour la 1<sup>ère</sup> couche (traits pleins) et la fraction volumique de PDMAEMA dans l'eau ( $\phi_{PDMAEMA}$ ) pour la 2<sup>nde</sup> couche (traits pointillés) en fonction de la profondeur  $z$  avec  $z=0$  à l'interface air/1<sup>ère</sup> couche. La couleur des courbes va de l'orange à grande aire moléculaire au bleu à petites aires moléculaires.

La rugosité très importante de la seconde couche est problématique. L'effet de ce paramètre sur l'allure de la fonction DLD( $z$ ) utilisée par le logiciel GenX dépasse la seconde couche. On peut constater cet effet en Figure 54 par l'apparition d'une pente sur le tracé de  $\phi_{PS}(z)$ , qui devrait être constant, pour la première couche. Le graphe est cependant physiquement cohérent,  $\phi_{PDMAEMA}(z)$  est maximum proche de la surface et tend vers 0 lorsque  $(z - d_{couche,PS})$  se rapproche de la longueur de contour du bloc *PDMAEMA*<sub>100</sub> ( $L_{c,PD_{100}} = 250 \text{ \AA}$ ). Il est cependant nécessaire d'utiliser un modèle à plus de deux couches et sans rugosité aberrante pour confirmer l'allure de ce profil.

### **Réflectivité des monocouches de $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ sur sous-phase acide, ajustement d'un modèle multicouche :**

Afin de mieux identifier le profil de la seconde couche ajustée précédemment nous avons choisi d'utiliser un modèle constitué d'une couche supérieure (la couche de *PS*) et d'un empilement de 12 couches dont les rugosités sont fixées à 0. L'ajustement de ces 12 couches se fait donc sur la DLD et l'épaisseur de chaque couche. Pour contraindre ces paramètres à des valeurs physiques nous avons également décidé d'utiliser les mêmes épaisseurs et  $\phi_{PDMAEMA}$  pour les deux sous-phases, et ceci pour chacune des 12 couches.

Bien évidemment un ajustement avec autant de paramètres a de bonnes chances de converger et de donner des résultats non physiques sans contraintes supplémentaires. Pour réduire cette incertitude nous avons suivi un protocole d'ajustement similaire pour chaque courbe de réflectivité. En démarrant toujours l'ajustement avec la DLD de toutes les couches égale à celle de la sous-phase, les paramètres de la couche *PS* étaient d'abord ajustés seuls en utilisant uniquement la sous-phase  $H_2OD_2O$ , puis uniquement les couches de *PDMAEMA* en utilisant uniquement la sous-phase  $D_2O$  et enfin l'ensemble. L'ajustement a conduit sans autre intervention de notre part au tracé de  $\phi_{PS}$  et  $\phi_{PDMAEMA}$  présenté en Figure 55 similaire à celui en Figure 54 pour le modèle à 2 couches.

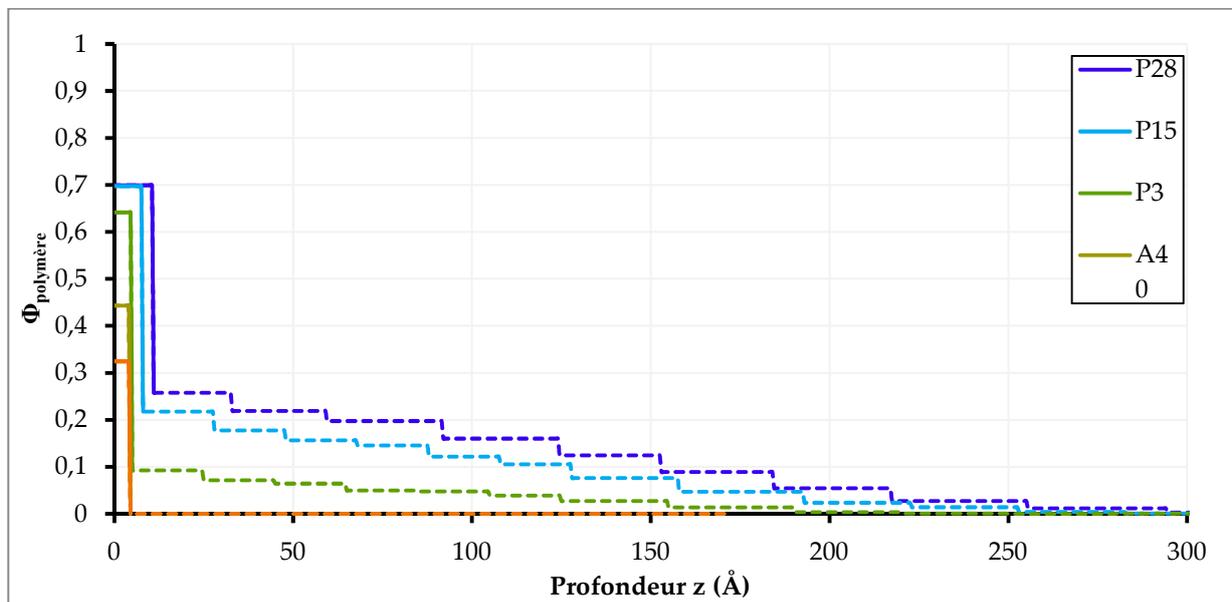


Figure 55 : Tracé de  $\phi_{PS}$  pour la 1<sup>ère</sup> couche (traits pleins) et  $\phi_{PDMAEMA}$  pour la 2<sup>ème</sup> (traits pointillés) en fonction de la profondeur  $z$  avec  $z=0$  à l'interface air/1<sup>ère</sup> couche. La couleur des courbes va de l'orange à grande aire moléculaire au bleu à petites aires moléculaires.

On observe tout d'abord que, de même que pour le modèle à deux couches, la couche *PS* se densifie à mesure que l'on comprime la monocouche et s'épaissit à partir du point de mesure P15. P15 et P28 ont exactement la même DLD ce qui va dans le sens d'une couche de *PS* dense et peu compressible dont la seule évolution possible est un épaissement.

L'évolution de  $\phi_{PDMAEMA}(z)$  avec la compression est la même que celle observée avec le modèle à deux couches : les chaînes de *PDMAEMA* se densifient avec la compression de la monocouche avec dans notre cas au maximum 26% de *PDMAEMA* dans les 20 Å juste en dessous de la surface pour P28.

Comme on a un profil plus précis de la couche de *PDMAEMA* on peut étudier plus précisément celle-ci. Pour cela on définit  $Int(z) = \frac{\int_0^z \phi_{PDMAEMA}(z) \cdot dz}{\int_0^{+\infty} \phi_{PDMAEMA}(z) \cdot dz}$  avec  $z = 0$  à l'interface entre la couche *PS* et la 1<sup>ère</sup> des 12 couches modélisées.  $Int(z)$  correspond à l'intégrale de  $\phi_{PDMAEMA}(z)$  de 0 à  $z$  normalisé par l'intégrale de 0 à  $+\infty$ . Physiquement il s'agit de la proportion des chaînes *PDMAEMA* comprises entre la couche de *PS* et la profondeur  $z$ .  $Int(z)$  est tracé pour P3, P15 et P28 en Figure 56. Les mesures A40 et A60 étant très peu denses la couche *PDMAEMA* a une DLD très proche de celle de la sous-phase et ne peut donc pas être tracée ici.

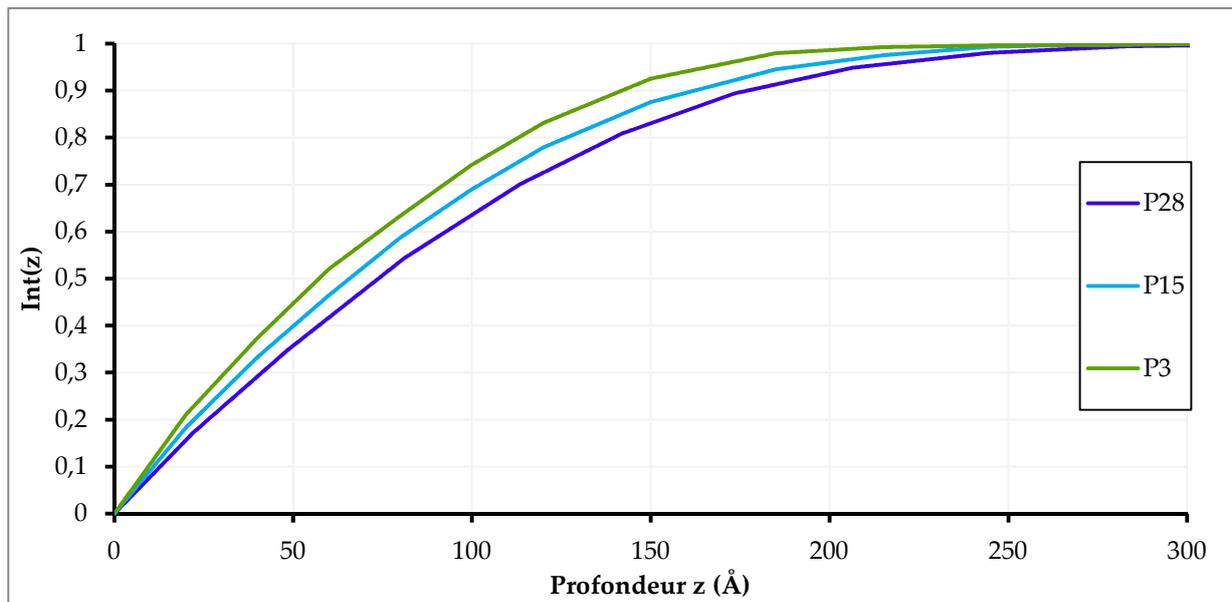


Figure 56 :  $Int(z)$  pour P3, P15 et P28.

Le résultat obtenu est très intéressant. En effet on voit qu'on a un décalage vers les grandes profondeurs de  $Int(z)$  avec la compression de la monocouche et donc l'épaisseur de la couche de *PDMAEMA* augmente avec la compression. Ceci est compatible avec une transition champignon brosse au cours de laquelle les chaînes de *PDMAEMA* à l'interface s'étendent progressivement dans la sous-phase. Comme la compressibilité de la monocouche diminue de façon monotone sur la gamme de  $3 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  à  $28 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  il n'y a pas de raison de penser que le plateau de compressibilité observé aux petites aires moléculaires est dû à cette transition champignon brosse.

Le comportement de brosses polyélectrolyte greffées à un substrat solide ou à l'interface air-eau à différentes concentrations de sel et en utilisant la réflectivité de neutrons a déjà été étudié dans la littérature [109-112]. Dans notre cas, l'étude de chaînes de *PDMAEMA* greffées sur un substrat solide [110] est particulièrement intéressante. Les profils que nous avons obtenus pour le bloc *PDMAEMA* sont en effet très proches des profils gaussiens tracés en Figure 57. Nos chaînes

$PDMAEMA_{100}$  sont donc des brosses ayant un profil gaussien ce qui est attendu pour des brosses polyélectrolytes en régime osmotique<sup>10</sup>.

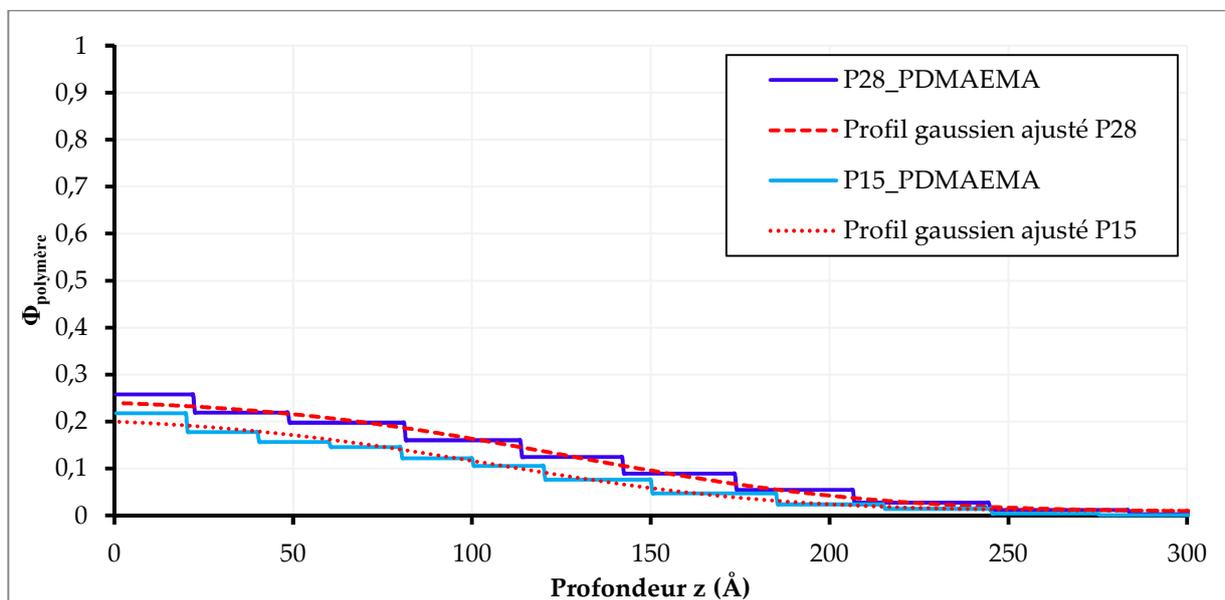


Figure 57 :  $\Phi_{PDMAEMA}$  en fonction de la profondeur  $z$  ( $z=0$  à l'interface entre la couche PS et la couche PDMAEMA).

#### 1.4. Conclusion de l'étude de la monocouche sur sous-phase acide

Les isothermes de Langmuir et la réflectivité de neutrons nous ont permis d'avoir une compréhension globale de la monocouche sur sous-phase acide. Les copolymères s'organisent à l'interface avec le bloc PS au-dessus de la surface et le bloc PDMAEMA solvaté en dessous de la surface.

Le bloc PS est effondré sur l'interface à une densité proche de celle du fondu de PS et donc les blocs PS n'interagissent pas entre eux tant que l'aire moléculaire est supérieure à une dizaine de  $nm^2 \cdot molecule^{-1}$ . Cette aire moléculaire peut être estimée assez efficacement en utilisant uniquement le nombre de copolymères déposés et le  $R_g$  du bloc PS en tant qu'épaisseur de la couche. À partir de cette aire moléculaire, l'interaction entre les blocs est forte puisqu'étant déjà très denses, les blocs PS en surface sont peu compressibles. La couche PS en surface s'épaissit ce qui signifie que les blocs PS se déforment verticalement. A ces aires moléculaires faibles la compressibilité de la monocouche est faible et dépend principalement des blocs PS.

<sup>10</sup> Le régime osmotique est à opposer au régime salé qui dans le cas du PDMAEMA est attendu pour des concentrations en sel de l'ordre d' $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , c'est-à-dire deux ordres de grandeur au-dessus de notre concentration en ions.

Le bloc *PDMAEMA* est lui bien solvaté sur sous-phase acide et s'étend dans la sous-phase en formant un profil gaussien. Ce profil est confirmé par réflectivité de neutrons pour les pressions de surface de 3, 15 et 28  $mN \cdot m^{-1}$  et il peut être considéré comme valable aux plus petites aires moléculaires également. Les chaînes de *PDMAEMA* interagissent faiblement à grandes aires moléculaires puis de plus en plus fortement au fur et à mesure que l'on comprime la monocouche et que les chaînes de *PDMAEMA* plongent plus profondément dans la sous-phase. Au final les chaînes *PDMAEMA*, chargées, interagissent relativement faiblement à des aires moléculaires pourtant faibles au regard de la taille de celles-ci. Ceci peut cependant être expliqué par le fait que pour des sous-phase acide à  $pH = 2$  la force ionique est relativement grande et la longueur de Debye  $\lambda_D$  correspondante est égale à 3 nm. Les répulsions électrostatiques entre les chaînes sont donc très vite écrantées par les charges en solution dans ces conditions.

## 2. Monocouche de copolymère **PS – PDMAEMA** sur sous-phase basique

Nous allons maintenant voir comment se comporte la monocouche de *PS – PDMAEMA* sur une sous-phase basique cette fois. On rappelle que le  $pH$  basique utilisé est de 10 et qu'à ce  $pH$  le *PDMAEMA* n'est pas chargé.

### 1.1. Isothermes $\Pi$ -A

Pour commencer observons l'isotherme  $\Pi$ -A d'une monocouche de *PS<sub>36</sub> – PDMAEMA<sub>110</sub>* déposée, à partir d'une solution de dépôt à  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  dans le chloroforme, sur une sous-phase basique de  $pH = 10$  fixé avec du NaOH. La sous-phase est thermostatée à 18°C, la vitesse de compression est de  $12.7 cm^2 \cdot min^{-1}$  et la compression complète prend 50 minutes. Le taux de compression est de 18.6. Un cycle de compression expansion isotherme est présenté sur le graphe de gauche de la Figure 58 tandis que la compressibilité de la monocouche au cours de la compression est présentée sur le graphe de droite de cette même figure. La comparaison de la compression isotherme de la monocouche de *PS<sub>36</sub> – PDMAEMA<sub>110</sub>* sur sous-phase acide ou basique est présentée quant à elle en Figure 59.

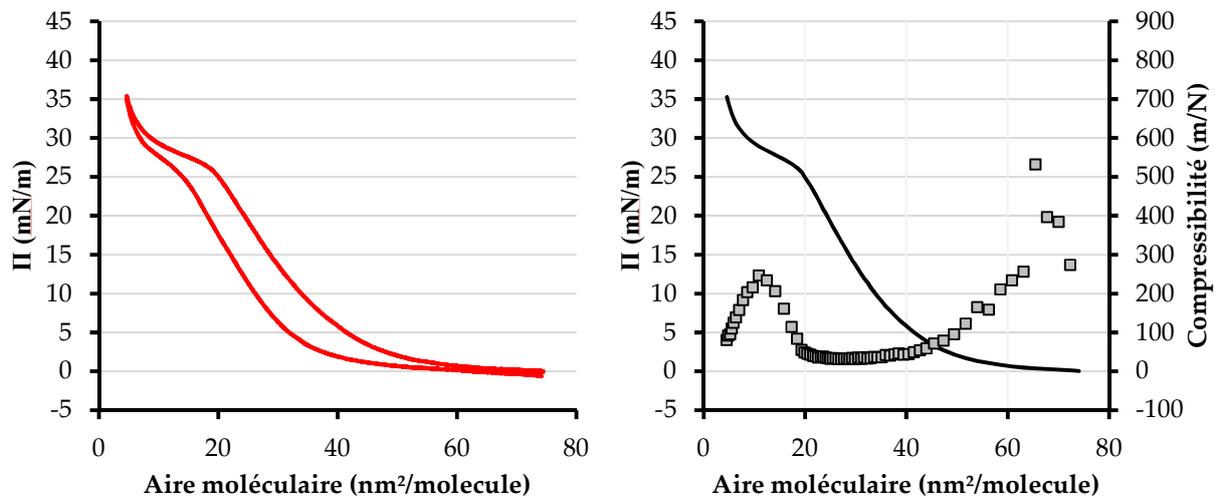


Figure 58 : Cycle compression/décompression à 18°C d'une monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  à  $pH = 10$  fixé par NaOH (graphe de gauche). Isotherme de compression et compressibilité de cette monocouche (graphe de droite). La courbe est le tracé de  $\Pi(a_{mol})$  en trait plein (axe de gauche), les points correspondent à la compressibilité  $C_S(a_{mol})$  (axe de droite).

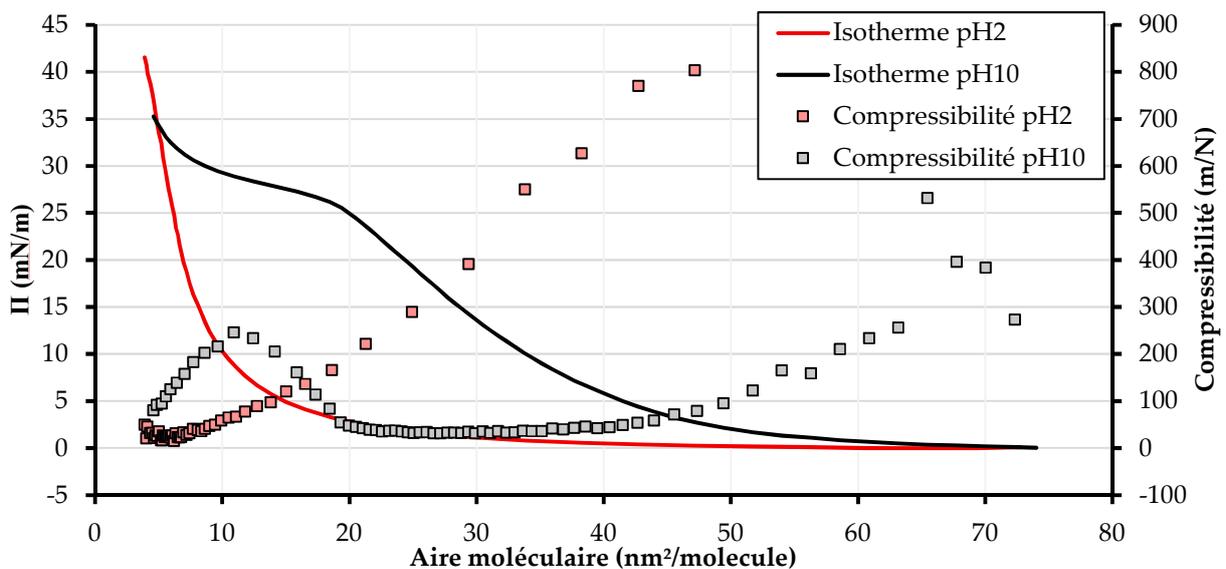


Figure 59 : Comparaison des isothermes et des compressibilités en fonction de  $a_{mol}$  pour une monocouche  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  fixé avec HCl et une sous-phase basique de  $pH = 10$  fixé avec NaOH.

Le cycle de compression/expansion présente une hystérèse marquée. L'allure de la courbe d'expansion est cependant similaire à la celle de la compression, on remarque notamment que leurs pentes sont les mêmes entre les pressions de surface de  $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  et  $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

La compressibilité de la monocouche à la compression nous permet de mettre en évidence quatre régimes :

- Pour les  $a_{mol} > 40 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  on a une augmentation lente de la pression et la compressibilité diminue de façon monotone. A ces aires la monocouche est donc *a priori* peu dense et/ou les chaînes interagissent peu.
- Pour  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} < a_{mol} < 40 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  la pression de surface augmente rapidement et la compressibilité de la monocouche est constante. Sur cette gamme d'aire moléculaire, la monocouche est donc dense et les chaînes interagissent mais nous savons également que la conformation des chaînes dans la monocouche évolue assez peu puisque la compressibilité reste constante.
- Pour  $10 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} < a_{mol} < 20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  la compressibilité augmente et la pression de surface présente un plateau légèrement incliné. À l'aire moléculaire de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  ou à la pression de surface de  $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , la conformation précédente change. Le fait que ce changement de conformation se traduise par une compressibilité plus faible permet de déduire qu'il s'agit probablement d'une transition de phase.
- Pour les  $a_{mol} < 10 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ , la compressibilité diminue à nouveau. Au vu de ce que nous avons appris avec les monocouches sur sous-phase acide, il est probable que cette augmentation de la compressibilité soit le fait des blocs  $PS_{36}$  qui à ces aires moléculaires commencent à interagir ce qui prend le pas sur la contribution du bloc  $PDMAEMA_{110}$ .

Les mêmes régimes sont observés à l'expansion avec cependant un plateau restreint.

La comparaison avec la même monocouche sur sous-phase acide présentée en Figure 59 nous permet de préciser les caractéristiques des conformations attendues. Tout d'abord la pression de surface commence à augmenter à de bien plus grandes aires moléculaires sur sous-phase basique que sur sous-phase acide. Les chaînes *PDMAEMA* occupent donc une surface initialement plus grande à l'interface sur sous-phase basique comparativement à la surface qu'elles occupent sur sous-phase acide. De plus elles occupent cette surface plus grande sans être contraintes puisque la pression est nulle pour les grandes aires moléculaires.

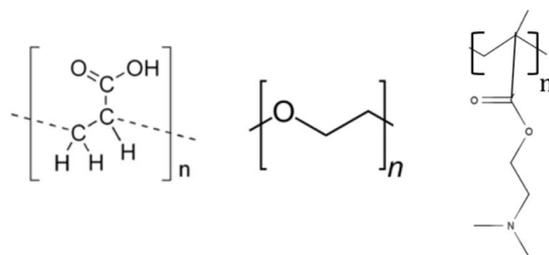


Figure 60 : Formule chimique du PAA, PEO et PDMAEMA de gauche à droite.

Pour interpréter cette isotherme nous allons devoir introduire une conformation de chaîne supplémentaire : la phase « pancake ». La phase pancake correspond à une adsorption partielle des chaînes en solution sur la surface et est présente lorsque les chaînes en solution ont une forte affinité avec l'interface et/ou avec elles-mêmes. Cette phase pancake a été observée pour des copolymères tels *PS – PEO* (*polystyrène-poly(oxide d'éthylène)*) ou encore *PS – PAA* (*polystyrène-poly(acide acrylique)*) [113-116] et a été caractérisée théoriquement par Alexander[117] et Guiselin[118]. Le *PDMAEMA* étant neutre à *pH* basique, son hydrophilicité n'est due qu'aux liaisons polaires des hétéroéléments de la chaîne et en cela elle est assez proche de l'hydrophilicité des chaînes *PEO* et *PAA* (neutre).

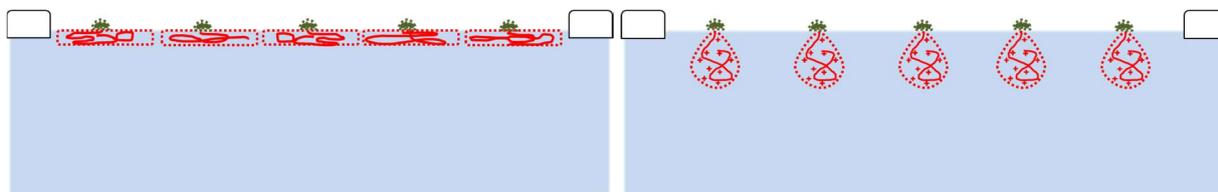


Figure 61 : Représentation schématique d'une conformation pancake (à gauche) et une conformation champignon (à droite). Les rectangles blancs représentent les barrières de la cuve de Langmuir.

Si les chaînes de *PDMAEMA* sont en conformation pancake alors elles occupent plus de surface et elles commencent à interagir à plus grandes aires moléculaires que les chaînes de *PDMAEMA* solvatées dans la sous-phase acide. De plus la transition pancake-brosse produit usuellement un plateau de transition (par exemple dans le cas du *PS – PEO* [113, 114]), plateau que nous observons sur nos isothermes. Enfin cette transition pancake brosse présente des isothermes avec une hystérèse marquée (dans le cas du *PS – PEO* [116]) due au fait que la compression ait forcé les chaînes à se solvater en régime brosse, ces dernières restent en partie solvatées lors de l'expansion et la compression suivante, ce qui rend la surface occupée par les pancakes plus petite.

Pour confirmer ou infirmer cette hypothèse nous avons mesuré la réflectivité de neutrons sur l'expérience FIGARO à l'ILL.

### 2.1. Réflectivité de neutrons

Lors de cette expérience nous avons eu recours aux mêmes sous-phases  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  que pour la réflectivité de la monocouche sur sous-phase acide. Tout d'abord observons en Figure 62 le tracé de l'isotherme de compression de référence ( $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase basique) et des isothermes enregistrées pendant les mesures de réflectivité ( $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$ ).

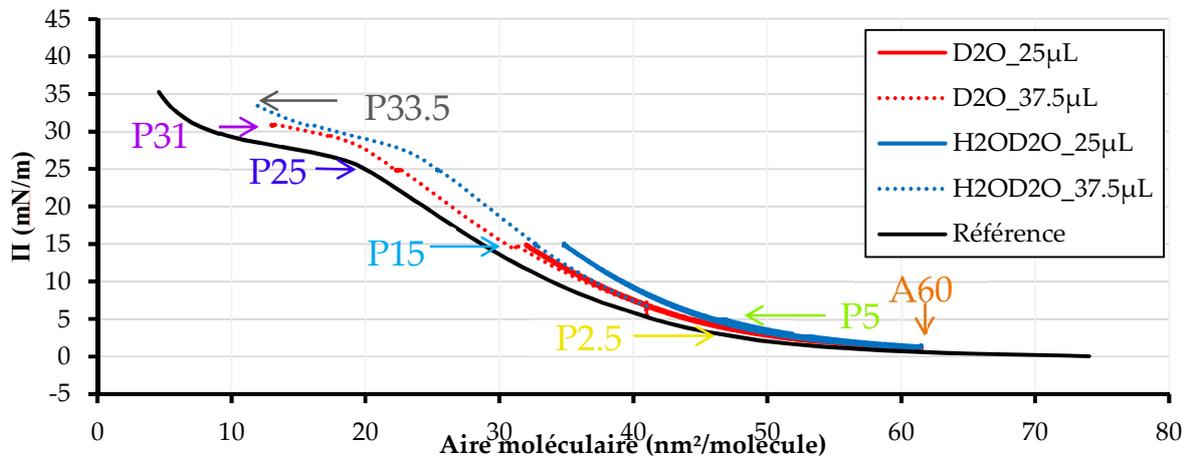


Figure 62 : Isothermes des monocouches de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sondées par NR. En rouge celles correspondant aux dépôts sur sous-phase basique  $D_2O$  et en bleu celles correspondant aux dépôts sur sous-phase basique  $H_2OD_2O$ . En noir on a tracé l'isotherme de référence du  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide.

L'allure générale des isothermes est la même que celle de l'isotherme de référence. Comme pour les mesures sur sous-phase acide, le taux de compression de la cuve de Langmuir du réflectomètre étant plus faible que sur notre cuve nous avons procédé en faisant 3 points de mesure avec un dépôt de 25  $\mu\text{L}$  puis d'autres mesures après avoir déposé 12.5  $\mu\text{L}$  supplémentaires à l'interface pour un total de 37.5  $\mu\text{L}$  déposés. Ce dépôt est donc moins dense que le second dépôt sur sous-phase acide.

La seconde observation est que les isothermes correspondant à chaque sous-phase sont moins proches notamment celle du premier dépôt sur la sous-phase  $H_2OD_2O$  qui s'écarte assez rapidement des trois autres. La notation des points de mesures est la même que celle utilisée pour les sous-phases acides : A60 correspond à une mesure effectuée à une aire moléculaire constante de  $60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  et P5 à une mesure effectuée à pression constante de  $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ . Les points de mesures effectués sont A60, P2.5, P5, P15 (ce point de mesure correspond au second dépôt), P25 et P31 pour la sous-phase  $D_2O$ . Pour la sous-phase  $H_2OD_2O$  ces points de mesures sont A60, P5, P15, P25, P31 et P33. Du fait des différences entre les isothermes de mesure effectuées sur chaque sous-phase nous avons choisi d'associer et d'ajuster ensemble uniquement les couples de points de mesure de même contrainte et proches sur l'isotherme à savoir : (A60  $D_2O$  ; A60  $H_2OD_2O$ ), (P5  $D_2O$  ; P5  $H_2OD_2O$ ), (P15  $D_2O$  ; P15  $H_2OD_2O$ ), (P25  $D_2O$  ; P25  $H_2OD_2O$ ) et (P31  $D_2O$  ; P31  $H_2OD_2O$ ).

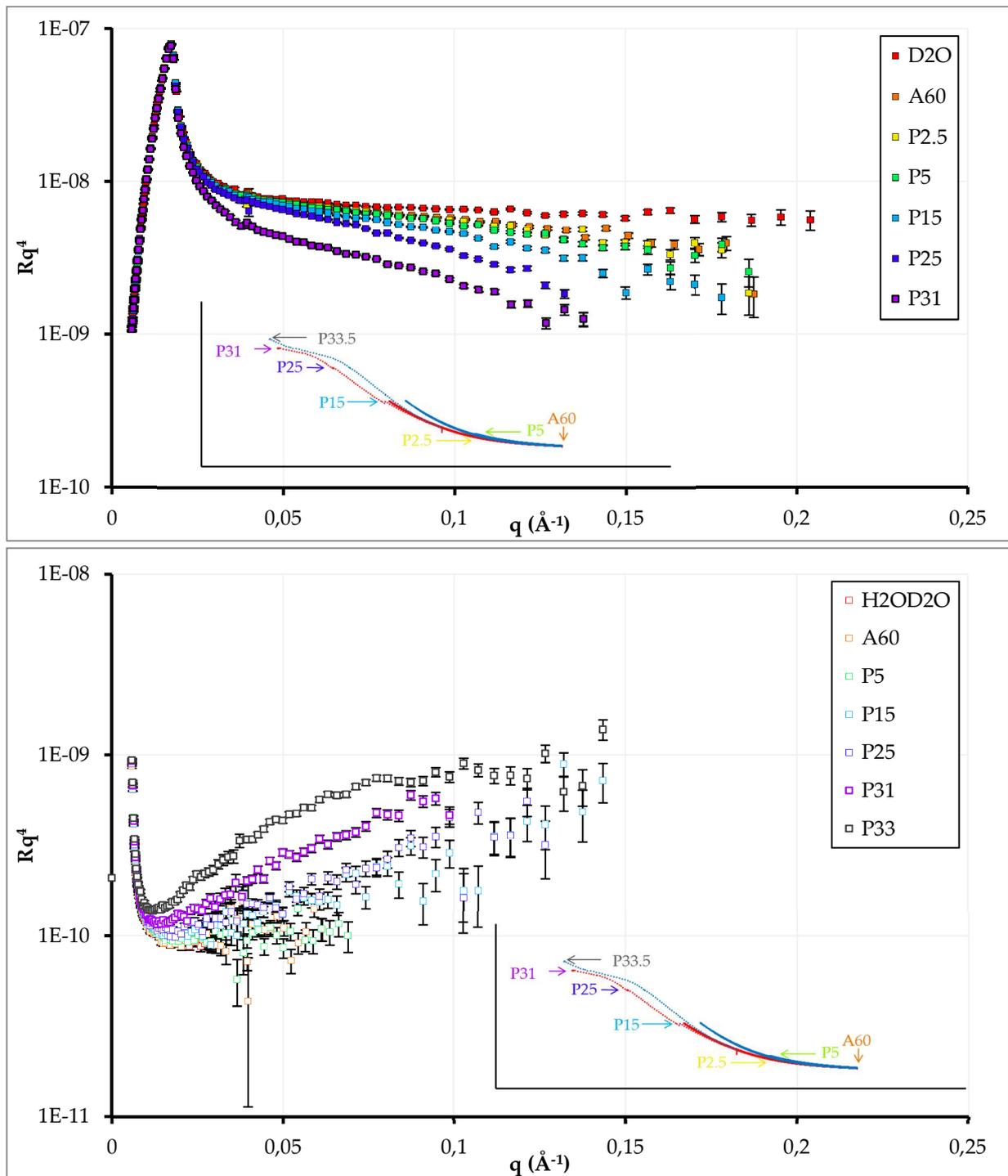


Figure 63 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase basique  $D_2O$  (graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A60, P2.5, P5, P15, P25, P31, P33 (marqueurs carrés). Les encarts représentent les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge et la couleur des marqueurs va de l'orange à grande aire moléculaire au violet à petites aires moléculaires.

Les graphes de réflectivité en représentation  $Rq^4$  de la monocouche sur sous-phase basique  $H_2OD_2O$  présentent une oscillation de grande longueur d'onde assez similaire à celle observée sur la sous-phase acide ayant la même DLD. L'amplitude de cette oscillation augmente avec la compression de la monocouche. Ceci est *a priori* compatible avec une couche *PS* se densifiant lorsque l'air moléculaire diminue. L'amplitude maximale atteinte est moins nette que sur sous-phase acide, ce qui est attendu puisque l'aire moléculaire finale de la monocouche est deux fois plus grande que celle atteinte en fin de compression de la monocouche sur sous-phase acide.

Les graphes obtenus sur la sous-phase  $D_2O$  sont par contre assez différents de ceux obtenus sur sous-phase acide. Dès les premiers points de mesure (A60, P2.5 et P5) les courbes de réflectivité de la monocouche suivent la réflectivité de la sous-phase seule à petits  $q$  et s'en éloignent progressivement à grand  $q$ . En représentation  $Rq^4$  ce comportement ne peut être expliqué que par la présence d'au moins une couche à l'interface, cette couche devant être de faible épaisseur puisque la longueur d'onde de l'oscillation est grande. Lorsque la monocouche est comprimée au-delà de  $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , le signal s'éloigne progressivement du Fresnel, ce qui peut provenir soit d'une augmentation de l'amplitude de l'oscillation, soit d'une diminution de sa longueur d'onde (P15 et P25). Faute d'avoir un minimum clair de l'oscillation sur la gamme de  $q$  étudiée il est assez difficile de pouvoir discriminer entre ces deux hypothèses correspondant respectivement à un contraste plus important (augmentation de l'amplitude) ou à un épaissement de la couche (longueur d'onde plus courte). On notera cependant que ces deux cas correspondent à une augmentation de la quantité de diffuseurs près de la surface.

On pourrait *a priori* penser que ce comportement (une couche fine se densifiant) est explicable par la présence de la couche *PS* en surface. Cependant le contraste entre une couche de *PS* se densifiant et une sous-phase  $D_2O$  devrait diminuer plutôt qu'augmenter (les DLDs se rapprochant). De plus aux aires moléculaires des points de mesure P15 et P25 (respectivement  $31 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et  $22 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ) la couche de *PS* n'est pas assez contrastée par rapport à l'air pour expliquer la variation d'amplitude observée.

On a donc une couche fine en sus de la couche *PS*, présentant un contraste avec la sous-phase et se densifiant à mesure que l'on comprime la monocouche ce qui peut être attribuable à des chaînes *PDMAEMA* en conformation pancake à l'interface. Le fait que l'oscillation varie fortement sur la gamme de  $5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  à  $25 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  corrobore cette hypothèse puisqu'il s'agit également de la zone de l'isotherme de  $40 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  où la compressibilité de la monocouche est stable.

Enfin le graphe de réflectivité obtenu au point de mesure P31 est particulièrement intéressant. En effet, le tracé de  $Rq^4$  s'éloigne de celui de la sous-phase dès les petits  $q$ . Ceci n'est pas sans rappeler les graphes obtenus sur sous-phase acide. La présence à cette pression d'une

couche plus épaisse similaire aux brosses observées sur sous-phase acide en plus de la couche *PS* et de la couche fine présente aux aires moléculaires plus grandes est donc plausible. Le point P31 étant sur le plateau observé sur les isothermes sur sous-phase basique, cette couche rugueuse supplémentaire pourrait être le résultat d'un début de transition pancake-brosse.

**Réflectivité neutrons des monocouches de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase basique, ajustement :**

Les sous-phases ont été ajustées par une interface air-eau de rugosité  $2 \text{ \AA}$  comme pour la sous-phase acide. La sous-phase  $D_2O$  à la DLD attendue de  $\rho_{D_2O} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et la sous-phase  $H_2OD_2O$  a une DLD de  $\rho_{H_2OD_2O} = 0.72 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  légèrement plus élevée que celle utilisée pour la sous-phase acide.

Nous avons réutilisé le modèle à 12+1 couches utilisé pour l'ajustement de la brosse couche *PDMAEMA* sur sous-phase acide. Le nombre de couches utilisées pour modéliser la couche *PDMAEMA* a été réduit quand cela s'est révélé possible afin d'obtenir un modèle le plus simple possible. Les  $\phi_{PS}$  sont fixés égaux sur sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  pour la couche *PS* et les  $\phi_{PDMAEMA}$  sont fixées égales pour la  $n^{i\grave{e}me}$  couche sur les deux sous-phases. Nous avons essayé de limiter au maximum le nombre de couches utilisées (en fixant  $\phi_{PDMAEMA} = 0$  pour celles inutiles) et avons d'abord modélisé le contraste  $H_2OD_2O$  pour obtenir la densité de la couche de  $PS^d$ .

Les points de mesure A60, P15 et P25 ont pu être ajustés en n'utilisant que deux couches, une de *PS* et une de *PDMAEMA*. Le point de mesure P31 a par contre nécessité l'emploi de plusieurs couches notamment pour pouvoir ajuster le décrochage de la courbe par rapport au Fresnel à petit  $q$ . Le résultat de ces ajustements est présenté en Figure 64 pour les graphes de réflectivité en représentation  $Rq^4$  et Figure 65 pour les graphes de  $\phi_{polym\grave{e}re}$  en fonction de la profondeur. Les réflectivités simulées des ajustements sont globalement proches des courbes de réflectivité expérimentales.

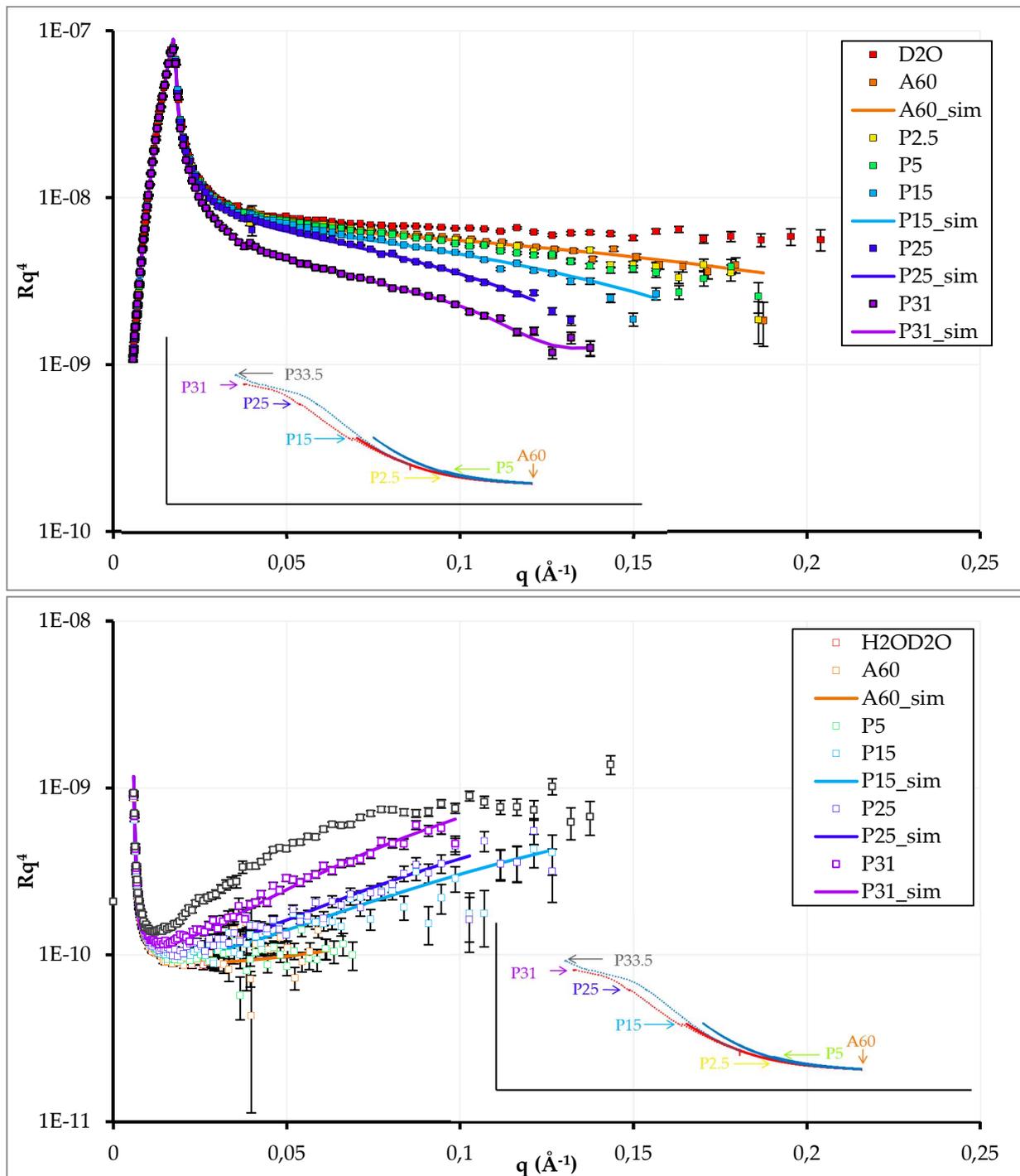


Figure 64 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase basique  $D_2O$  (graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A60, P2.5, P5, P15, P25, P31, P33 (marqueurs carrés) et les ajustements obtenus le cas échéant (traits pleins). Les encarts représentent les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge et la couleur des marqueurs va de l'orange à grande aire moléculaire au violet à petites aires moléculaires.

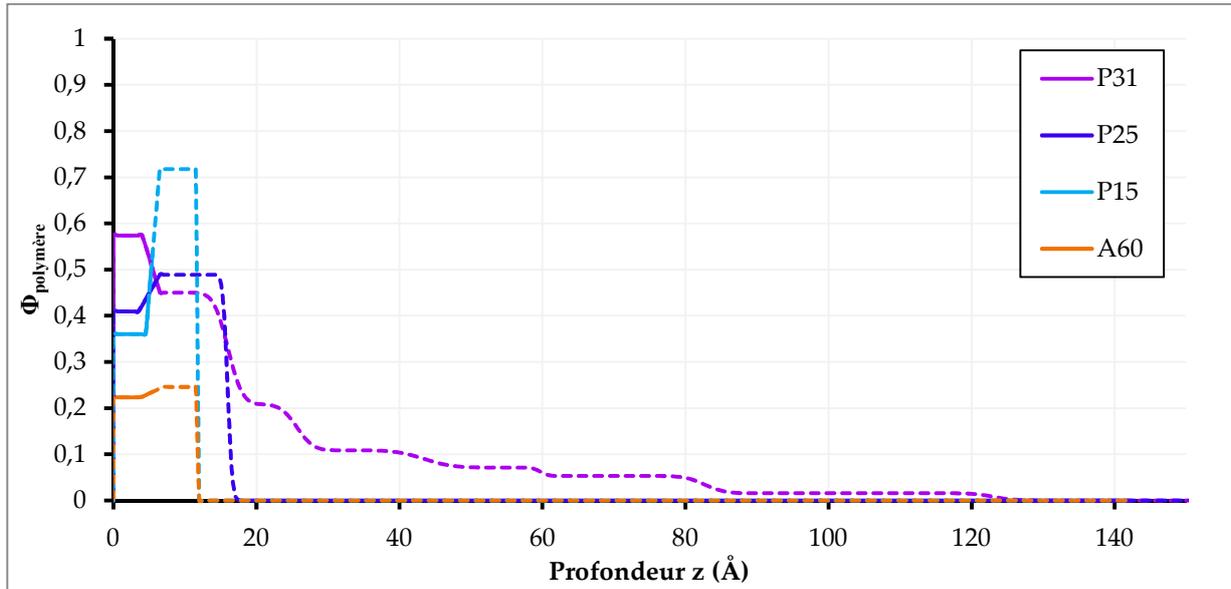


Figure 65 : Tracé de  $\phi_{PS}$  pour la 1<sup>ère</sup> couche (traits pleins) et  $\phi_{PDMAEMA}$  pour la 2<sup>ème</sup> et les suivantes (traits pointillés) pour P31 en fonction de la profondeur  $z$  avec  $z=0$  à l'interface air/1<sup>ère</sup> couche.

Observons maintenant le tracé de  $\phi_{\text{polymère}}(z)$  sur la Figure 65. Nous avons choisi de fixer l'épaisseur de la couche *PS* à 5.6 Å pour toutes les couches puisque l'augmentation de l'épaisseur de cette couche devrait se produire à des aires moléculaires plus faibles que celles sondées lors de l'étude de la monocouche sur sous-phase acide. La rugosité entre cette couche et la suivante est fixée constante à 0.5 Å et à 0 Å avec l'air. L'ajustement des graphes sur sous-phase  $H_2OD_2O$  a été possible en n'ajustant que la densité de la couche. Comme dans le cas de la monocouche sur sous-phase acide la densité de la couche *PS* augmente avec la compression de la monocouche. À P31, on a  $\phi_{PS,P31} = 62\%$  ce qui est inférieur à la fraction volumique en *PS* de 70 à 80% à partir de laquelle la couche *PS* commençait à s'épaissir. Il est donc cohérent de considérer que l'épaisseur de la couche *PS* reste constante tout au long de la compression.

La distribution des chaînes  $PDMAEMA_{100}$ , à l'inverse, est très différente du cas sur sous-phase acide. Les chaînes *PDMAEMA* aux points de mesure A60 et P15 ont pu être ajustés avec une seule couche. Cette couche a une épaisseur de 6.5 Å en A60 et de 10.8 Å en P25 avec une rugosité très faible des couches dans les deux cas. Enfin le point P31 présente une première couche d'épaisseur 10.8 Å et de densité proche de la couche du point de mesure P25 puis des couches de densité décroissante à mesure qu'elles sont profondes.

Ces profils sont parfaitement compatibles avec une conformation pancake des chaînes *PDMAEMA* aux trois premiers points de mesure. Les chaînes *PDMAEMA* sont proches de la surface et à mesure que la monocouche est comprimée les pancakes se rapprochent et interagissent, induisant une augmentation de la pression de surface. Sur le plateau à P31, en plus

d'une première couche dont la densité est la même qu'une phase pancake, une partie des chaînes protrude dans la sous-phase en formant un profil de brosse moins profond que dans le cas de la sous-phase acide. Ceci corrobore l'idée que nous avons de chaînes *PDMAEMA* en conformation pancake jusqu'au plateau où une transition continue pancake-brosse a lieu. Nous ne pouvons cependant déterminer si cette transition se produit par coexistence de chaînes *PDMAEMA* en conformation complètement brosse et de chaînes *PDMAEMA* en conformation complètement pancake ou si chaque chaîne *PDMAEMA* est en partie en conformation pancake (la partie proche du bloc *PS*) avec uniquement les extrémités des chaînes protrudant dans la sous-phase.

Cette transition ne peut être étudiée dans sa totalité avec nos copolymères puisque les blocs *PS* prennent progressivement le pas sur la couche *PDMAEMA* quand  $a_{mol}$  est inférieur à une dizaine de  $nm^2 \cdot molecule^{-1}$  ce qui ne nous permet pas de déterminer la conformation des blocs *PDMAEMA* aux faibles aires moléculaires, à l'instar du cas sur sous-phase acide où nous n'avons pu déterminer la conformation finale des brosses *PDMAEMA* sur sous-phase acide.

L'ensemble des ajustements suit plutôt bien le comportement conjecturé pour la monocouche de *PS - PDMAEMA* à partir des isothermes mais il faut néanmoins discuter les valeurs quantitatives des résultats obtenus pour faire ressortir ce qui peut être conclu de façon certaine.

Tout d'abord la présence et le comportement de la couche *PS* est en accord avec celui observé sur sous-phase acide. Comme sur sous-phase acide le volume de *PS* calculé à partir de l'ajustement et celui déposé à l'interface sont en assez bon accord (Tableau 14) notamment aux ajustements effectués aux plus petites aires moléculaires (P25 et P31) où l'oscillation due à la couche *PS* sur sous-phase  $H_2OD_2O$  est la plus nette. Il n'y a aucune raison de douter de cette partie des ajustements au-delà de la faible précision à grande aire moléculaire où la couche est peu dense.

	A60	P15	P25	P31
$V_{dépôt,PS} / V_{DLD,PS}$	0.62	0.76	0.94	1.14
$V_{dépôt,PDMAEMA} / V_{DLD,PDMAEMA}$	1.9	1.3	1.6	1.2

Tableau 14 : Ratio du volume déposé de *PS* et de *PDMAEMA* calculé à la densité de fondu de polymère par le volume de *PS* et de *PDMAEMA* calculé en sommant le volume de la 1<sup>ère</sup> couche pondérée par  $\phi_{PS}$  pour le *PS* ou le volume de toutes les couches suivantes pondérées par  $\phi_{PDMAEMA}$  pour *PDMAEMA*.

Concernant l'ajustement des couches *PDMAEMA* les limitations sont celles indiquées lors de l'analyse des spectres. Le minimum des oscillations sur les spectres de la sous-phase  $D_2O$  n'étant pas observable sur notre fenêtre de mesure en  $q$ , il est possible d'ajuster les mêmes graphes par des couches pancakes par plusieurs couples épaisseur/densité pour un point de mesure donné. Nous sommes donc dans l'impossibilité de donner, avec ces résultats, l'épaisseur des pancakes et le ratio eau/*PDMAEMA* précis de ceux-ci. Un ajustement utilisant une couche mince (comme P15)

semble indiquer un  $\phi_{PDMAEMA} > 0.7$  et donc moins de 30% d'eau dans le pancake tandis qu'un ajustement utilisant une couche épaisse (comme P25) semblerait plutôt indiquer des pancakes composés d'environ 50% d'eau.

Cependant il est possible d'affirmer plusieurs choses :

- Les chaînes *PDMAEMA* forment une couche relativement fine comprise entre 5 Å et une quinzaine d'Å si elle est rugueuse. L'oscillation en atteste.
- La quantité de diffuseurs *PDMAEMA* proche de l'interface calculée avec les paramètres ajustés est cohérente avec la quantité de diffuseurs *DPMAEMA* déposés à l'interface comme le montre le ratio  $V_{\text{dépôt},PDMAEMA} / V_{DL,DMAEMA}$  du Tableau 14. Ce ratio est compris entre 1 et 2 ce qui est raisonnablement proche<sup>11</sup>.
- La compression de la monocouche induit une augmentation de la quantité de diffuseurs *PDMAEMA* proche de l'interface. Les pancakes *PDMAEMA* se rapprochent et/ou s'épaississent au cours de la compression de la monocouche.
- Au point de mesure P31 il est nécessaire d'introduire une couche rugueuse et épaisse en plus de la couche pancake pour tenir compte du décrochage de la courbe de  $R(q)_{P31}$  par rapport au Fresnel de la sous-phase aux  $q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$ . Il existe des incertitudes sur le profil obtenu, liées à la modélisation de la couche dense qui ne permet pas de conclure sur le fait que le profil soit gaussien ou parabolique, ni sur la valeur exacte de son extension. Cependant l'extension de cette couche semble être inférieure à la profondeur de la brosse en sous-phase acide.

## 2.2. Conclusion de l'étude de la monocouche sur sous-phase basique

Sur sous-phase basique les copolymères *PS – PDMAEMA* ont leur bloc *PS* effondré sur la surface et leur bloc *PDMAEMA* plongé dans la sous-phase.

Le bloc *PS* se comporte de façon similaire sur sous-phase basique et sous-phase acide en formant une couche dont l'épaisseur est d'environ 5.6 Å. A mesure que la monocouche est comprimée cette couche se densifie et lorsque les blocs *PS* commencent à interagir (autour d'une dizaine de  $\text{nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ), ils participent fortement à l'augmentation de la pression de surface et l'épaisseur de la couche augmente.

---

<sup>11</sup> Il aurait été possible d'ajuster les graphes de réflectivité en fixant ces ratios à 1 mais ces ajustements auraient été d'une précision surévaluée vis-à-vis des résultats expérimentaux.

Les chaînes *PDMAEMA* en revanche adoptent une conformation très différente des conformations champignons/brosses en sous-phase acide puisqu'elles semblent s'organiser en conformation pancake proche de l'interface. L'épaisseur des pancakes est comprise entre 5 et 15 Å. Sur la gamme de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} < a_{mol} < 60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  la pression de surface est fixée par les interactions entre les chaînes *PDMAEMA*. Nous avons divisé cette gamme en deux sous-régimes l'une ( $40 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} < a_{mol} < 60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ) de compressibilité décroissante et l'autre ( $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1} < a_{mol} < 40 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ) de compressibilité constante. Une hypothèse raisonnable serait de considérer que sur la première gamme les pancakes n'occupent pas la totalité de la surface et donc la couche est de moins en moins compressible à mesure que l'aire moléculaire diminue. Sur la seconde par contre toute la surface est occupée et une réduction de l'aire moléculaire induirait une augmentation de l'épaisseur des pancakes à compressibilité constante. Enfin aux aires moléculaires inférieures à  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  on observerait une transition pancake-brosse avec la protrusion de chaîne *PDMAEMA* hors des pancakes en direction de la sous-phase.

### 3. Influence de la taille du copolymère

Maintenant que nous avons une bonne compréhension de l'organisation des monocouches de *PS-PDMAEMA* sur des sous-phases acides ou basiques nous allons pouvoir observer l'influence de la taille du bloc *PDMAEMA* sur celle-ci. Les mesures ont été effectuées à 30°C au lieu de 18°C ce qui a peu d'effet comme nous le verrons en 4.3.

#### 3.1. Sous-phase acide

Commençons par observer l'influence de la taille du bloc *PDMAEMA* sur les isothermes de Langmuir sur sous-phase acide. Les isothermes de compression des *PS<sub>36</sub>-PDMAEMA<sub>87</sub>*, *PS<sub>36</sub>-PDMAEMA<sub>100</sub>* et *PS<sub>36</sub>-PDMAEMA<sub>165</sub>* ainsi que leurs compressibilités associées sont indiquées en Figure 66.

Les isothermes des trois copolymères sont similaires sur la gamme de  $75 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $15 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  avec une augmentation lente de la pression de surface avec la compression. La pression de surface de la monocouche du copolymère ayant le bloc *PDMAEMA* le plus court est inférieure à celle du copolymère intermédiaire, elle-même inférieure à celle du copolymère le plus long. L'étude effectuée précédemment nous a amené à conclure que la pression de surface était due aux interactions entre les chaînes *PDMAEMA* sous la surface sur cette gamme d'aire moléculaire. Il est donc logique que, pour une aire moléculaire donnée, les chaînes plus courtes interagissent plus faiblement entre elles que les chaînes les plus longues. Cela se traduit par une compressibilité plus faible pour la monocouche de *PS<sub>36</sub>-PDMAEMA<sub>165</sub>* et plus forte pour la monocouche de *PS<sub>36</sub>-PDMAEMA<sub>87</sub>* que pour l'isotherme de référence.

Aux aires moléculaires inférieures à  $15 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  la situation évolue, l'isotherme du copolymère le plus long est toujours au-dessus des deux autres courbes mais elle présente la même forme, et donc la même compressibilité. Les deux autres isothermes sont quasiment superposées avec une rupture de pente vers  $12.5 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  pour le copolymère  $PS_{36} - PDMAEMA_{87}$ . Or, la masse du bloc  $PS_{36}$  est la même pour les trois copolymères et sur cette gamme d'aire moléculaire, ce sont les interactions entre blocs  $PS$  qui prédominent. Les trois isothermes partagent ainsi la même compressibilité (Figure 66). Dans le cas de la monocouche  $PS_{36} - PDMAEMA_{165}$ , les interactions entre blocs  $PDMAEMA$  sont cependant suffisamment fortes pour que son isotherme se détache des deux autres.

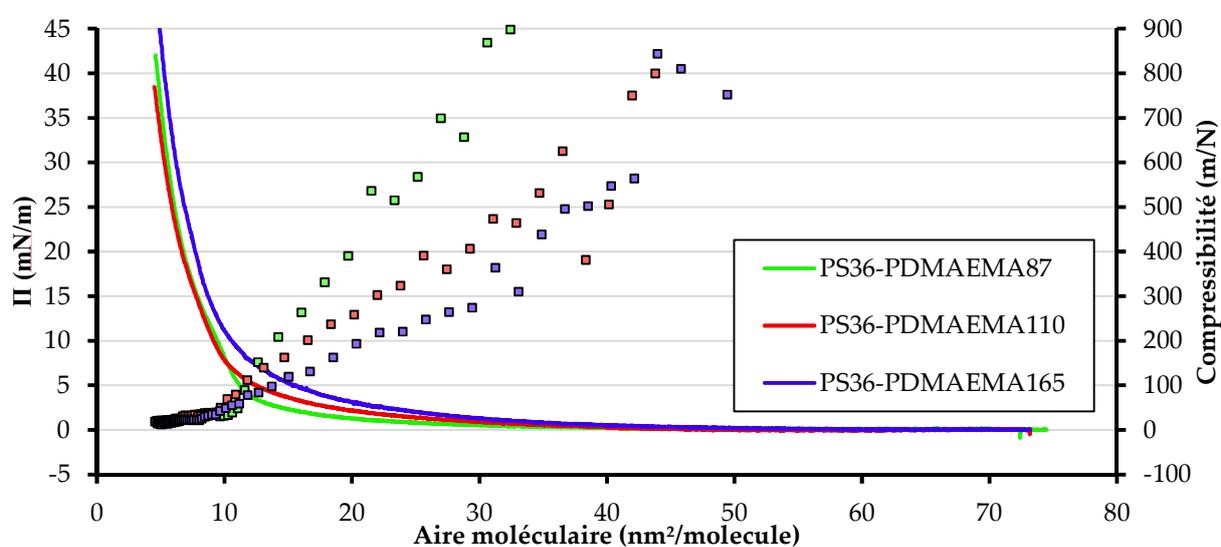


Figure 66 : Compression isotherme (trait) et compressibilité (marqueurs) de monocouches de  $PS_{36} - PDMAEMA_{87}$  (vert),  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  (rouge) et  $PS_{36} - PDMAEMA_{165}$  (violet) sur une sous-phase acide de  $\text{pH} = 2$  fixé avec  $\text{HCl}$ . La température de la sous-phase est de  $30^\circ\text{C}$ .

### 3.2. Sous-phase basique

Observons maintenant les isothermes de compression de ces trois monocouches et leurs compressibilités en Figure 67. Comme dans le cas de la sous-phase acide, la pression de surface sur sous-phase basique est d'autant plus élevée que le bloc  $PDMAEMA$  est long. En effet, plus la chaîne  $PDMAEMA$  est longue, plus sa conformation pancake va occuper de surface et donc plus l'aire moléculaire à partir de laquelle les pancakes interagissent est décalée vers les grandes aires.

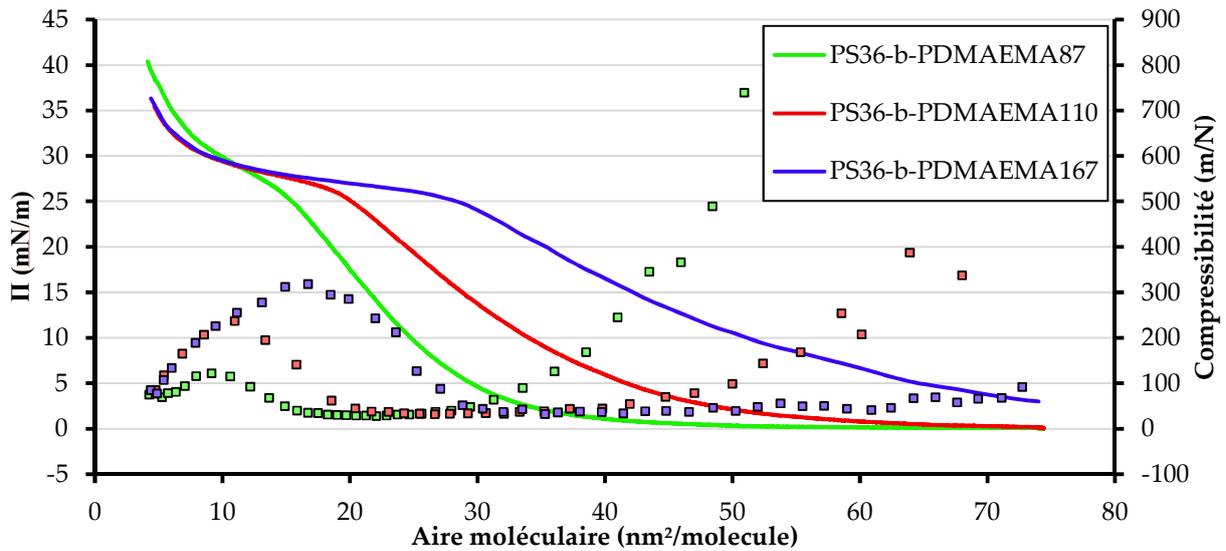


Figure 67 : Compression isotherme (trait) et compressibilité (marqueurs) de monocouches de  $PS_{36} - PDMAEMA_{87}$  (vert),  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  (rouge) et  $PS_{36} - PDMAEMA_{165}$  (violet) sur une sous-phase acide de  $pH = 10$  fixé avec  $NaOH$ . La température de la sous-phase est de  $18^{\circ}C$ .

Dans les trois cas on remarque le plateau caractéristique de la transition pancake-brosse bien que l'on ne voit que le début de celui-ci pour le copolymère le plus court. Les compressibilités et les isothermes des copolymères  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  et  $PS_{36} - PDMAEMA_{165}$  se recollent parfaitement aux aires moléculaires inférieures à  $12 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . A ces aires moléculaires les blocs  $PS$  interagissent fortement tandis que la compressibilité des blocs  $PDMAEMA$  est très grande puisque ceux-ci sont au milieu de la transition pancake-brosse. La masse des blocs  $PS$  étant la même dans les 3 cas, la compressibilité tend vers la même limite. L'isotherme du  $PS_{36} - PDMAEMA_{87}$  s'écarte légèrement des deux autres courbes. La raison en est la suivante : à  $12 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  la compressibilité des chaînes  $PDMAEMA$  n'est pas encore suffisamment grande par rapport à la compressibilité des blocs  $PS$  pour que la contribution de ces chaînes à la pression de surface soit négligeable. Elles participent donc en partie à l'augmentation de la pression de surface en dessous de cette aire moléculaire.

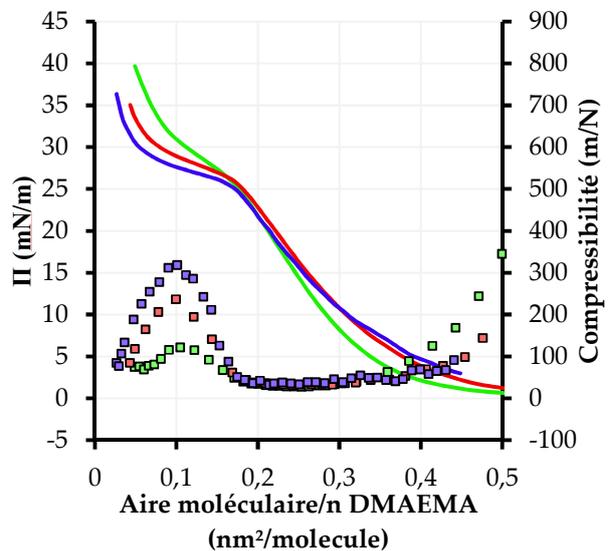


Figure 68 : Idem que Figure 67 mais en fonction de  $\frac{a_{mol}}{n_{DMAEMA}}$  au lieu de  $a_{mol}$ .

En Figure 68 nous avons tracé les isothermes et la compressibilité des trois monocouches mais cette fois en fonction de  $\frac{a_{mol}}{n_{DMAEMA}}$  avec  $n$  le nombre de monomère *DMAEMA* dans le bloc afférent. On observe que dans cette représentation les changements caractéristiques de régime apparaissent aux mêmes abscisses : début du plateau à 0.17, stabilisation à 0.35 et le maximum de compressibilité à petites aires moléculaires à 0.1. Comment peut-on interpréter cela ?

Dans les faits diviser par le nombre de monomère *DMAEMA* revient à diviser par le volume de la chaîne. En effet on a  $V_{PDMAEMA} = \frac{M_{PDMAEMA}}{d_{fondu,PDMAEMA} \cdot N_A}$  et  $M_{PDMAEMA} = n \cdot M_{DMAEMA}$ . Ce graphe est donc normalisé par le volume de la chaîne *PDMAEMA*. Ceci permet directement d'expliquer pourquoi le début des plateaux et la stabilisation de la compressibilité sont superposés : les chaînes *PDMAEMA* se comportent de la même manière et les différences entre les isothermes et les compressibilités à ces aires moléculaires s'expliquent par la variation de la taille de ce bloc.

Le fait que le maximum de compressibilité semble se produire à la même abscisse à petites aires, par contre, ne suit pas cette logique. La compressibilité est maximale quand l'augmentation de la compressibilité des blocs *PDMAEMA* est contrebalancée par la diminution de la compressibilité des blocs *PS*. La compressibilité dans la zone du plateau semble croître de façon quasi-linéaire à partir du début du plateau de transition (de  $30 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  pour le *PS*<sub>36</sub> – *PDMAEMA*<sub>165</sub> et de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $12 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  pour le *PS*<sub>36</sub> – *PDMAEMA*<sub>110</sub>). En première approximation, on peut considérer que la compressibilité de la couche *PS* et *PDMAEMA*, notée  $C_{PS} = K_{PS} \cdot a_{mol}$  et  $C_{PDMAEMA} = K_{PDMAEMA} \cdot a_{mol}$ , est proportionnelle à l'aire moléculaire et que le coefficient de proportionnalité  $K_{PDMAEMA}$  de  $C_{PDMAEMA}$ , est proportionnel à la taille du bloc *PDMAEMA* ( $K_{PDMAEMA} = \frac{n}{m} \cdot K_{PD}$ ). Si l'aire moléculaire normalisée à laquelle le plateau de transition commence est la même quelle que soit la taille alors on a :

$$\frac{a_{mol, C_{PS}=C_{PDMAEMA}}}{n} = \frac{K_{PS}}{n} + K_{PDMAEMA} \quad (54)$$

avec  $K_{PS}$ ,  $K_{PDMAEMA}$  des constantes dépendant des pentes de  $C_{PS}$  et  $C_{PDMAEMA}$  ainsi que de leurs valeurs pour une couche de *PS* dense et la couche de *PDMAEMA* avant le plateau.

Les calculs de  $K_{PS}$  et  $K_{PDMAEMA}$  sont très peu précis avec nos données du fait de la combinaison des multiples paramètres et de la précision de la mesure de pression de surface. Mais l'idée à en retirer est que l'aire moléculaire normalisée par le nombre de *DMAEMA* dans la chaîne va varier en  $\frac{K_{PS}}{n}$ . Ainsi dans les faits la position des maxima de compressibilité n'est pas constante mais inversement proportionnelle à la longueur de la chaîne *PDMAEMA*. Le maximum de la chaîne courte  $n = 87$  est légèrement décalé vers la droite et celui de la chaîne  $n = 165$  semblant quant à lui légèrement décalé vers la gauche, bien que les mesures ne soient pas assez précises pour être affirmatif.

Pour résumer, seuls les points remarquables dus aux interactions entre chaînes *PDMAEMA* se produisent à la même  $a_{mol}$  normalisée par le nombre de monomères *DMAEMA*. La position du maximum de compressibilité sur cette même abscisse semble seulement être constante d'une longueur de chaîne à l'autre. L'aire moléculaire normalisée par la taille du bloc est donc une variable permettant de séparer les effets dus au bloc *PDMAEMA*, qui se produisent alors à aire moléculaire normalisée constante, des effets dus au bloc *PS*, qui eux varient d'un copolymère à l'autre.

L'augmentation de la taille du bloc *PDMAEMA* a donc pour effet d'augmenter le volume occupé par les conformations des chaînes *PDMAEMA* et donc d'augmenter l'aire moléculaire à laquelle les chaînes *PDMAEMA* interagissent. Sur sous-phase acide et basique la pression de surface commence à augmenter à des aires moléculaires plus élevées et sur sous-phase basique le plateau de transition pancake-brosse commence à des aires moléculaires plus grandes également.

Cependant la taille du bloc *PDMAEMA*, dans la gamme étudiée, n'a aucun effet notable sur les conformations du bloc *PS*. On peut donc considérer que ces deux couches n'interagissent pas et donc que leurs contributions à la pression de surface et à la compressibilité peuvent être sommées sans problème. Une variation de la taille du bloc *PS* ou du bloc *PDMAEMA* modifiera uniquement les grandeurs relative à cette couche ( $a_{mol}$  de lift-off, etc). Le corollaire est qu'il devrait être possible en augmentant la taille du bloc *PDMAEMA* d'observer la fin de la transition pancake-brosse en sous-phase basique et la limite de compression de la brosse en sous-phase acide.

#### 4. Paramètres mineurs

Nous avons présenté l'influence du taux de charge du copolymère (*pH* acide ou basique) et de la taille du copolymère. Le dernier paramètre majeur à aborder est l'influence de l'ion  $AuCl_4^-$  sur la monocouche mais avant de l'aborder nous allons présenter brièvement l'influence de quelques paramètres mineurs que nous avons peu fait varier dans le cas de notre étude de la radiolyse de ces monocouches ainsi que leur effet général sur les isothermes. Ces paramètres sont le type d'acide fort utilisé, la force ionique de la solution (par ajout de *KCl*) et la température de la sous-phase.

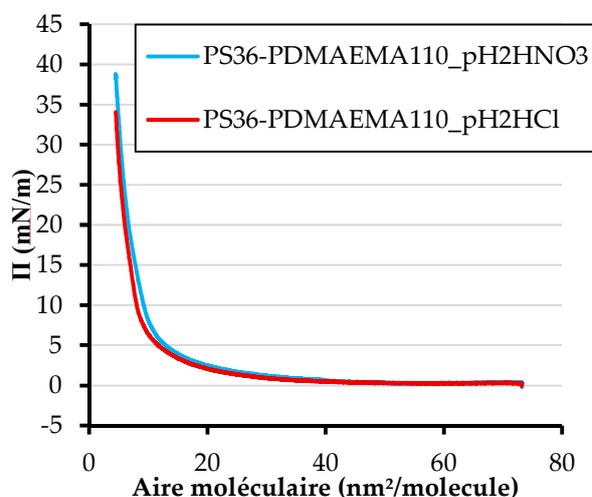


Figure 69 : Isotherme de compression d'une monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  en utilisant soit  $HNO_3$  (bleu) soit  $HCl$  (rouge).  $T = 30^\circ C$

#### 4.1. Acide fort utilisé

Deux isothermes à 30°C du copolymère  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide sont représentées sur la Figure 69. Dans un cas le  $pH = 2$  est fixé en utilisant une solution d' $HCl$  (en rouge) et l'autre en utilisant une solution d' $HNO_3$  (en bleu).

Il n'y a pas de différence marquante de la monocouche visible sur ce graphe. Le léger décalage est dans la gamme de variation d'une isotherme à la suivante en ne changeant aucun paramètre et peut notamment s'expliquer par l'erreur sur la mesure de  $pH$ . En effet une erreur de 0.1 point de  $pH$  (la précision d'un  $pH - mètre$ ) induit une variation de la force ionique de la solution pouvant expliquer ce léger décalage comme nous allons le voir plus avant.

Lors de la suite de cette thèse le  $pH$  acide sera parfois fixé par  $HCl$  et parfois par  $HNO_3$ . Nous préciserons à chaque fois l'acide utilisé et l'utilisation de l'un ou l'autre est considéré comme n'ayant aucun effet sur les isothermes. Le choix de l'un ou l'autre sera avant tout chronologique. Après la première expérience de radiolyse nous avons utilisé préférentiellement  $HNO_3$  pour les raisons que nous

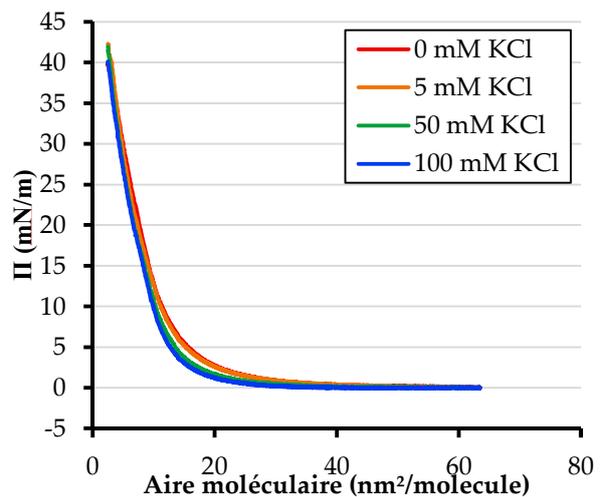


Figure 70 : Isotherme de compression d'une monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  fixé avec  $HCl$  à différentes concentrations en  $KCl$ .

verrons dans le chapitre radiolyse de surface tandis que nous utilisons uniquement *HCl* au début de cette thèse.

#### 4.2. Force ionique

Afin d'avoir un point de comparaison lors de l'étude des monocouches sur des sous-phases contenant des ions  $AuCl_4^-$  nous avons étudié l'effet de l'ajout d'un sel *KCl* à la sous-phase acide. La force ionique de la sous-phase acide est de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et l'ajout d'un sel supplémentaire en solution augmente celle-ci, ce qui a pour effet de modifier légèrement la solubilité du *PDMAEMA* neutre mais réduit aussi la distance d'écrantage des charges électrostatiques. Dans le cas d'un polyélectrolyte comme le *PDMAEMA* chargé cela va se traduire par une réduction de l'extension de la chaîne et donc, dans le cas de nos brosses, d'une réduction de l'aire moléculaire occupée par une chaîne *PDMAEMA* à l'interface.

C'est ce que l'on observe sur la Figure 70 avec un décalage vers les petites aires moléculaires de l'isotherme à mesure que la concentration en ions *KCl* augmente (la force ionique est de  $10^{-2} + \text{concentration}_{KCl} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) Les chaînes *PDMAEMA* occupent moins d'espace quand la force ionique augmente et donc les interactions entre elles sont moins fortes à une aire moléculaire donnée. La force ionique n'a par contre aucun effet sur les blocs *PS* et donc aux petites aires moléculaires la pression de surface monte de la même manière pour toutes les forces ioniques.

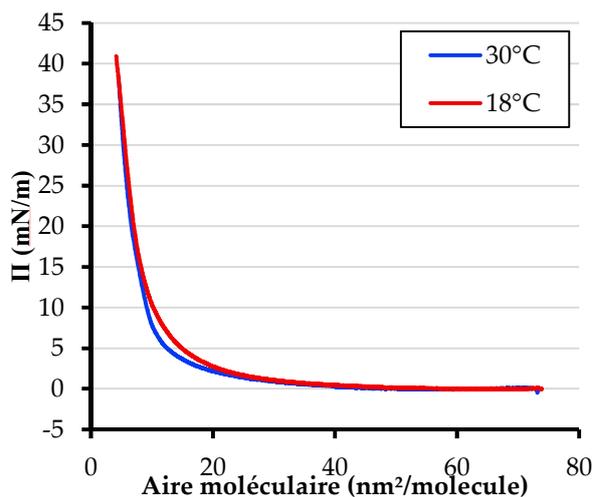
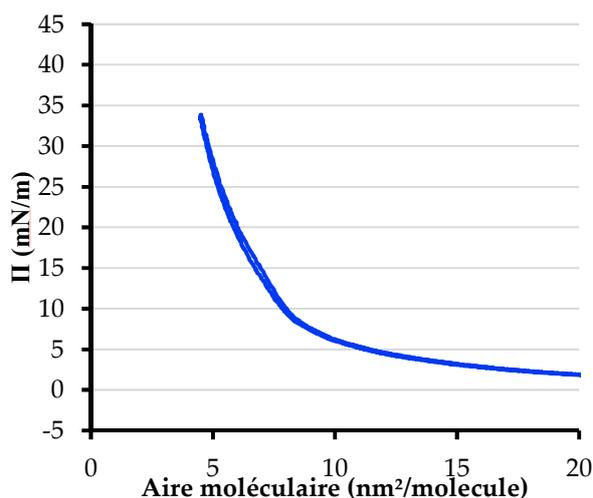


Figure 71 : Isotherme de compression d'une monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  fixé avec *HCl* à différentes températures (graphe du haut), et un cycle compression/expansion complet à  $30^\circ\text{C}$  (graphe du bas).



#### 4.3. *Température*

Nous avons également parfois fait varier la température de la sous-phase en l'augmentant à 30°C. La comparaison des isothermes de compression d'une monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide (graphe du haut de la Figure 71 ) permet de voir un léger décalage vers les petites aires de l'isotherme à 30°C par rapport à celle à 18°C. Ce décalage est cependant très faible.

La principale différence est l'hystérèse bien moins prononcée à 30°C. Le graphe du bas de la Figure 71 représente l'isotherme d'un cycle de compression/expansion du même copolymère sur la sous-phase acide à 30°C. Ceci s'explique par le fait que plus la température de la sous-phase est élevée plus les phénomènes de relaxation (dont les relaxations des chaînes) sont rapides du fait de l'agitation thermique et donc plus la monocouche peut se réorganiser vite lors de la réduction ou de l'expansion de l'aire moléculaire, ce qui permet de réduire l'hystérèse.

Utiliser une température de 30°C apparaît comme un choix plus judicieux vis-à-vis de notre température de choix de 18°C car cela permet d'avoir une hystérèse plus faible. Cependant à 30°C le phénomène d'évaporation à l'interface air/eau est plus important ce qui gêne l'utilisation de cette température pour les expériences longues que sont la réflectivité de neutrons (la sous-phase reste en place environ 6h) et la radiolyse de surface (dans notre cas autour d'une dizaine d'heures). C'est pour cela que nous avons choisi d'utiliser la température de 18°C.

#### IV. Monocouches de copolymère **PS – PDMAEMA** et $AuCl_4^-$

Pour l'étude des monocouches de **PS – PDMAEMA** sur des sous-phases acide ou basique, contenant des ions  $AuCl_4^-$  nous avons utilisé les mêmes techniques que pour les sous-phases ne contenant pas de complexes d'or à savoir les isothermes de Langmuir et la réflectivité de neutrons sur les instruments FIGARO de l'ILL et HERMES du LLB. Nous l'avons complété par une expérience de microscopie à angle de Brewster (BAM).

##### 1. Cas de la sous-phase basique

Le choix du polymère **PDMAEMA** comme second bloc de notre copolymère a été fait afin d'avoir un polyélectrolyte chargé positivement à même d'interagir avec les ions  $AuCl_4^-$  chargés négativement et de former des nanoparticules ou des couches d'or par radiolyse. Sous forme neutre les interactions entre les azotes du **PDMAEMA** et les complexes d'or, quand bien même elles seraient favorables comme on l'attend entre des amines et de l' $Au^{III}$  [119], devraient être de courte portée et donc insuffisante pour concentrer les ions à proximité de l'interface.

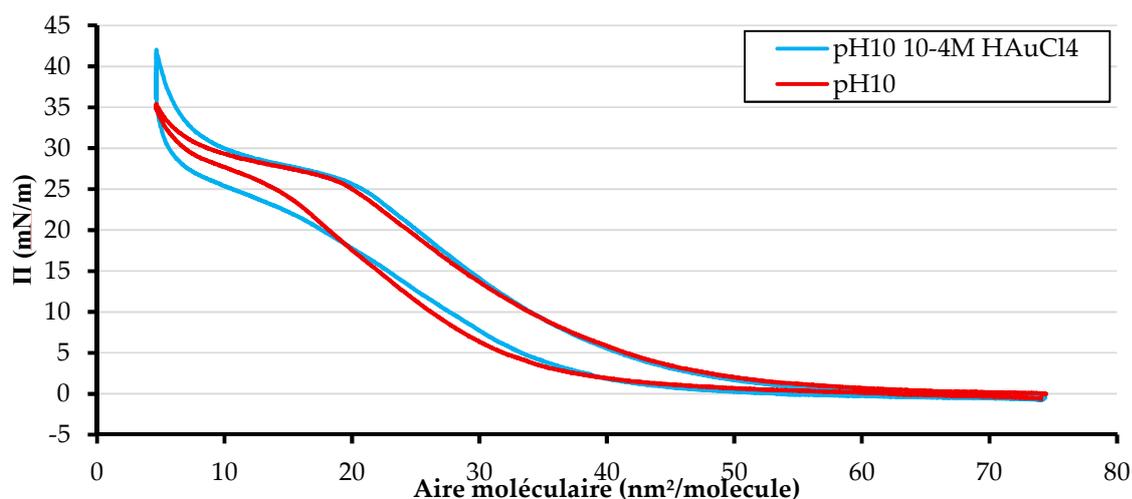


Figure 72 : Isotherme  $\Pi - A$  sur sous-phase basique ( $pH = 10$ ) avec  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $HAuCl_4$  (bleu) et sans ajout d'or (rouge).  $T = 18^\circ\text{C}$ .

Les isothermes  $\Pi - A$  sur des sous-phases basiques avec et sans ajout d'ions  $AuCl_4^-$  présentées en Figure 72 sont très similaires notamment sur la première compression avec un tracé superposable jusqu'à une aire moléculaire de  $10 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . On peut en déduire que l'ajout d'ions  $AuCl_4^-$  n'a pas d'effet tangible sur la monocouche à cette concentration et ce  $pH$ .

## 2. Isothermes de Langmuir

Sur sous-phase acide la situation est bien différente, nous avons mesuré les isothermes de Langmuir de monocouche de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur des sous-phases acides  $pH = 2$ , de température  $18^\circ C$  et de concentration  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$ . Les graphes de ces isothermes sont présentés en Figure 73.

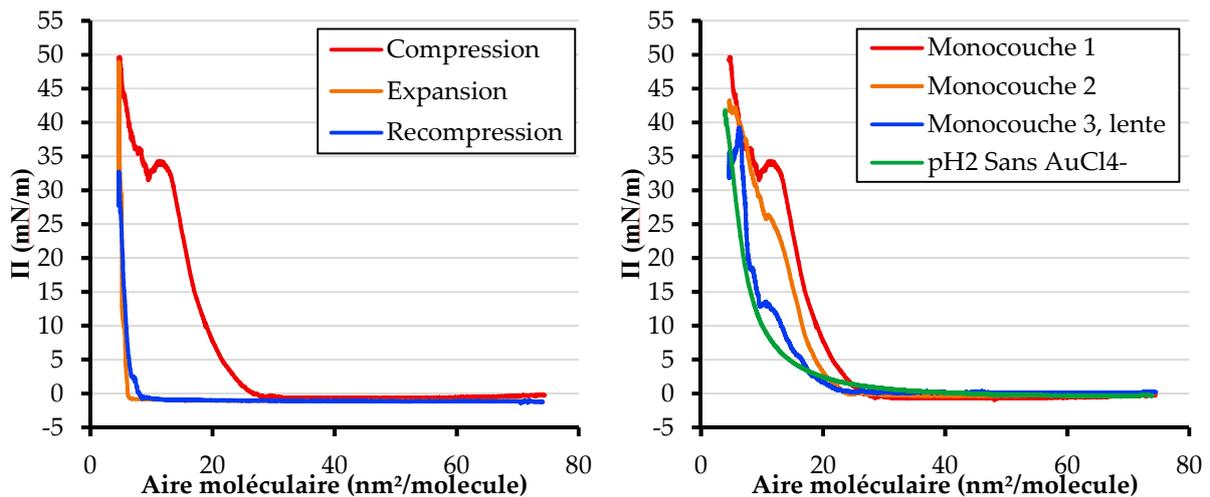


Figure 73 : Isothermes de monocouches de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  sur sous-phase acide  $pH = 2$ , fixé par  $HCl$ , de température  $18^\circ C$  et de concentration  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$ . A gauche les isothermes de compression (rouge), expansion (orange) et recompression (bleu) pour la monocouche 1. A droite les premières compressions de trois dépôts similaires successifs, la monocouche 1 en rouge, la monocouche 2 en orange, la monocouche 3 comprimée deux fois moins vite en bleu et l'isotherme de référence sans ions  $AuCl_4^-$  en vert.

Lors de la première compression de la monocouche la pression de surface est quasi nulle jusqu'à une aire moléculaire de  $20$  à  $30 nm^2 \cdot molecule^{-1}$  puis augmente rapidement. L'isotherme de cette compression est très instable avec des chutes brusques de la pression de surface. Cette première compression est en outre non reproductible d'un dépôt à l'autre comme on peut le voir sur le graphe de droite, y compris lorsque que la vitesse de compression est fixée à une valeur plus basse que celle utilisée usuellement ( $6 cm^2 \cdot min^{-1}$  au lieu de  $12.7 cm^2 \cdot min^{-1}$  isotherme bleue). Enfin il apparait que ces isothermes sont complètement différentes de l'isotherme de référence réalisée sur sous-phase acide sans or (isotherme verte).

La seconde observation remarquable est que les modifications de la monocouche lors de la première compression semblent irréversibles. La pression de surface chute à  $0 mN \cdot m^{-1}$  quasi instantanément lors de l'expansion et, lors de la seconde compression et les suivantes, elle ne remonte qu'aux très petites aires, proches de l'aire moléculaire minimale. Tout se passe comme si l'on formait une couche rigide à la surface lors de la première compression et que celle-ci ne se ré-

étable pas lors de l'expansion. Lorsque l'on comprime à nouveau, la pression de surface reste nulle jusqu'à ce que les barrières touchent la couche rigide et qu'elle soit remise en pression.

Pour tester cette hypothèse nous avons effectué sur la même monocouche trois cycles de compression/expansion incomplets, c'est-à-dire n'allant pas à l'aire moléculaire minimale de la cuve, puis trois cycles complets de l'aire moléculaire maximale à l'aire moléculaire minimale. L'isotherme de cette expérience est présentée en Figure 74.

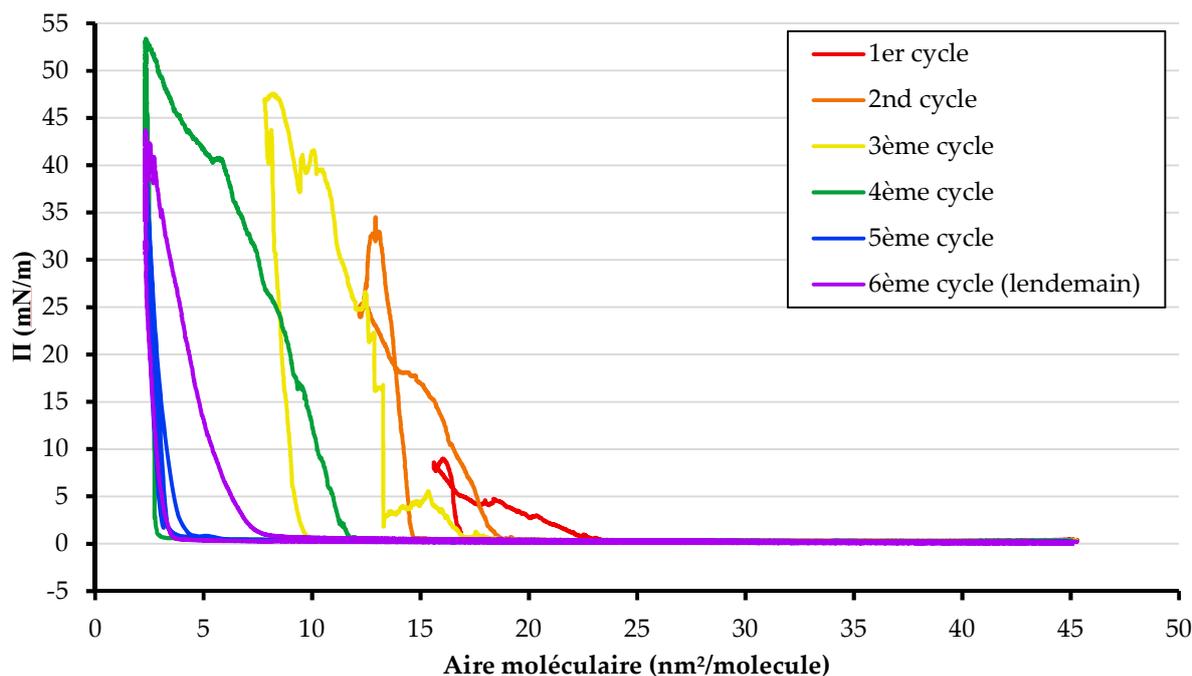


Figure 74 : Isothermes de cycles de compression/expansion successifs d'une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide  $pH = 2$ , fixé par  $HNO_3$ , de température  $18^\circ C$  et de concentration  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  en ions  $AuCl_4^-$ .

Les cycles 1, 2 et 3 présentent un comportement intéressant au début de l'expansion. En effet au début de celle-ci la pression de surface augmente ce qui forme les boucles observées sur les isothermes. Ceci est un artefact expérimental, la lame de Wilhelmy semble entraînée par la couche en surface et forme un angle avec la verticale ce qui « tire » sur le capteur et explique donc l'augmentation de la pression de surface mesurée. Lorsque la lame relaxe à la verticale la pression retombe directement à  $0 mN \cdot m^{-1}$ . La mesure de pression de surface est donc erratique et la valeur donnée n'est pas fiable.

Commençons l'analyse par les deux derniers cycles. La pression du 5<sup>ème</sup> cycle augmente seulement aux petites aires moléculaires comme observé sur les monocouches précédentes. Le 6<sup>ème</sup> cycle effectué le lendemain est légèrement décalé vers les grandes aires moléculaires ce qui indique que la couche formée occupe une surface plus grande le lendemain, elle subit donc des

modifications. Cette isotherme est cependant différente des isothermes de la première compression. Les modifications observées n'indiquent pas forcément une réversibilité de la monocouche vers sa situation initiale mais traduisent simplement une relaxation partielle de la couche rigide.

Les 4 premiers cycles sont des compression/expansion incomplètes. La pression commence à augmenter pour chaque cycle suivant le premier lorsque l'aire moléculaire se rapproche de l'aire moléculaire minimale du cycle précédent. Cela corrobore l'idée d'une couche rigide restant en place lors de l'expansion (schéma ci-dessous représentant typiquement les cycles 3 et 4 de la Figure 74).

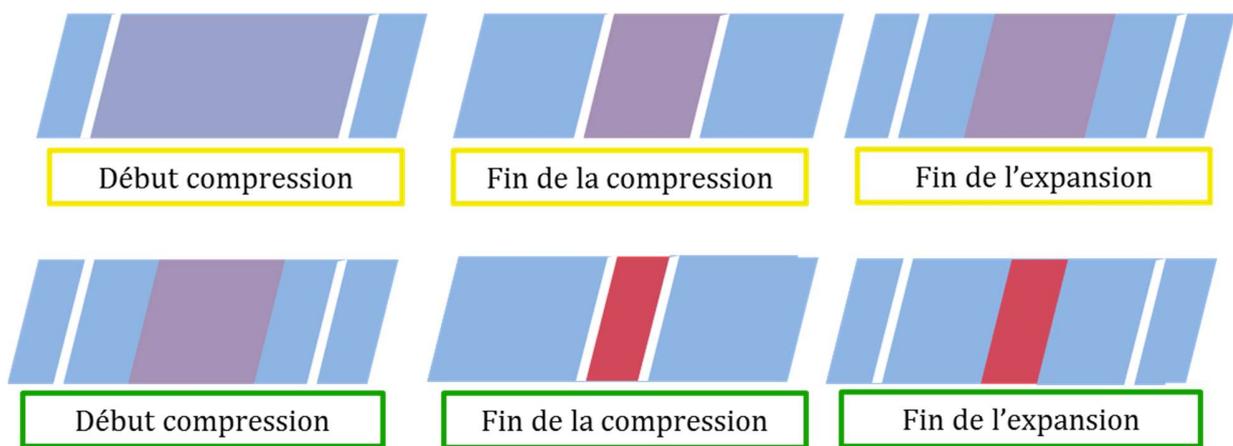


Figure 75 : Représentation schématique de la monocouche (en rouge) sur la sous-phase (en bleu) d'un cycle compression/expansion incomplet (en jaune) et du cycle compression/expansion complet suivant (en vert). Les barrières sont représentées en blanc.

De plus la présence d'une monocouche rigide et cassante est confirmée visuellement par l'observation de deux phénomènes à la surface de l'eau lors de la compression de ces monocouches. La formation de rides sur les ménisques latéraux de la cuve de Langmuir lors de la compression et la formation de stries successives à l'avant des barrières comme si l'on cassait et empilait la couche rigide formée à l'interface.

Cependant ces interactions ne peuvent être seulement des interactions électrostatiques comme les interactions entre les monomères chargés et les contre-ions  $NO_3^-$  ou  $Cl^-$  présents dans les solutions acides. En effet, les modifications sont drastiques avec l'ajout de seulement 0.1 mM d' $AuCl_4^-$ , une concentration négligeable par rapports aux concentrations de sels  $KCl$  qu'il est nécessaire d'ajouter pour que l'isotherme soit modifiée (de quelques mM au moins, sachant que les variations restent faibles même à une concentration de 100 mM). En outre, dans les sous-phases à  $pH = 2$  la concentration en ions  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$  est déjà de 10 mM du fait de l'ajout d'acide fort

nécessaire à fixer le  $pH$ , ce qui est déjà deux ordres de grandeur au-dessus des concentrations ajoutées en or.

### 3. Microscopie à angle de Brewster

Afin d'observer ces monocouches sur sous-phase acide contenant des ions  $AuCl_4^-$  à une échelle mésoscopique, nous avons utilisé un microscope à angle de Brewster (BAM).

#### 3.1. Principe de la microscopie à angle de Brewster

La microscopie à angle de Brewster est une technique utilisée pour caractériser l'état d'un film à l'interface entre deux milieux d'indice de réfraction différent [120, 121]. Cette technique se sert du fait que le coefficient de réflexion  $r_{\parallel}$  d'une onde dont le champ électrique est polarisé parallèlement au plan d'incidence s'annule pour un angle précis appelé angle de Brewster. En effet on a [122] :

$$r_{\parallel} = \frac{n_2 \sin(\theta_1) - n_1 \sin(\theta_2)}{n_2 \sin(\theta_1) + n_1 \sin(\theta_2)} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} \quad (55)$$

Où les paramètres numérotés 1 (respectivement 2) correspondent au milieu supérieur (respectivement inférieur).  $\theta_1$  et  $\theta_2$  sont les angles d'incidence et de réfraction et  $n_1$  et  $n_2$  les indices de réfractons des deux milieux. Quand  $\theta_1 + \theta_2 = \frac{\pi}{2}$ ,  $r_{\parallel}$  s'annule et l'onde est totalement réfractée par l'interface. L'angle  $\theta_1$  tel que cette relation est vérifiée est l'angle de Brewster  $\theta_B$  et vérifie  $\tan(\theta_B) = \frac{n_2}{n_1}$ . Dans le cas d'une interface air-eau cet angle vaut  $\theta_B = 53.1^\circ$ .

En se plaçant à l'angle de Brewster l'intensité réfléchie à l'interface entre l'air et l'eau est nulle. Cependant la présence d'une couche d'indice de réfraction différent de celui de l'air et de l'eau va induire la présence d'un faisceau réfléchi à l'interface entre l'air et la couche en question (Figure 76).

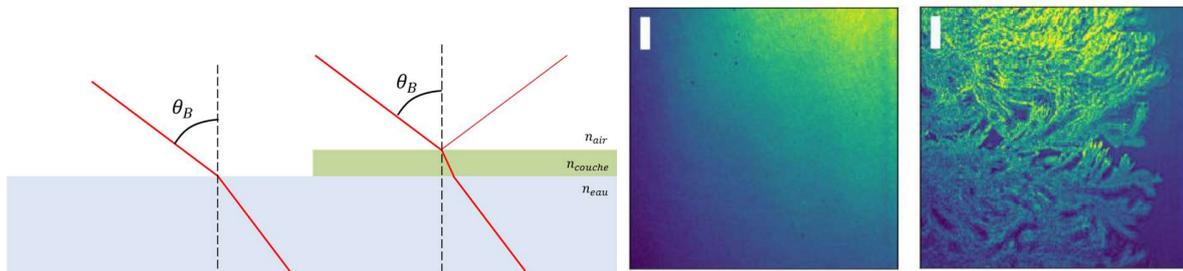


Figure 76 : Schéma du principe de fonctionnement de la microscopie à angle de Brewster (à gauche) et images obtenues sans couche à l'interface (image centrale) et avec une couche à l'interface (image de droite). L'échelle des images est de  $50 \mu m$ .

Cette technique permet d'obtenir une information mésoscopique sur les transitions de phase de la monocouche présente à l'interface air-eau. Dans le cas de nos monocouches de *PS* – *PDMAEMA*, la microscopie à angle de Brewster n'a été utilisée de façon concluante que pour la monocouche sur sous-phase acide en présence d'or. Que ce soit sur sous-phase acide ou basique, en l'absence d'or, le contraste entre la sous-phase et la couche formée n'est pas suffisant pour observer la monocouche.

### 3.2. Monocouche de $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ sur sous-phase acide en présence d'ions $AuCl_4^-$

Nous avons déposé 35  $\mu\text{L}$  de la solution de dépôt à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur une sous-phase de  $pH = 2$ , fixée en  $HNO_3$ , l'aire maximale de la cuve est de  $415 \text{ cm}^2$  et l'aire minimale de  $95 \text{ cm}^2$ . L'aire moléculaire varie ainsi de  $20 \text{ nm}^2$  à  $4.5 \text{ nm}^2$  avec la compression. Les images obtenues par microscopie à l'angle de Brewster en fonction de l'aire de la couche au cours d'un cycle isotherme de compression/expansion sont présentées en Figure 77.

Les trois premières images correspondent à la compression. L'intensité réfléchie est homogène sur toute la surface pour les deux premières images et semble augmenter avec la compression de la monocouche. Après la fin de la compression (troisième image) on observe la présence d'une fissure révélant la différence de contraste entre la sous-phase sombre et la couche à l'interface lumineuse. Cette image comparée aux deux images précédentes permet d'affirmer que la monocouche est présente dès le début de la compression et est assez homogène. L'augmentation de l'intensité réfléchie peut s'expliquer soit par une densification de la couche soit par un épaissement de celle-ci.

Lors de l'expansion on observe de nombreuses fissures formant des angles nets (images 4, 5 et 8) de façon décorrélée de la variation d'aire. L'image 6 représente par exemple une zone frontière entre la monocouche dense et lumineuse (en bas à droite) et une zone de la surface moins dense (en haut à gauche). L'image 7 est prise sur l'une de ces zones moins denses où l'on n'observe plus de fissures nettes qui sont remplacées par des structures plus arrondies. L'image 8 est celle mesurée à l'extension maximale mais présente pourtant une fissure nette indiquant la présence de la monocouche.

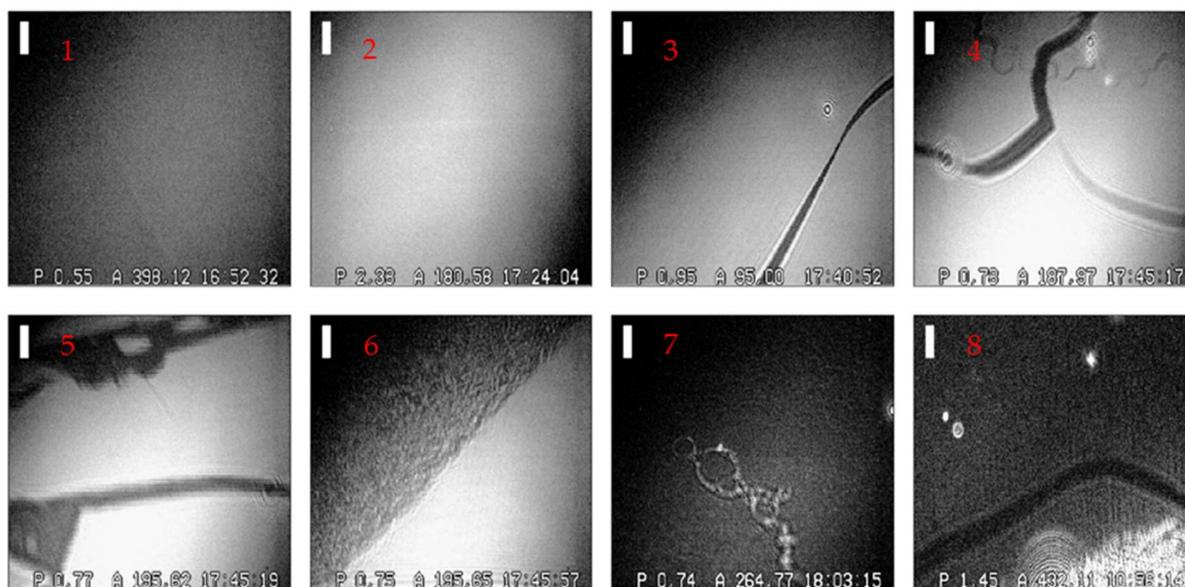


Figure 77 : Images de microscopie à angle de Brewster d'une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur une sous-phase acide à  $18^\circ\text{C}$  contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $AuCl_4^-$ . En bas de chaque image est indiquée la pression de surface en  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$  et l'aire de la monocouche en  $\text{cm}^2$ . La barre blanche est  $50 \mu\text{m}$ .

La monocouche semble être cassante et lors de l'extension tout se passe comme si la monocouche gardait la même structure (elles gardent la même intensité) mais se fissurait et formait des domaines plus ou moins vastes séparés par des zones peu denses où l'on observe quelques structures.

#### 4. Réflectivité de neutrons

Afin de mieux comprendre ces monocouches nous avons effectué des mesures de réflectivité de neutrons sur les réflectomètres FIGARO (ILL) et HERMES (LLB). Nous avons utilisé les deux sous-phases utilisées pour déterminer les conformations des chaînes en absence d'or. La première est une sous-phase de  $D_2O$  pure de DLD  $\rho_{D_2O} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et la seconde une sous-phase  $H_2OD_2O$  de DLD  $\rho_{H_2OD_2O} = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Le  $pH$  des sous-phases est de 2 fixé par  $HCl$  et elles contiennent  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ .

#### Isothermes de mesure :

Les isothermes de Langmuir enregistrées pendant les mesures de réflectivité sont présentées en Figure 78 avec une isotherme de référence pour la première compression. L'isotherme n'étant pas réversible, effectuer le dépôt en deux temps aurait produit deux isothermes très différentes. Les deux solutions envisagées étaient soit d'effectuer un dépôt peu dense, de changer la sous-phase et de déposer une autre monocouche soit de sonder une gamme plus petite d'aire moléculaire en effectuant directement un dépôt dense. La première technique

présente le double désavantage d'utiliser une grande quantité de  $D_2O$  et de limiter le nombre de points de mesure pouvant être mesurés dans le temps de faisceau imparti. Avec notre connaissance de la monocouche au moment de cette expérience, nous pensions que le moindre mal était d'effectuer directement un dépôt dense pour se concentrer sur les petites aires moléculaires où la pression de surface monte rapidement.

Les trois premiers points de mesure sont communs aux deux sous-phases et sont respectivement A20, P5 et P25 auxquels s'ajoute une mesure à P40 pour la sous-phase  $D_2O$  uniquement. Après avoir constaté *in situ* la variation importante d'aire moléculaire lors des mesures à pression de surface constante ainsi que les mesures aberrantes de pression notamment pour la monocouche sur  $D_2O$ , nous avons ensuite effectué des mesures à aire constante que nous noterons  $A_cXXX$ , avec  $XXX$  la surface en  $cm^2$  restant entre les barrières. Les points de mesure effectués sont respectivement  $A_c300$  pour le dernier point de mesure sur sous-phase  $H_2OD_2O$  et  $A_c500$ ,  $A_c400$ ,  $A_c270$  et  $P0$  pour la sous-phase  $D_2O$ . Le point de mesure  $P0$  correspond à une mesure effectuée après une expansion de  $30\text{ cm}^2$  de l'aire entre les barrières, la pression de surface redescendant alors à  $0\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

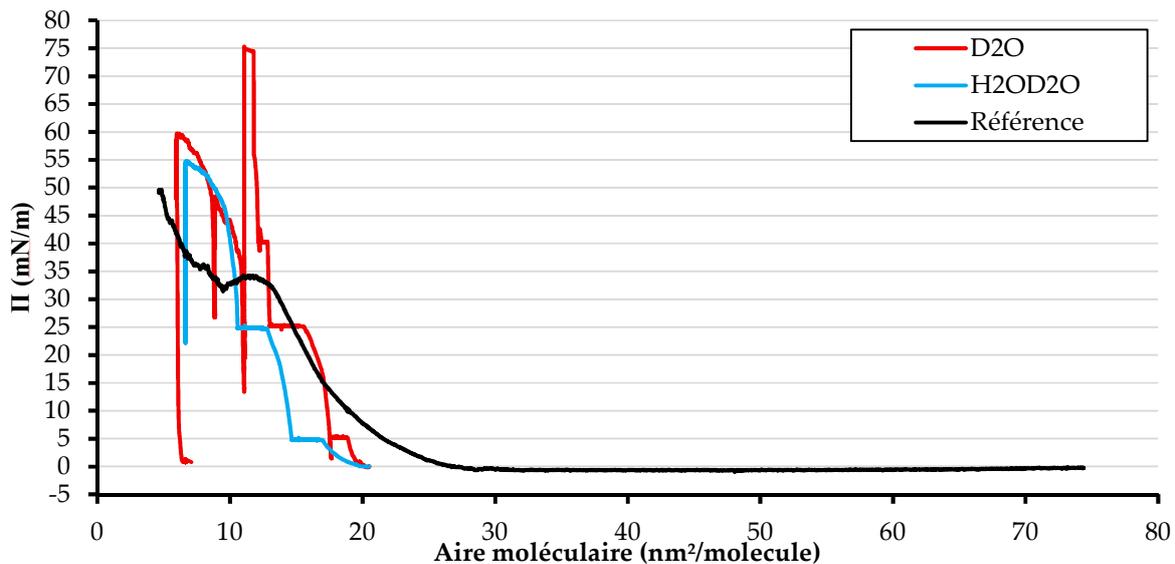


Figure 78 : Isotherme de mesure sur sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  à  $pH = 2$  fixé par  $HCl$  et  $10^{-4}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ .

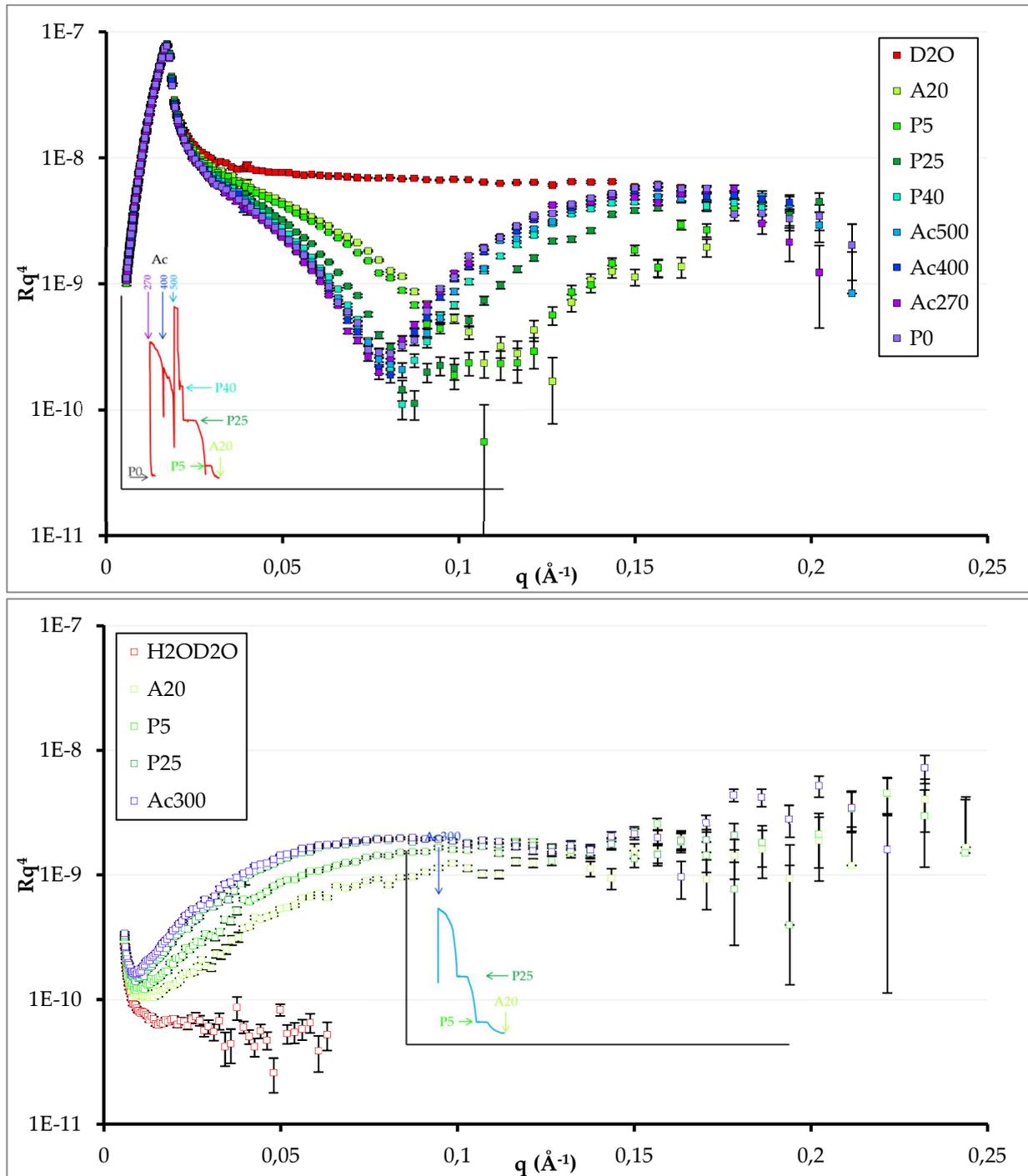


Figure 79 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur des sous-phases contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ , acide,  $D_2O$  (graphe du haut) ou  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A20, P5, P25, P40, Ac500, Ac400, Ac300 et Ac270. Les encarts représentent les isothermes de mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge.

**Graphes de réflectivité de neutrons :**

On peut retirer beaucoup d'informations de ces deux graphes. Tous les graphes en représentation  $Rq^4$  de la réflectivité de neutrons de la monocouche sur sous-phase  $D_2O$  présentent une oscillation nette avec un premier minimum compris entre  $0.12 \text{ \AA}^{-1}$  pour A20 et  $0.07 \text{ \AA}^{-1}$  pour P0. Ceci révèle la présence d'une couche à l'interface, plus épaisse que la couche *PS* observée dans les cas sans or puisque l'oscillation est de longueur d'onde plus courte. Cette couche est bien contrastée avec la sous-phase ce qui indique *a priori* que la couche est dense en *PDMAEMA* et contient relativement peu d'eau. A mesure que la monocouche est comprimée l'oscillation se décale vers les petits  $q$  ce qui indique un épaissement de la couche avec la compression. Cependant à partir du point de mesure  $A_c500$  toutes les courbes de réflectivité se superposent, indiquant que la monocouche reste inchangée à l'endroit de la mesure sur cette gamme d'aire de la cuve. Le fait que le point P0 présente la même réflectivité que le point  $A_c270$  corrobore l'idée que la couche reste stable à l'interface pendant l'expansion et que les conformations des monocouches sont déterminées par l'aire minimale ayant été imposée à celles-ci.

Comme décrit précédemment, on peut observer des stries se formant à l'avant des barrières lorsque l'on comprime au-delà d'un certain point de mesure, ici pour  $A_c500$ . Nous avons attribué ces stries au cassage et à l'empilement de la couche rigide formée. Ces stries n'étant présentes qu'à l'avant des barrières et les mesures de réflectivité étant faites au milieu de la cuve, on mesure toujours la monocouche rigide non empilée en réflectivité de  $A_c500$  à  $A_c270$ .

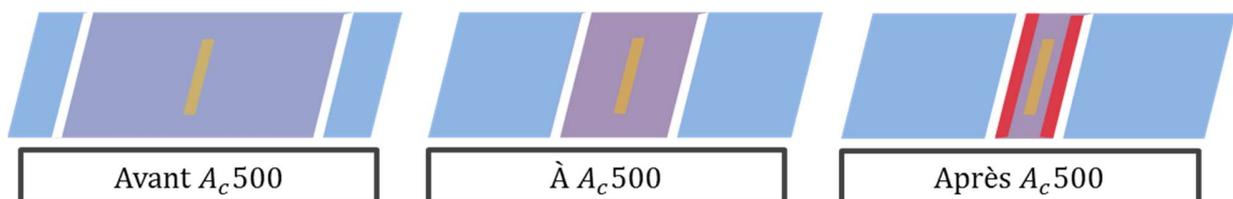


Figure 80 : Représentation schématique de la formation d'une couche rigide de plus en plus épaisse avec la compression jusqu'au point de mesure  $A_c500$ . Au-delà la monocouche est cassante et s'empile à l'avant des barrières où elle forme une couche plus épaisse (rouge foncé). Au milieu de la cuve où la réflectivité est mesurée (zone orangée) la monocouche reste inchangée.

Enfin pour finir sur le graphe sur sous-phase  $D_2O$ , les oscillations remontent quasiment jusqu'au Fresnel de l'eau ce qui signifie qu'une des interfaces de cette couche est peu rugueuse.

**Ajustement de la couche *PS* :**

Observons maintenant le graphe sur sous-phase  $H_2OD_2O$ , dès A20 on observe une oscillation de longueur d'onde courte comparativement aux oscillations observées sur les sous-phases sans or. L'amplitude de cette oscillation augmente jusqu'au point de mesure P25 mais les réflectivités des points P25 et  $A_c300$  sont quasiment superposées. En se basant sur les mécanismes

régissant le comportement des monocouches sans or, la conclusion logique serait de postuler que la couche *PS* est plus épaisse en présence d'or, et que cette couche *PS* augmente en densité avec la compression de la monocouche.

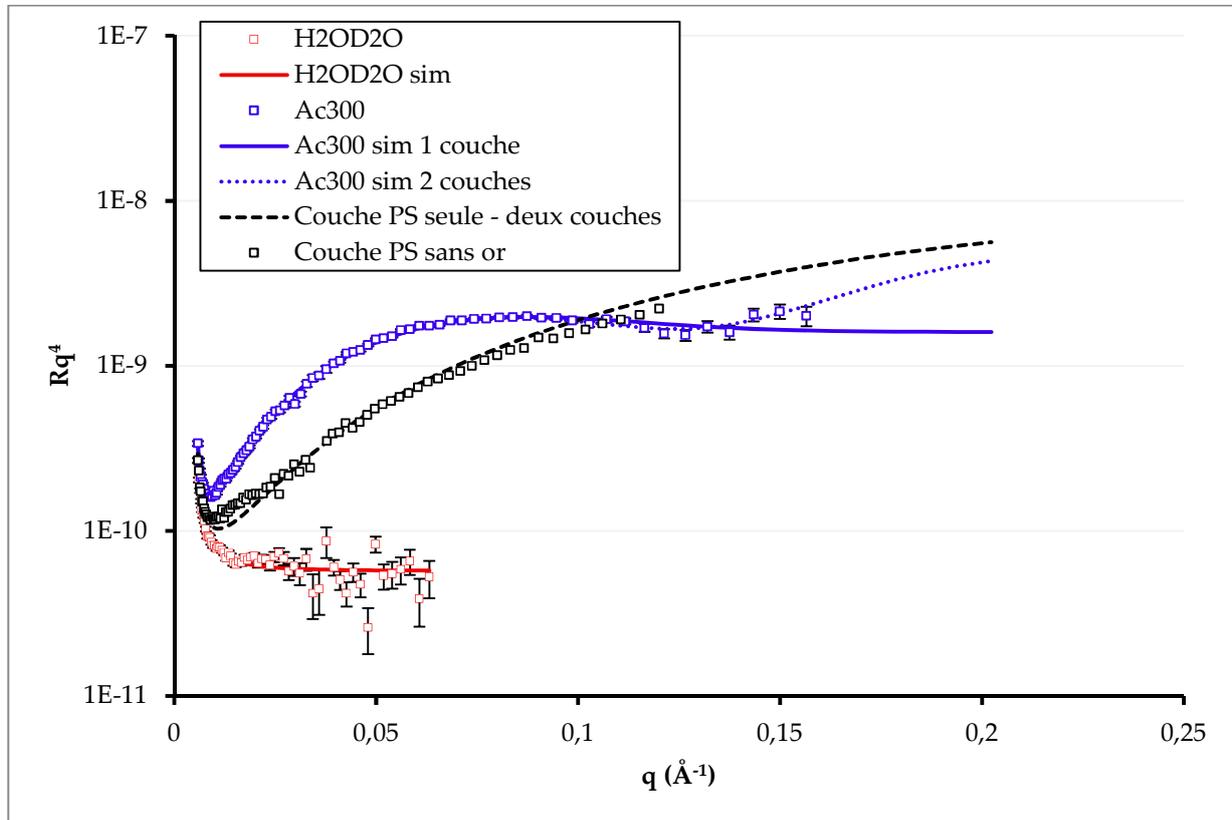


Figure 81 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur des sous-phases contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$ , acide  $\text{H}_2\text{OD}_2$  au point de mesure  $A_c300$  en bleu, la réflectivité de la sous-phase est en rouge.

Le trait plein correspond à un ajustement par un modèle à une couche rugueuse, le trait pointillé correspond à un modèle à 2 couches. La courbe pointillée noire correspond à la réflectivité de la couche *PS* du modèle à 2 couches si elle était seule et les marqueurs noirs au signal de réflectivité de la couche *PS* sur sous-phase acide sans or (P15).

Cependant cette hypothèse n'est pas compatible avec l'expérience, en effet tous les points de mesures se rejoignent en un point à  $q = 0.13 \text{ \AA}^{-1}$  bien au-dessus du Fresnel de la sous-phase. Donc si cette oscillation est celle d'une couche de *PS*, cette couche devrait être très rugueuse ce qui n'était pas le cas sur les sous-phases sans or. Nous avons néanmoins ajusté la réflectivité au point de mesure  $A_c300$  par un modèle à une seule couche rugueuse (Figure 81, trait plein). La courbe d'ajustement est acceptable mis-à-part au niveau du rebond des 4-6 derniers points mais les paramètres obtenus pour cette couche (épaisseur de 2.3 nm, rugosité de 1.9 nm, et DLD de  $3.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , soit 49% de la DLD du *PS*) ne sont pas physiquement acceptables : une telle couche

serait deux fois plus épaisse avec or que sans or tout en étant deux fois moins dense, ce qui est difficilement compatible.

La seconde option, moins naturelle mais nécessaire du fait de l'échec du modèle à une couche pour expliquer les courbes de réflectivité sur sous-phase  $H_2OD_2O$  est un modèle à deux couches. Une couche de *PS* similaire à celle observée sur les sous-phases sans or et une couche un peu plus épaisse et dont la DLD serait plus grande que celle du *PDMAEMA* seul ; en effet dans ce cas le contraste de cette couche sur cette sous-phase serait alors nul. Une représentation d'un ajustement de la réflectivité au point de mesure  $A_c300$  pour un tel modèle est présentée sur la Figure 81 en pointillé bleu ; en pointillé noir on a tracé la réflectivité induite par une couche de *PS* seule telle qu'ajusté dans le modèle à deux couches. La couche *PS* ajustée a alors une épaisseur de 1 nm et une DLD de  $3.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (60% d'air de *PS* et 40% d'air dans la couche), la seconde couche faisant elle 3 nm avec une DLD de  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Les rugosités sont de 2 Å.

On voit que la couche *PS* ajustée est similaire à celles observées sur les sous-phases sans or. La seconde couche induit un battement autour du signal de la couche de *PS* qui permet de prendre en compte le léger rebond de la réflectivité sur les derniers points de mesure. Si l'on observe l'oscillation sur sous-phase  $D_2O$  au point de mesure  $A_c270$ , elle possède un minimum à  $q \approx 0.08 \text{ \AA}^{-1}$  et tangente le Fresnel à environ  $q \approx 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ . Or si cette oscillation est une frange de Kiessig alors sa période est  $\Delta q = \frac{2\pi}{d}$  avec  $d$  l'épaisseur de la couche. Dans notre cas on a  $\Delta q \approx 2 \cdot (0.16 - 0.08) \text{ \AA}^{-1} = 0.16 \text{ \AA}^{-1}$ , et donc  $d \approx 4 \text{ nm}$ . L'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche responsable de l'oscillation sur sous-phase  $D_2O$  est proche de celle ajustée avec un modèle à deux couches sur sous-phase  $H_2OD_2O$ . Ce modèle est donc *a priori* prometteur pour un ajustement combiné des deux sous-phases.

Cependant cette seconde couche possède une DLD supérieure à celle du *PDMAEMA* ou de la sous-phase, si elle est réellement présente elle ne peut donc pas être composée uniquement de *PDMAEMA* et d'eau. Les chaînes *PDMAEMA* sont chargées positivement dans ces sous-phases acides et la seule différence avec les sous-phases sans or étudiées précédemment est la présence d'ions  $AuCl_4^-$  en solution. Il est donc raisonnable de penser que ces ions sont responsables des modifications advenant à la monocouche et qu'un nombre important de ces ions est présent dans la couche contenant les chaînes *PDMAEMA*.

#### **Phase mixte DMAEMA/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> :**

Afin d'avoir un ordre d'idée des concentrations en ions  $AuCl_4^-$  nécessaire pour que la DLD de la couche soit de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  nous avons calculé la DLD théorique d'un fondu  $xDMAEMA/HAuCl_4$  en fonction de  $x$ . On appelle  $xDMAEMA/AuCl_4$  un fondu de *PDMAEMA* pur de masse volumique  $M_{v,PDMAEMA} = 1.32 \text{ g} \cdot \text{cm}^3$  et de DLD  $\rho_{PDMAEMA} = 0.91 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  dans lequel on a ajouté un ion  $AuCl_4^-$  pour  $x$  monomères *DMAEMA*. Les atomes *Au* et *Cl* étant plus

lourds que les atomes du monomère, l'ajout de ces groupes va induire une augmentation de la densité. Comme la taille d'un groupement  $AuCl_4^-$  est faible vis-à-vis de la taille de quelques monomères, nous avons choisi, en première approximation, de considérer que l'on conserve le nombre de moles de  $PDMAEMA$  par  $cm^3$  (que l'on note  $N_v$ ) en présence et en absence d'or. L'ajout d'or se fait donc à volume molaire constant entre  $xDMAEMA$  et  $xDMAEMA/AuCl_4$ . On peut ainsi calculer la masse volumique  $M_{v,xDMAEMA/AuCl_4}$  du fondu  $xDMAEMA/AuCl_4$  en utilisant les équations suivantes.

$$M_{m,xDMAEMA/AuCl_4} = x \cdot M_{m,DMAEMA} + M_{m,AuCl_4} = M_{m,xDMAEMA} + M_{m,AuCl_4} \quad (56)$$

$$N_v = \frac{M_{v,PDMAEMA}}{M_{m,xDMAEMA}}; \quad (57)$$

$$M_{v,xDMAEMA/AuCl_4} = M_{m,xDMAEMA/AuCl_4} \cdot N_v \quad (58)$$

A partir de ces valeurs on peut ensuite calculer les DLD des fondus correspondants en fonction de  $x$  (Figure 82).

Avec cette modélisation on peut déduire qu'une couche de DLD  $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  constituée de  $PDMAEMA$  et d'  $AuCl_4^-$  contiendrait un atome d'or pour 4 monomères  $DMAEMA$ . Ceci correspond quasiment au taux de charge effectif du polyélectrolyte qui est d'un monomère de charge dissociée pour 3 monomères.

Ce modèle à deux couches est donc physiquement possible et traduirait alors la présence d'une forte concentration en ions  $AuCl_4^-$  dans la couche  $PDMAEMA$ .

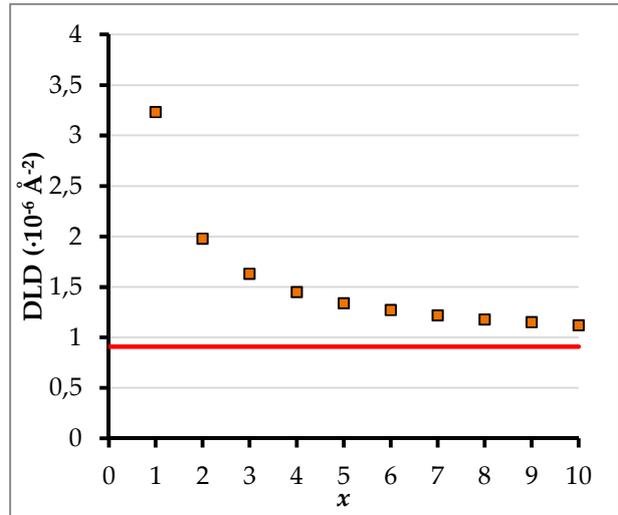


Figure 82 : DLD de fondus de  $xDMAEMA/HAuCl_4$  en fonction de  $x$  (marqueurs orange) et DLD d'un fondu de  $PDMAEMA$  (ligne rouge).

### **Réflectivité de neutrons des monocouches de $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ sur sous-phase acide de concentration $10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ en $AuCl_4^-$ , ajustements :**

Notre stratégie a été d'ajuster les graphes de réflectivité de neutrons par le modèle à deux couches présenté précédemment. La DLD de la 1<sup>ère</sup> couche peut varier de 0 à  $6.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , la DLD d'un fondu de  $PS$ , comme sur les sous-phases sans or. La 2<sup>ème</sup> couche par contre a été ajustée de deux façons. Dans un premier temps comme une couche rugueuse dont la DLD serait la même

en sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  et dans un second temps comme une succession de trois couches peu rugueuses dont les DLD en sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  sont prises telles que la fraction molaire en fondu  $x_{DMAEMA/AuCl_4}$  est la même. L'approche est similaire à celle adoptée sur sous-phase acide sans or, un premier modèle simplifié puis un second plus précis pour confirmer et affiner l'ajustement obtenu.

Les courbes en représentation  $Rq^4$  des résultats expérimentaux et des ajustements obtenus pour la première méthode sont présentées en Figure 83 et en Figure 84 pour la seconde méthode. Pour la première méthode les ajustements communs aux deux sous-phases ont été effectués pour les couples de points de mesure de même contrainte :  $(A_{20} ; A_{20})$ ,  $(P_5 ; P_5)$ ,  $(P_{25} ; P_{25})$  et  $(A_c270 ; A_c300)$ , en notant le point de mesure sur sous-phase  $D_2O$  puis celui sur sous-phase  $H_2OD_2O$  sous la forme  $(D_2O ; H_2OD_2O)$ . Pour la seconde méthode les ajustements ont été effectués à aire moléculaire ou aire de la cuve constante (voir la comparaison des isothermes en Figure 78) :  $(A_{20} ; 20)$ ,  $(P_{25} ; P_5)$ ,  $(P_{40} ; P_{25})$  et  $(A_c400/A_c270/P_0 ; A_c300)$ . Les trois derniers points de mesures sur  $D_2O$  sont ajustés ensemble avec le dernier point de mesure  $H_2OD_2O$ .

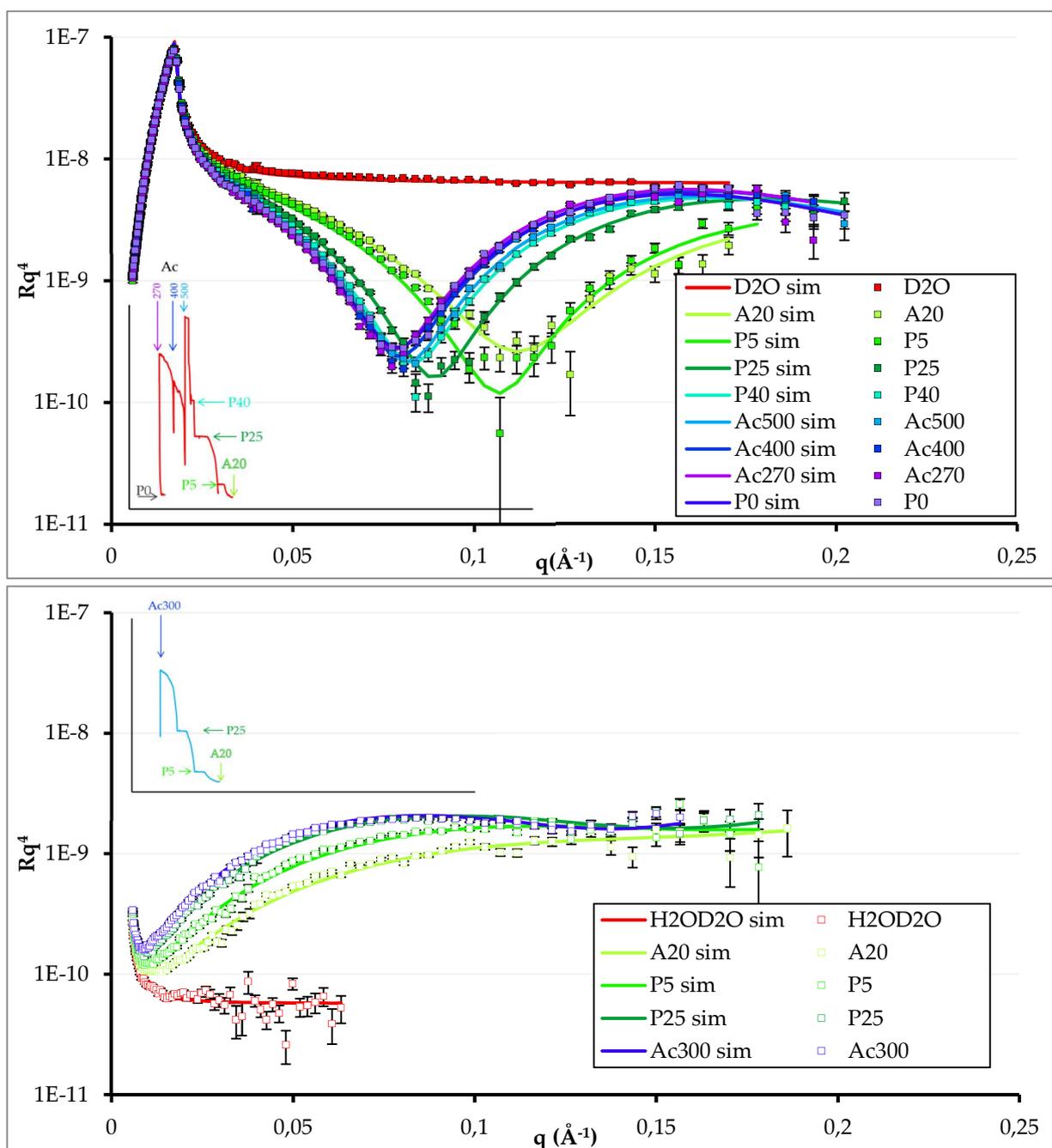


Figure 83 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide, contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ ,  $D_2O$  (graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A20, P5, P25,  $A_c500$ ,  $A_c400$ ,  $A_c300$  et  $A_c270$  (marqueurs carrés) et les ajustements obtenus (traits pleins) pour le modèle où la 2<sup>nde</sup> couche du modèle est prise rugueuse et de même DLD dans les deux sous-phases. Les encarts représentent les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge et la couleur des marqueurs va du vert clair au violet à mesure que la monocouche est comprimée.

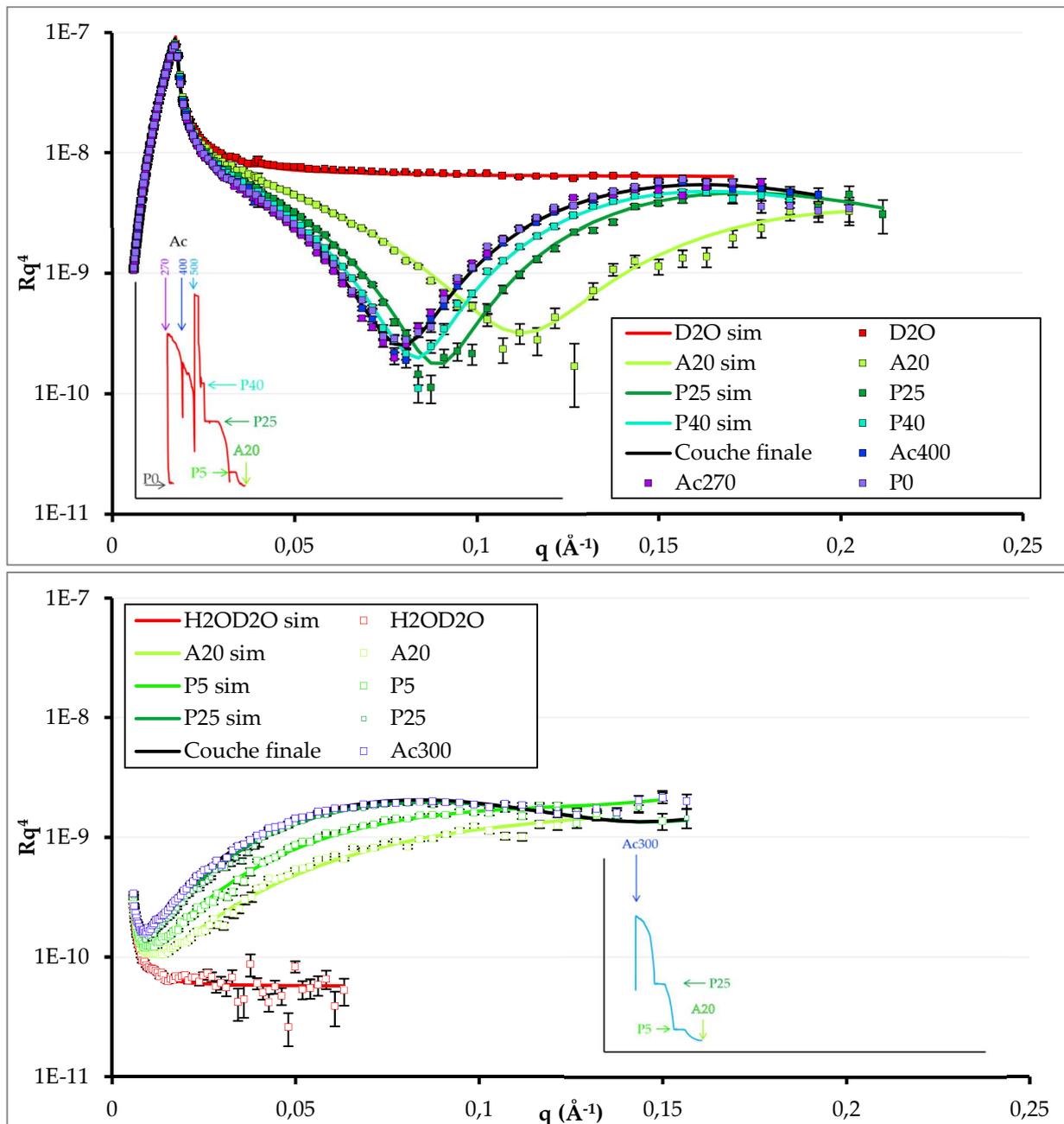


Figure 84 :  $Rq^4$  pour la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide, contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ ,  $D_2O$  (graphe du haut) et  $H_2OD_2O$  (graphe du bas) aux points de mesure A20, P5, P25,  $A_c500$ ,  $A_c400$ ,  $A_c300$  et  $A_c270$  (marqueurs carrés) et les ajustements obtenus (traits pleins) pour le modèle où la 2<sup>nd</sup>e couche du modèle est subdivisée en 3 couches de fractions molaires en  $x_{PDMAEMA}/AuCl_4^-$  constantes d'une sous-phase à l'autre. Les encarts représentent les isothermes lors de la mesure et la localisation de chaque point de mesure sur celles-ci. La sous-phase sans monocouche est représentée en rouge et la couleur des marqueurs va du vert clair au bleu sombre à mesure que la monocouche est comprimée. L'ajustement en noir correspond à l'ajustement simultané des points de mesures  $A_c400$ ,  $A_c270$ , P0 de la sous-phase  $D_2O$  et  $A_c300$  de la sous-phase  $H_2OD_2O$ .

Pour chacun de ces ajustements nous avons tracé le profil de DLD en fonction de la profondeur en Figure 85 pour le premier modèle.

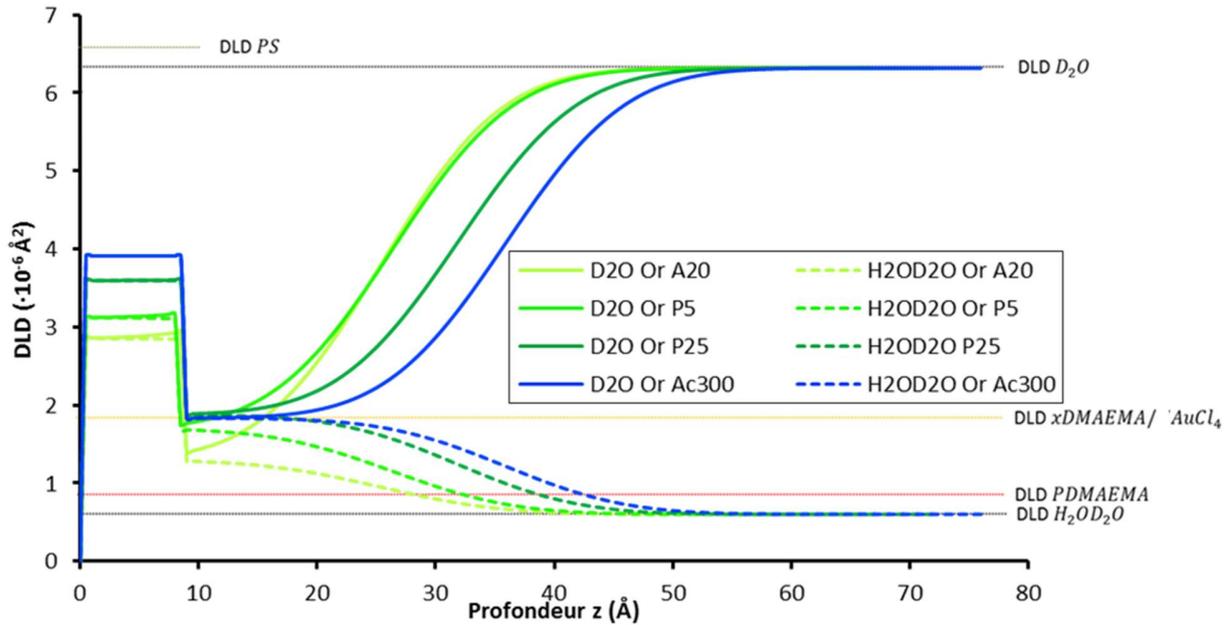


Figure 85 : Profil de DLD en fonction de la profondeur  $z$  pour les ajustements effectués par un modèle à deux couches dont une couche rugueuse. En trait plein les profils de DLD des mesures sur sous-phase  $D_2O$  et en pointillé les profils de DLD des mesures sur sous-phase  $H_2OD_2O$ . Les lignes pointillées horizontales correspondent à la position des DLD des deux sous-phases et des fondus de PS, PDMAEMA et  $xDMAEMA/AuCl_4$  avec  $x = 3$ .

La première couche d'épaisseur  $8.3 \text{ \AA}$  et de densité croissante avec la compression est similaire aux couches de PS observées précédemment. Elle présente néanmoins la spécificité de ne pas présenter la même équivalence entre le volume de PS déposé et le volume ajusté (Tableau 10). La couche se densifie avec la compression sur les trois premiers points de mesure mais la DLD se stabilise à partir du point de mesure P25 et  $\phi_{air,1}$  vaut environ 40% aux petites aires de la cuve. Ceci est conforme aux attentes puisque les mesures à plus petites aires que  $A_c500$  se superposent. Si l'on suit l'analyse de la Figure 80, il est logique que si la monocouche sondée par réflectivité reste inchangée après la mesure  $A_c500$  sa couche PS reste elle aussi figée.

		A20	P5	P25	$A_c300$
1 <sup>ère</sup> couche	$\phi_{air,1}$	56%	52%	45%	43%
	$\phi_{air,2}$	71%	68%	62%	11%

Tableau 15 : Fraction volumique d'air dans la première couche en fonction du point de mesure estimé avec l'ajustement ( $\chi_{air,1}$ , formule en (50) ) et avec le volume déposé ( $\chi_{air,2}$ , formule en (51) ).

Le fait que l'on puisse ajuster les courbes de réflectivité des monocouches avec un modèle à deux couches de même DLD sur les deux sous-phases est remarquable. Cela signifie que la couche de xDMAEMA/HAuCl<sub>4</sub> est présente et qu'elle contient peu d'eau à l'interface avec la couche PS. La DLD et l'épaisseur ajustée pour la seconde couche à chaque point de mesure sont présentées dans le Tableau 16.

		A20	P5	P25	P40	A <sub>c</sub> 500	A <sub>c</sub> 400	A <sub>c</sub> 300	P0
2 <sup>nde</sup> couche	$\rho_{2^{nde}couche} (\cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2})$	1.3	1.7	1.9	1.9	1.9	1.9	1.8	1.9
	$d_{2^{nde}couche} (\text{ \AA})$	16.6	18.1	23.2	25.9	26.6	26.9	27.3	27.6
$\sigma_{2^{nde}couche-sous-phase} (\text{ \AA})$		4.9							

Tableau 16 : DLD et épaisseur ajustés pour la seconde couche avec le modèle à deux couches dont une est rugueuse en fonction du point de mesure. Les points de mesure P40, A<sub>c</sub>500, A<sub>c</sub>400 et P0 n'ont été mesurés que sur sous-phase D<sub>2</sub>O et ont donc été ajustés individuellement. L'épaisseur de la première couche est prise constante vis-à-vis des points de mesures P25 et A<sub>c</sub>300 pour minimiser la variabilité des paramètres de la première couche en l'absence de mesure sur sous-phase H<sub>2</sub>OD<sub>2</sub>O.

La rugosité entre la seconde couche et la sous-phase a été ajustée concomitamment à 4.9 Å pour tous les points de mesures et fixée à 0 Å à l'interface avec la première couche. La DLD de la couche augmente de 1.3 · 10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup> à 1.9 · 10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup> sur les trois premiers points de mesure puis reste stable à 1.9 · 10<sup>-6</sup> Å<sup>-2</sup>. Enfin l'épaisseur passe de 16.6 Å à 27.6 Å et s'épaissit de façon monotone avec la compression de la monocouche. Cet épaississement peut être subdivisé en deux phases, un épaississement rapide de 16.6 Å à 25.9 Å sur les 4 premiers points de mesure puis une évolution lente de 25.9 Å à 27.6 Å entre les mesures P40 et P0.

En combinant l'évolution des deux couches on peut distinguer deux phases lors de la compression :

- Du point de mesure A20 aux points de mesure P40 (D<sub>2</sub>O) et P25 (H<sub>2</sub>OD<sub>2</sub>O) les deux couches se densifient et la 2<sup>nde</sup> couche s'épaissit.
- Des points de mesures P40 (D<sub>2</sub>O) et P25 (H<sub>2</sub>OD<sub>2</sub>O) à la fin de la compression la couche xDMAEMA/HAuCl<sub>4</sub> s'épaissit légèrement à DLD constante et la couche PS reste stable.

La seconde phase de la compression lors de laquelle la monocouche évolue peu était pressentie avec les ajustements puisque les courbes de réflectivité de neutrons correspondant à cette phase se superposent et cela est simplement confirmé par les ajustements. Cependant ceux-ci permettent également de décrire l'organisation de la monocouche de PS<sub>30</sub><sup>d</sup> – PDMAEMA<sub>100</sub> sur cette gamme. Celle-ci est donc constituée d'une première couche de 8.3 Å d'épaisseur composée de 60% de PS et 40% d'air au-dessus de la sous-phase et d'une seconde couche d'environ 27 Å d'épaisseur et d'une rugosité de 5 Å avec la sous-phase. La DLD de la seconde couche étant la

même sur les deux sous-phases on peut déduire que cette couche contient peu d'eau à proximité de l'interface entre la première et la seconde couche. A mesure que l'on s'éloigne de cette interface la DLD de la couche est celle d'un mélange entre un fondu de  $xDMAEMA/HAuCl_4$  et la sous-phase avec  $x$  compris entre 2 et 3.

L'évolution de la monocouche au début de la compression mérite par contre une analyse plus fine. La densification de la couche *PS* sur cette gamme est attendue, à ces aires moléculaires les blocs *PS* en surface ne sont pas suffisamment proches pour interagir et la compression de cette couche va juste augmenter le ratio volumique de bloc *PS* dans celle-ci.

La seconde couche subit par contre deux modifications concomitantes : un épaissement rapide de 16.6 à 25.9 Å et une augmentation de la DLD de  $1.3 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$  à  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ . Si l'on compare l'ajustement obtenu sur sous-phase basique et celui obtenu sur sous-phase acide avec des ions or à une aire moléculaire de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  (P25 pour la sous-phase basique et A20 pour la sous-phase acide avec or) on remarque plusieurs choses.

Tout d'abord sur sous-phase basique et à cette aire moléculaire, la couche *PDMAEMA* a une épaisseur de 10 Å et est constituée à 50% de *PDMAEMA* à 50% de la sous-phase. Dans le cas de la sous-phase avec or, si l'on suit ces ajustements, la couche contenant les *PDMAEMA* a une épaisseur de 16.6 Å et est constituée à 100% d'un fondu de  $xDMAEMA/HAuCl_4$ . Il y a donc plus du double de la quantité de *PDMAEMA* sur sous-phase basique dans la couche  $xDMAEMA/HAuCl_4$  sur sous-phase or. Or cette quantité, à aire moléculaire égale devrait être la même. Etant donné que les ajustements sur sous-phase basique sont fiables au niveau de la quantité de *PDMAEMA* présente dans la couche à cette aire moléculaire, du fait du bon accord entre la quantité de diffuseurs *PDMAEMA* déposés et calculés par ajustement, les ajustements obtenus sur sous-phase or aux points de mesures A20 et P5 ne sont donc pas physiquement acceptables.

Deux raisons ont été identifiées pour expliquer que l'ajustement ait été possible avec un modèle non physique à ces aires moléculaires. Tout d'abord nous avons arbitrairement fixé la DLD de la seconde couche à la même valeur sur sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  et la rugosité de la seconde couche constante au cours de la compression, ceci aurait dû conduire à un ajustement impossible en l'absence de l'autre problème identifié.

Le second problème est que les points de mesure A20 et P5 correspondent aux monocouches les moins denses et donc aux signaux de réflectivité les moins nets. Il est bien plus facile d'ajuster correctement les courbes de réflectivité des monocouches aux aires moléculaires inférieures à ces deux points de mesure puisque celles-ci présentent une oscillation complète avec un minimum et un maximum sur sous-phase  $D_2O$ . En effet la distance entre la courbe de réflectivité et le Fresnel de la sous-phase après l'oscillation contraint fortement la gamme de rugosité ajustable à la couche. De plus sur la sous-phase  $H_2OD_2O$ , le signal de réflectivité étant

plus faible le rebond éventuel du signal, observé pour les points de mesure P25 et  $A_c300$ , n'est pas assez important pour être mesurable lors de nos mesures. Ainsi l'ajustement est moins contraint aux points de mesure A20 et P5 et donc plus susceptible de donner lieu à un ajustement abusif.

C'est pour ces raisons que nous avons procédé à un nouvel ajustement des courbes de réflectivité en utilisant cette fois ci un modèle multicouche dont la seconde couche est subdivisée en 3 sous-couches. Nous n'avons cette fois pas fixé les DLD des 3 sous-couches égales quelle que soit la sous-phase, notre stratégie a été d'ajuster ces sous-couches en utilisant 2 paramètres :

- La fraction volumique en fondu  $x_{DMAEMA/AuCl_4}$  dans la couche, notée  $\phi_{poly}$ .
- La DLD du fondu de  $x_{DMAEMA/AuCl_4}$ , notée  $\rho_{poly}$ . Cette DLD est fixée égale à celle du fondu de *PDMAEMA* sans or au début de l'ajustement.

Ainsi la DLD de chaque couche s'écrit :

$$\rho_{couche} = \rho_{sous-phase} \cdot (1 - \phi_{poly}) + \rho_{poly} \cdot \phi_{poly} \quad (59)$$

En d'autres termes l'ajustement fera varier la quantité d'eau dans la couche (avec  $\phi_{poly}$ ) et la DLD du fondu de *PDMAEMA* et d'ions or. Cette paramétrisation permet d'éviter le premier problème évoqué.

Avant de commenter les profils de DLD obtenus dans ces conditions (Figure 86), nous rappelons que dans ce cas les couples de points de mesure sur sous-phase  $D_2O$  et  $H_2OD_2O$  ajustés ensemble ont été choisis de façon à ce que les aires moléculaires des points de mesure associés soient proches. La cohérence de ce choix est dictée par le fait que la pression de surface n'est pas mesurable de façon fiable du fait du comportement de la lame de Wilhelmy. De ce fait la pression de surface ne semble pas être un bon indicateur de l'état de la couche en surface, ainsi nous regroupons les points P25  $D_2O$  et P5  $H_2OD_2O$  ainsi que les points P40  $D_2O$  et P25  $H_2OD_2O$  qui correspondent à des gammes d'aires moléculaires plus proches que les couples direct P5 et P25.

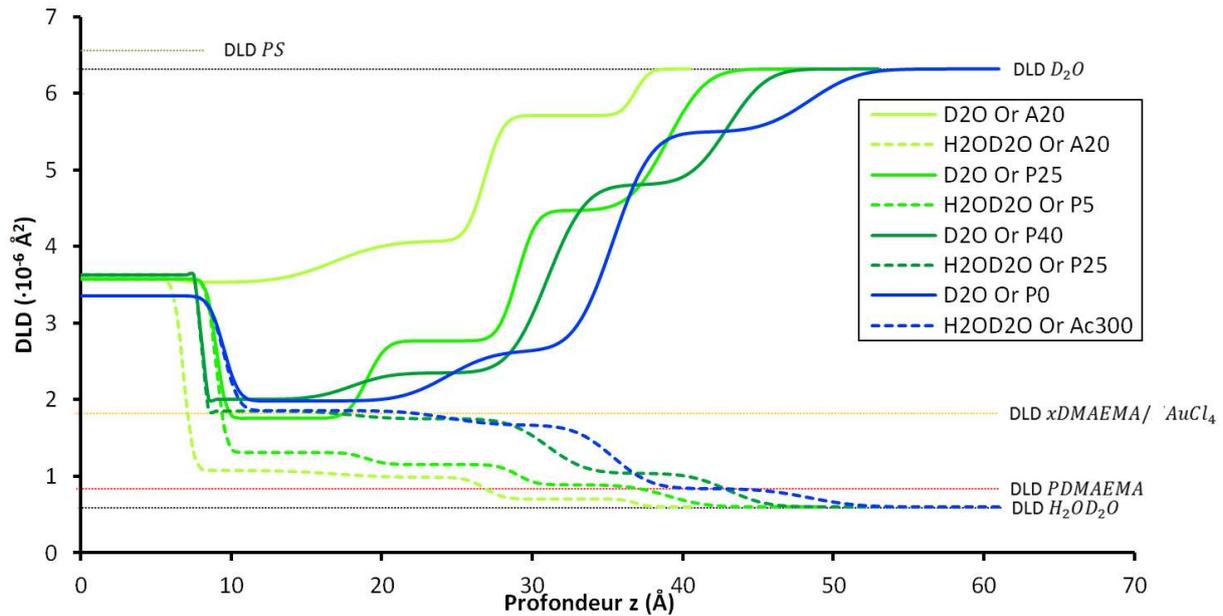


Figure 86 : Profil de DLD en fonction de la profondeur  $z$  pour les ajustements effectués par un modèle à deux couches dont la deuxième est subdivisée en 3 couches de fractions molaires en  $x\text{DMAEMA}/\text{AuCl}_4$  constantes d'une sous-phase à l'autre. En trait plein les profils de DLD des mesures sur sous-phase  $\text{D}_2\text{O}$  et en pointillé les profils de DLD des mesures sur sous-phase  $\text{H}_2\text{OD}_2\text{O}$ . Les lignes pointillées horizontales correspondent à la position des DLD des deux sous-phases et des fondus de PS, PDMAEMA et  $x\text{DMAEMA}/\text{AuCl}_4$  avec  $x = 3$ .

Les profils de DLD présentés en Figure 86 fournissent plusieurs enseignements. Tout d'abord pour les couples (P40 ; P25) et (P0 ;  $A_c300$ ) nous retrouvons les résultats du modèle précédent à savoir :

- Une couche PS composée à environ 40% d'air et d'une épaisseur de 8 Å.
- Une couche  $x\text{DMAEMA}/\text{HAuCl}_4$  rugueuse d'environ 25 Å d'épaisseur et de DLD  $1.8 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  sur sous-phase  $\text{H}_2\text{OD}_2\text{O}$  et  $2.0 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  sur sous-phase  $\text{D}_2\text{O}$ . La DLD du fondu de  $x\text{DMAEMA}/\text{HAuCl}_4$  est alors  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  comme pour le modèle précédent. La proportion d'eau dans la couche à proximité de l'interface avec la couche PS est très faible (2%) et augmente avec la profondeur.

Pour les deux couples de mesures aux plus grandes aires moléculaires, on observe que la proportion d'eau dans la couche augmente. De plus la valeur de la DLD de  $x\text{DMAEMA}/\text{HAuCl}_4$  est de  $1.4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  dans les deux cas. Cependant cette valeur est à prendre avec circonspection puisque, contrairement aux deux autres couples où aucun ajustement ne peut être trouvé lorsque la DLD de ce fondu s'éloigne de  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , il aurait été possible de fixer manuellement cette DLD à  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  en obtenant un aussi bon ajustement. En effet pour les deux couples aux grandes aires, ce paramètre n'est pas aussi fortement contraint que pour les

deux couples de mesures aux petites aires. La principale information est qu'aux grandes aires moléculaires cette couche semble être constituée en partie d'eau à l'interface avec la couche *PS*. Cette proportion d'eau diminue avec la compression de la monocouche jusqu'à produire une couche sèche aux aires moléculaires inférieures à  $12 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ .

Le fait de former une 2<sup>nde</sup> couche de DLD égale à  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  densément chargée en ions  $\text{AuCl}_4^-$  est très surprenant. Nous avons procédé à une expérience de variation de contraste sur le réflectomètre HERMES du LLB pour confirmer sa présence.

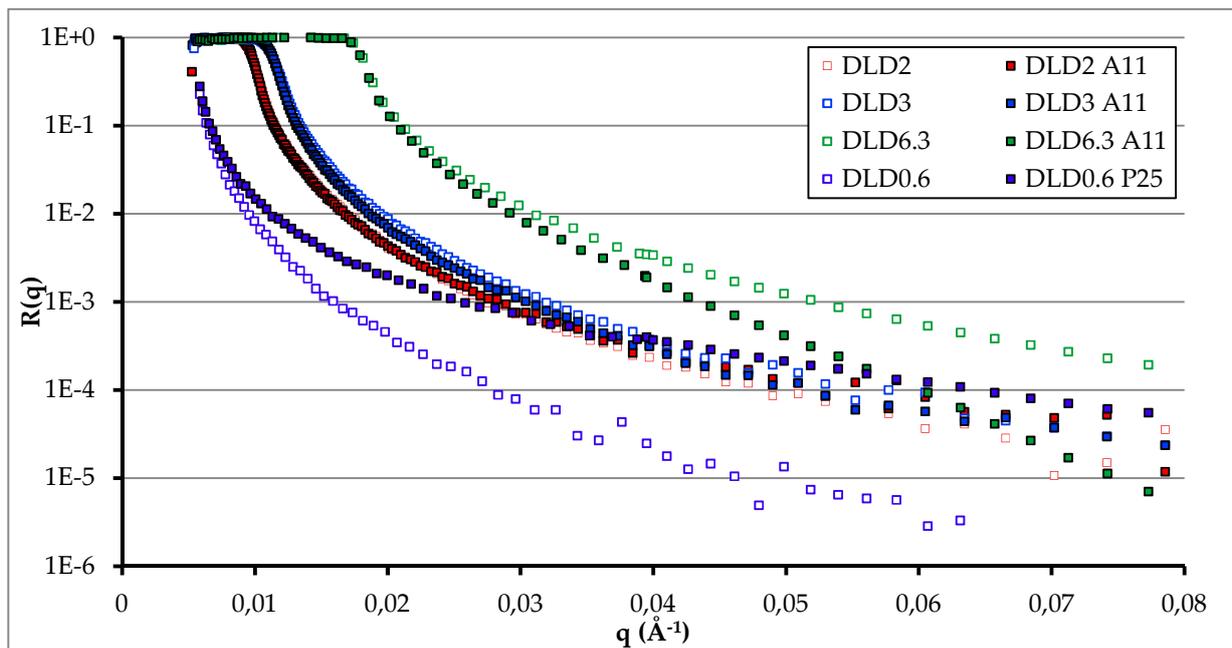


Figure 87 :  $R(q)$  de sous-phases acides contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{AuCl}_4^-$  (marqueurs évidés) de DLD égales à  $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (DLD2, rouge) et  $3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (DLD3, bleu) mesurées sur HERMES et de DLD égales à  $0.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (DLD0.6, violet) et  $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (DLD6.3, vert) mesurées sur FIGARO.  $R(q)$  d'une monocouche de  $\text{PS}_{30}^d - \text{PDMAEMA}_{100}$  déposée sur ces sous-phases (marqueurs pleins) aux points de mesures A11 (DLD 2, 3 et 6.3) et P25 (DLD0.6).

Pour cela nous avons mesuré les réflectivités de sous-phases acides contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{AuCl}_4^-$  et de DLD égale à  $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et  $3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Si la seconde couche a bien une DLD de  $1.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  alors elle ne présentera aucun contraste avec la sous-phase de DLD égale à  $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et un contraste réduit avec celle de de DLD égale à  $3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . L'oscillation due à cette couche observée nettement sur le réflectomètre FIGARO devrait donc être respectivement absente et atténuée. La Figure 87 compare les graphes de réflectivité de sous-phases acides contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{AuCl}_4^-$  de DLD égales à  $2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (DLD2) et  $3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (DLD3) mesurées sur HERMES et de DLD égales à  $0.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $\text{H}_2\text{OD}_2\text{O}$ ) et  $6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) mesurées sur FIGARO et les graphes de réflectivité de monocouches de  $\text{PS}_{30}^d - \text{PDMAEMA}_{100}$  déposés sur ces

sous-phases mesurées à une aire moléculaire de  $11 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  ( $A_{11}$  pour les deux sous-phases mesurées sur HERMES, et  $A_{c500} = A_{11}$  sur  $D_2O$  et P25 d'aire moléculaire proche de  $11 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  sur  $H_2OD_2O$  sur FIGARO). On observe bien que l'oscillation de la seconde couche observée sur FIGARO est atténuée sur DLD3 et absente sur DLD2. A partir de  $q = 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  la courbe de réflectivité sur DLD2 est au-dessus de la réflectivité de la sous-phase du fait de la présence de la couche *PS* dont la *DLD* a été ajustée à environ  $3.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  à cette aire moléculaire et présente donc un contraste avec la sous-phase. Ce rebond du signal de réflectivité n'est pas visible sur la sous-phase DLD3 puisque le contraste avec la sous-phase est bien plus faible. La structure de la monocouche avec une couche *PS* classique et une couche  $x\text{DMAEMA}/\text{HAuCl}_4$  est donc confirmée par cette expérience avec environ un groupement  $\text{AuCl}_4^-$  pour 2 à 3 groupes *DMAEMA*.

### 5. Bilan du comportement des monocouches de **PS – PDMAEMA** sur sous-phase acide en présence d'ions $\text{AuCl}_4^-$

La présence d' $\text{AuCl}_4^-$  dans la sous-phase acide modifie drastiquement le comportement des chaînes *PDMAEMA* de la monocouche de *PS – PDMAEMA* déposée à la surface. Ces chaînes s'agglomèrent à l'interface et forment une couche de 2 à 4 nm d'épaisseur. Cette couche contient 50% d'eau à une aire moléculaire de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et à mesure que l'on comprime la monocouche cette proportion d'eau diminue jusqu'à former une couche sèche à partir d'une aire moléculaire de  $15 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ .

Il existe deux façons d'expliquer cette évolution de la monocouche, la première serait de considérer que les chaînes *PDMAEMA* se comportent de façon similaire à leur comportement sur sous-phase basique. Les chaînes forment une phase pancake contenant 50% d'eau à  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  et cette eau est progressivement expulsée des pancakes avec la compression jusqu'à la formation de la couche sèche. La seconde serait de considérer que les chaînes *PDMAEMA* forment des blocs agglomérés et secs dès l'aire moléculaire de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ . A mesure que l'on comprime la monocouche, ces agglomérats coalescent et la proportion d'eau dans la couche diminue. Ces agglomérats flottent à l'interface et n'interagissent que lorsque l'aire moléculaire est proche de l'aire occupé par l'agglomérat de chaînes *PDMAEMA* sous la surface.

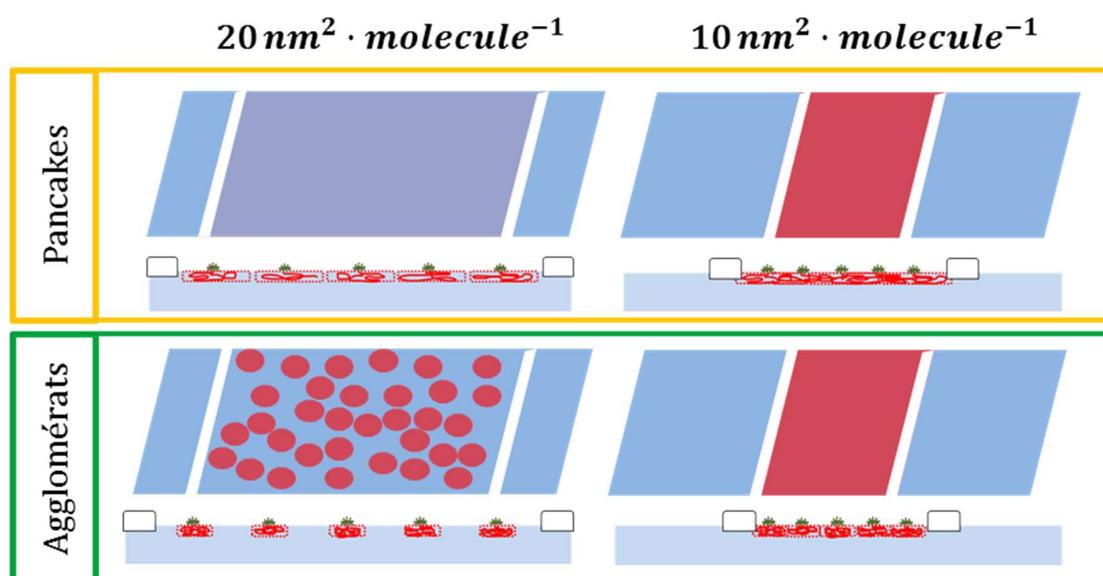


Figure 88 : Représentation schématique de l'occupation de la surface (en rouge) et une coupe de la conformation des chaînes PS (en vert) et PDMAEMA (en rouge) pour une couche PDMAEMA en conformation pancake expulsant l'eau avec la compression (cadre jaune) et une couche PDMAEMA constituées d'agglomérats coalescant avec la compression.

Ni la réflectivité de neutrons, ni la microscopie à angle de Brewster du fait des tailles d'objets observables trop grandes ne permettent de trancher définitivement entre ces deux modèles. Cependant un faisceau concordant d'indices permet d'affirmer que l'hypothèse d'une agglomération des chaînes PDMAEMA en bloc secs quelle que soit l'aire moléculaire est probablement une bonne description de la monocouche.

Tout d'abord l'allure de l'isotherme de compression est bien différente des isothermes sur sous-phase basique caractéristiques d'une conformation pancake des chaînes PDMAEMA. La pression de surface augmente brusquement à partir de  $20 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  pour la monocouche sur sous-phase contenant de l'or contre  $60 \text{ nm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$  pour la monocouche sur sous-phase basique. L'isotherme est de plus non reproductible d'une monocouche à l'autre et assez erratique avec de brèves chutes de la pression de surface au cours de la compression. Ce comportement est compatible avec un phénomène de coalescence d'îlots de copolymères indépendants avec une pression de surface qui augmente brusquement lorsque l'on atteint l'aire moléculaire de l'agglomérat de la chaîne PDMAEMA.

Le second argument en faveur de la formation d'agglomérats secs est la force des interactions entre les ions  $\text{AuCl}_4^-$  et les monomères DMAEMA chargés. En effet, étant donné que le volume total des sous-phases utilisées lors des mesures d'isotherme  $\Pi$ -A est de 400 à 600 mL et que la concentration en ions  $\text{AuCl}_4^-$  est de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , il y a de  $4 \text{ à } 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$  de complexes d'or dans la solution. Un dépôt de 75  $\mu\text{L}$  d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en copolymère représente

une quantité de matière de  $7.5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$  de monomères *DMAEMA* dans l'ensemble des chaînes. Donc un complexe d'or sur 100 présent en solution se retrouve dans la monocouche, c'est-à-dire dans les 5 premiers nanomètres de la sous-phase. La cuve ayant une profondeur de 7 mm, si les complexes d'or étaient répartis de façon homogène, seul un complexe d'or sur  $10^6$  se retrouverait dans les 5 premiers nanomètres. La concentration d'ions  $\text{AuCl}_4^-$  est donc  $10^4$  fois plus grande que ce que l'on aurait en absence de monocouche et d'effets de surface.

Une chaîne polymère passe en conformation pancake lorsque l'affinité de celle-ci avec l'interface est du même ordre que son affinité avec la sous-phase. La modification de force ionique engendrée par l'ajout de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'ions  $\text{AuCl}_4^-$  ne peut expliquer une telle modification d'affinité au regard de l'effet très faible de l'ajout de  $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  de *KCL* observé précédemment. L'effet très fort observé correspond plus à la formation d'une nouvelle phase sèche due à des interactions fortes et spécifiques à l'interaction entre les ions  $\text{AuCl}_4^-$  et les monomères *DMAEMA* qu'à une modification progressive de l'affinité de la chaîne *PDMAEMA* avec la sous-phase conduisant à un repliement progressif des chaînes vers la surface.

Enfin la formation de stries et le comportement cassant de la monocouche observée *de visu* et par microscopie à l'angle de Brewster sont difficilement explicable par une couche pancake homogène. Ils peuvent cependant être expliqués dans le cas d'agglomérats secs par une inhomogénéité de la coalescence des îlots due à l'action des barrières, comme présenté en Figure 89.

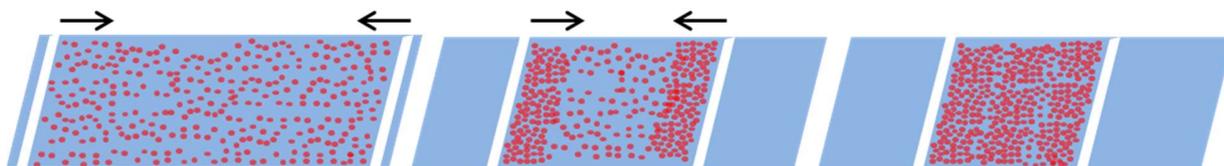


Figure 89 : Agglomération des îlots de copolymères (en rouge) avec la compression de la monocouche. La surface est densément occupée à l'avant des barrières et moins dense au centre de la cuve.

Pour qu'un tel processus se produise il faut que les îlots en question soient peu mobiles afin que l'inhomogénéité ne soit pas compensée par leur mouvement à l'interface. Ces îlots de copolymères sont donc *a priori* une agrégation de plusieurs copolymères, la formation d'une couche dense et sèche sur toute la surface à la fin de la compression supporte le fait que l'agrégation des copolymères est favorable. Les îlots de copolymères sont formés dès le début de la compression et pourraient être dus au dépôt (concentration plus importante, vaguelettes lors du dépôt, etc) ou alors être le résultat d'une agglomération favorable thermodynamiquement mais incomplète car limitée cinétiquement par la mobilité réduite des gros agrégats.

Ainsi la compression de la monocouche de  $\text{PS}_{30}^d - \text{PDMAEMA}_{100}$  sur sous-phase acide contenant des ions  $\text{AuCl}_4^-$  se divise en deux phases. Tout d'abord, jusqu'à  $15 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ,

une densification de la couverture de la surface par les agglomérats de chaînes *PDMAEMA* chargées en ions  $AuCl_4^-$  avec la compression jusqu'à une coalescence quasi-complète des agglomérats en une phase ne contenant que 2% d'eau. L'interface entre cette couche est rugueuse avec une rugosité de 0.5 à 1 *nm* relativement importante au regard de l'épaisseur de 2 à 4 *nm* ce qui indique que l'interface est irrégulière. Cette rugosité peut être due à la dispersité de la taille des chaînes *PDMAEMA* ou à une dispersité des tailles et épaisseurs des îlots de copolymères au début de la compression.

La seconde phase de la compression se traduit par un épaissement de la couche et l'apparition de rides à l'avant des barrières. L'épaississement est rapide de  $15 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à  $10 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  puis est de moins en moins rapide jusqu'à la fin de la compression. Ceci peut s'expliquer par une viscoélasticité et une plasticité de la couche de polymère. Sous la contrainte les chaînes migrent vers le volume pour occuper moins d'espace à l'interface. Cependant cette migration des chaînes est lente vis-à-vis de la réduction de l'aire entre les barrières et est d'autant plus lente que la couche est épaisse puisque la migration des chaînes à l'interface vers le bas de la couche est d'autant plus stériquement défavorable du fait de la zone dense en chaînes à traverser. Lorsque la réduction de l'aire imposée par les barrières ne peut être compensée assez vite par la migration des chaînes, la couche rigide casse à proximité des barrières où les contraintes imposées sont les plus grandes ce qui se traduit par l'apparition de rides à l'interface.



**Chapitre 4 : Formation de nanoparticules  
d'or dans une monocouche de *PS* –  
*PDMAEMA* par radiolyse de surface**

## Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de *PS – PDMAEMA* par radiolyse de surface

I. Introduction.....	158
II. La radiolyse de surface.....	158
1. <i>Onde évanescente</i> .....	159
2. <i>Mesures effectuées sur la ligne SIRIUS</i> .....	160
2.1. Fluorescence X.....	160
2.2. Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD).....	161
3. <i>Transfert et microscopie à force atomique</i> .....	163
3.1. Transfert des films irradiés .....	163
3.2. Principe de la microscopie à force atomique (AFM).....	163
III. Radiolyse de surface de monocouches <i>PS – PDMAEMA</i> en présence d'ions <i>AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup></i> – .....	165
1. <i>L'expérience SIRIUS</i> .....	165
2. <i>Radiolyse de la monocouche de PS30d – PDMAEMA100</i> .....	166
2.1. Fluorescence : .....	166
2.2. Diffraction à grand angle de rayons X d'incidence rasante (GIXD) :.....	168
2.3. Microscopie à Force Atomique (AFM) : .....	171
2.4. Discussion.....	174
3. <i>Reproductibilité des radiolyses de surface des monocouches de PS – PDMAEMA</i> .....	175
4. <i>Bilan des monocouches PS – PDMAEMA sur sous-phase acide contenant des ions AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup></i> – .....	181
5. <i>Effet de l'acide fort utilisé</i> .....	182
IV. Conclusion .....	184

## I. Introduction

Nous avons décrit dans le chapitre précédent l'organisation de la monocouche de PS – PDMAEMA à l'interface entre l'air et une sous-phase aqueuse de  $pH = 2$  et contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$ . Nous avons mis en évidence que le comportement des blocs PS au-dessus de la surface demeurerait inchangé vis-à-vis d'une sous-phase sans ions or et que les chaînes PDMAEMA en  $pH$  acide ont une grande affinité avec les ions  $\text{AuCl}_4^-$ . Cette forte affinité se traduit par un effondrement des chaînes PDMAEMA sur l'interface formant une phase sèche et chargée en ions or. Un schéma récapitulatif de la structure formée se trouve en Figure 90.



Figure 90 : Représentation schématique d'une monocouche de PS – PDMAEMA sur une sous-phase acide contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$ . Les chaînes PS sont représentées en vert, les chaînes PDMAEMA en rouge et la couleur zone représente des régions densément chargées en ions or.

Dans cette partie nous aborderons les expériences de radiolyse de surface effectuées à SOLEIL sur la ligne SIRIUS dont le but est de réduire les ions or présents dans la monocouche pour former des nanoparticules d'or. Nous présenterons tout d'abord la technique de radiolyse de surface mise au point par notre équipe puis nous présenterons les résultats de ces expériences sur nos monocouches de PS – PDMAEMA.

## II. La radiolyse de surface

Le principe de la radiolyse de surface est d'irradier en incidence rasante (quelques  $mrad$ ) une sous-phase aqueuse contenant des ions métalliques avec des rayons X. En se plaçant à un angle d'incidence inférieur à l'angle critique de réflexion totale, le faisceau incident est réfléchi et ne pénètre pas dans la sous-phase en profondeur. Les conditions de continuité imposent cependant la propagation dans la direction parallèle à l'interface d'une onde évanescente, décroissante exponentiellement sur quelques nanomètres perpendiculairement à l'interface, que nous utilisons pour provoquer la radiolyse de l'eau à proximité de la surface.

La radiolyse de surface a été utilisée pour la première fois en 2004 avec la formation de plaques d'argent de dimensions horizontales micrométriques d'épaisseur nanométrique[35]. En plus de la localisation spatiale contrôlée de la radiolyse de l'eau, l'un des principaux avantages de cette technique est que le faisceau utilisé pour irradier la solution permet également de caractériser les structures formées au cours de la radiolyse[36]. Nous avons ainsi mesuré la fluorescence de

surface et la diffraction des rayons X en incidence rasante (GIXD) en fonction du temps d'irradiation.

### 1. Onde évanescente

Dans la gamme des rayons X, l'indice de réfraction d'un milieu peut s'exprimer suivant l'équation (60) avec  $\delta$  une composante réelle caractérisant la diffusion et  $\beta$  une composante imaginaire caractérisant l'absorption.

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (60)$$

Avec :

$$\delta = \frac{\lambda^2 r_e \rho_e}{2\pi} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{\mu \lambda}{4\pi} \quad (61)$$

$\lambda$  est ici la longueur d'onde des rayons X,  $r_e \rho_e$  la densité de longueur de diffusion composée de  $r_e$  le rayon classique de l'électron ( $r_e = 2.818 \cdot 10^{-15} m$ ) et  $\rho_e$  la densité électronique du milieu considéré.  $\mu$  est le coefficient d'absorption linéaire du milieu. Dans le cas de rayons X à 8 keV dans l'eau on a  $\delta = 3.63 \cdot 10^{-6}$  et  $\beta = 1.23 \cdot 10^{-8}$ .

L'indice de l'air étant plus grand que celui de la sous-phase il existe un angle limite en dessous duquel il y a réflexion totale du faisceau incident. Cet angle critique, noté  $\alpha_c$ , vérifie l'équation (62).

$$\cos(\alpha_c) = \frac{n_{milieu}}{n_{air}} \quad (62)$$

Les composantes  $\delta$  et  $\beta$  étant très faibles, l'angle critique mesuré par rapport à l'interface l'est également. Il est par exemple de  $\alpha_c = 2.77 mrad$  pour une énergie de 8 keV [123]. Pour les angles d'incidences  $\alpha$  plus faibles qu' $\alpha_c$ , une onde évanescente d'amplitude exponentiellement décroissante dans la direction perpendiculaire à l'interface se forme. On peut exprimer la profondeur de pénétration, définie comme la profondeur où l'amplitude de l'onde est divisée par  $e$ , suivant l'équation (63).[124]

$$\xi(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi \sqrt{n_{air}^2 \cdot \sin^2 \alpha - n^2}} \quad (63)$$

En Figure 91, on a représenté la profondeur de pénétration en fonction de l'angle d'incidence et de l'énergie pour deux énergies : 8 keV et 13 keV. Dans le cas d'une énergie de 8 keV et d'un angle d'incidence de 2 mrad, ce qui constitue notre configuration de référence, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente est de 6.8 nm.

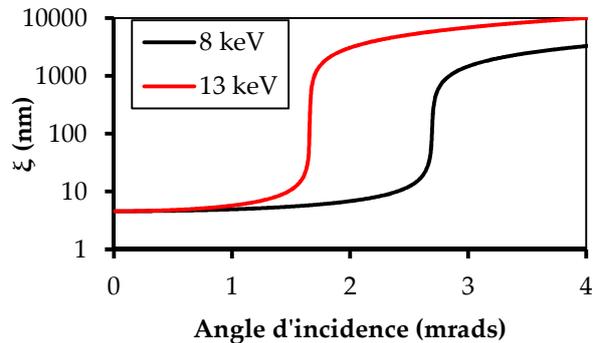


Figure 91 : Profondeur de pénétration des rayons X dans l'eau en fonction de l'angle d'incidence et de l'énergie.

La radiolyse de l'eau ainsi que les mesures de fluorescence et de GIXD ne concerneront que le volume éclairé par l'onde évanescente. À la profondeur de pénétration, l'amplitude de l'onde évanescente n'est plus que de 37% de l'amplitude à l'interface (14% de l'intensité), et de seulement 5% l'amplitude à l'interface (0.25% de l'intensité) à trois fois la profondeur de pénétration. De ce fait, le signal de fluorescence et de GIXD, qui dépend de l'intensité, est pondéré à 86% par le signal de la surface à la profondeur de pénétration, à 14% par le signal entre une et trois fois la profondeur de pénétration et à 0.25% par le signal au-delà de trois fois la profondeur de pénétration.

## 2. Mesures effectuées sur la ligne SIRIUS

Nous avons utilisé deux techniques principales pour suivre les structures formées lors des expériences de radiolyse de surface : la fluorescence et la GIXD.

### 2.1. Fluorescence X

La fluorescence est une technique de caractérisation chimique. Elle permet de détecter et quantifier la quantité d'atomes présents en solution. Son principe est d'exciter les électrons des atomes présents dans la zone sondée. La désexcitation de ces électrons vers les niveaux fondamentaux produit un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergie entre l'électron dans son niveau fondamental et son énergie dans le niveau excité. Ces différences d'énergies sont spécifiques à chaque atome et tabulées[125] ainsi que la probabilité de cette transition. Bien

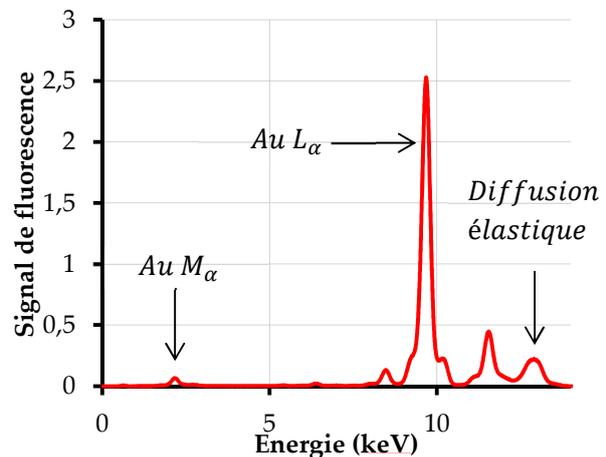


Figure 92 : Spectre de fluorescence de surface d'une monocouche de *PS - PDMAEMA* sur une sous-phase acide chargée en or, l'énergie des photons incidents est de 13 keV.

## 161 Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de *PS-PDMAEMA* par radiolyse de surface

qu'il soit possible en solution de quantifier de façon absolue la concentration en chaque atome, en surface nous nous contenterons d'une quantification relative des éléments proches de la surface et notamment de l'or sous toutes ses formes.

En Figure 92 est présenté un spectre de fluorescence mesuré pendant l'une de nos expériences avec une monocouche de *PS-PDMAEMA* sur une sous-phase acide contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{AuCl}_4^-$ . L'énergie des photons incidents est de 13 keV, les photons diffusés élastiquement par l'atmosphère de la cuve, les fenêtres et l'interface produisent un pic sur le spectre de fluorescence à l'énergie d'incidence. Ce pic élastique est perturbé par la diffusion Compton que l'on décrit phénoménologiquement par deux pics. Dans le cas d'une diffusion inélastique l'énergie des photons mesurés dépend de l'élément. Deux transitions de l'or peuvent être observées pour des photons de 13 keV : la  $L_\alpha$  (à 9.7 keV) et la  $M_\alpha$  (à 2.22 keV) ainsi qu'une transition du chlore : sa  $K_\alpha$  (à 2.31 keV).

### 2.2. Diffraction de rayons X en incidence rasante (GIXD)

Nous avons présenté la diffraction dans le cas général dans le chapitre 2 de cette thèse. Lors d'une expérience de diffraction en incidence rasante, seules les structures situées dans la couche interface sondée par l'onde évanescente, c'est-à-dire proche de l'interface, seront sondées. Pour des objets tridimensionnels et sans orientation préférentielle, tels que des cristaux d'or sous forme de nanoparticules, rien ne change comparativement à une mesure classique. La présence de cristaux proche de l'interface se schématisera par la présence d'un anneau de diffraction à  $q$  constant (en vert sur la Figure 94)

Cependant dans le cas de structures parallèles à ou orientées par la surface on peut observer de nouvelles figures de diffraction spécifiques. Si l'on observe la Figure 93, on remarque

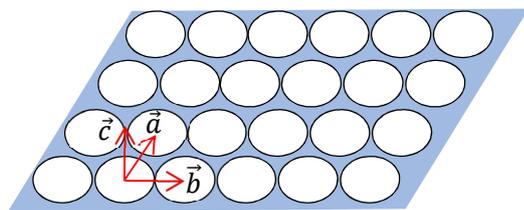


Figure 93 : Représentation schématique d'un réseau bidimensionnel à l'interface air-eau.

que deux des trois vecteurs de maille ( $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ ) sont dans le plan de l'interface et le dernier ( $\vec{c}$ ) est perpendiculaire à ce plan. Par construction du réseau réciproque on retrouvera  $\vec{a}^*$  et  $\vec{b}^*$  dans le même plan et  $\vec{c}^*$  orthogonal à ceux-ci. De ce fait on décompose usuellement le vecteur  $\vec{q}$  en sa composante dans le plan  $\vec{q}_{xy} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$  et hors du plan  $\vec{q}_z = l\vec{c}^*$ .

On rappelle que dans le cas d'un cristal tridimensionnel, on peut écrire :

$$|S(\vec{q})|^2 = \frac{\sin^2(U\vec{q} \cdot \vec{a})}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{a})} \cdot \frac{\sin^2(V\vec{q} \cdot \vec{b})}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{b})} \cdot \frac{\sin^2(W\vec{q} \cdot \vec{c})}{\sin^2(\vec{q} \cdot \vec{c})} \quad (64)$$

où  $S(\vec{q})$  est le facteur de structure et  $U, V$  et  $W$  sont le nombre de répétitions d'objets diffusants dans les directions  $\vec{a}, \vec{b}$  et  $\vec{c}$ .

Dans le cas d'un cristal bidimensionnel, on n'a aucune répétition du réseau dans la direction de  $\vec{c}$  donc  $W = 1$ . De ce fait la valeur de  $\vec{q} \cdot \vec{c} = \vec{q}_z$  ne change rien à l'intensité diffusée mesurée, on observe donc des tiges de diffraction à  $\vec{q}_{xy}$  constant (représentée en jaune sur la Figure 94). Prenons maintenant le cas d'un cristal infini orienté par l'interface. Dans ce cas on a les pics d'intensité maximale pour les conditions de Laue, c'est à dire quand  $\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  avec  $h, k, l$  entiers. Cependant, contrairement à des cristaux totalement désorientés, l'orientation du cristal suivant  $\vec{c}$  est fixe. Ainsi les maximums d'intensité sont mesurés pour des  $\vec{q}_z = l\vec{c}^*$  fixes ce qui se traduit par des maximums de diffraction ponctuels (en rouge sur la Figure 94) au lieu d'anneaux. Dans le cas intermédiaire d'un cristal de d'épaisseur non nulle mais plus faible que les dimensions du plan on aura un pic plus large dans la direction  $\vec{q}_z$  (en bleu sur la Figure 94), la largeur de ce pic pourra être reliée à l'épaisseur du cristal par la relation (65) [126-128] :

$$\text{epaisseur} = \frac{2\pi}{\Delta\vec{q}_z} \quad (65)$$

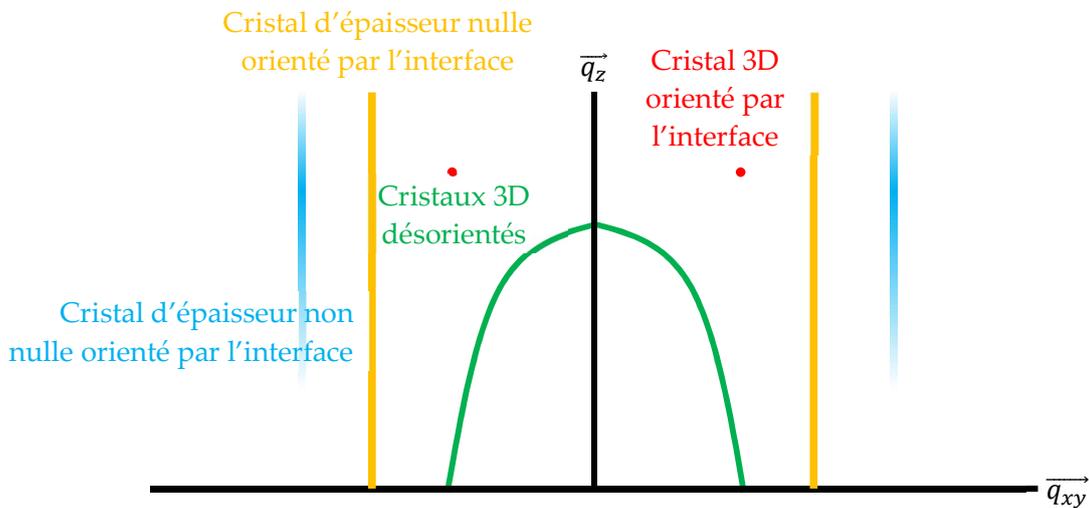


Figure 94 : Représentation schématique du signal obtenu pour un cristal orienté par la surface en diffraction en incidence rasante. En rouge les pics de diffraction d'un monocristal 3D, en vert les anneaux de diffraction d'une poudre de cristaux 3D désorientés, en jaune les tiges de diffraction d'un cristal d'épaisseur nulle orienté par l'interface et en bleu un cristal d'épaisseur faible orienté par l'interface.

### 3. Transfert et microscopie à force atomique

Après les expériences de radiolyse de surface les structures formées en surface ont été transférées sur un wafer de silicium pour être analysées par microscopie à force atomique (AFM).

#### 3.1. Transfert des films irradiés

Pour transférer le film irradié, un wafer de silicium est placé avant le dépôt du copolymère au fond de la cuve et sous l’empreinte du faisceau. Après l’irradiation la sous-phase est aspirée lentement au-delà de la barrière de la cuve afin de perturber le moins possible la couche irradiée. Lorsque la couche irradiée se dépose sur le wafer le film est laissé à sécher. Une fois le wafer sec, il est récupéré et analysé par AFM.

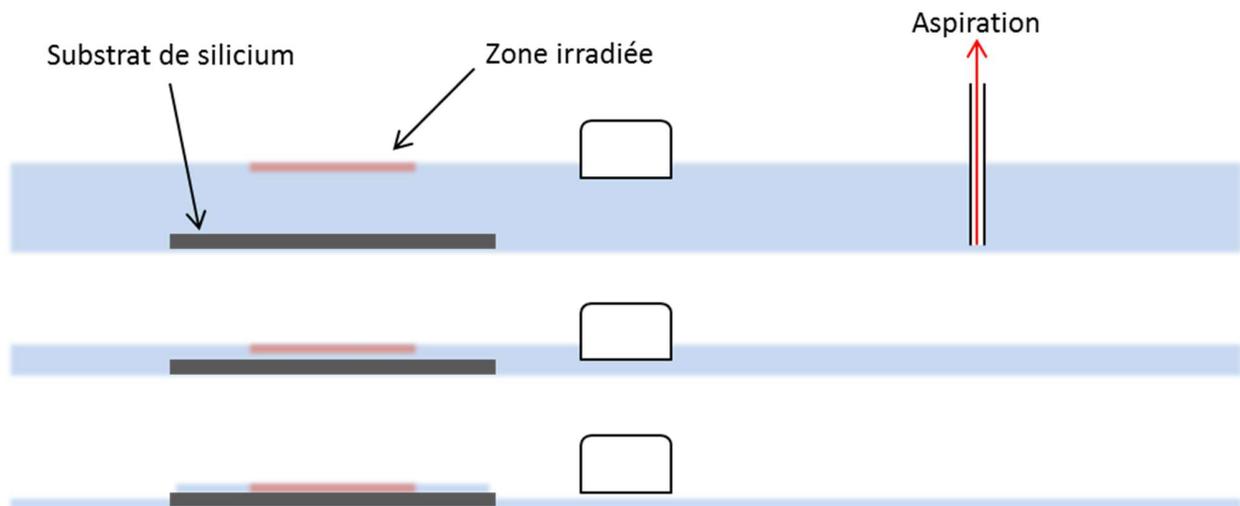


Figure 95 : Transfert des films irradiés, la sous-phase est aspirée au-delà de la barrière (schéma du haut) jusqu'à ce que la zone irradiée soit séparée du reste de la sous-phase (schéma du bas). Il est ensuite laissé à séché puis récupéré.

#### 3.2. Principe de la microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) [129, 130] est une technique de microscopie en champ proche permettant l'étude de surface de quelques  $\mu\text{m}^2$  avec une résolution latérale de quelques nanomètre et une résolution verticale inférieure au nanomètre

Un microscope à force atomique consiste en une pointe fine (rayon de courbure de quelques  $\text{nm}$ ) fixée à un levier balayant l'échantillon à quelques nanomètres de la surface. À cette distance les forces de Van der Waals prédominent et la pointe est déviée en fonction de celles-ci.

Cette déviation est mesurée au moyen de photodiodes mesurant la position d'un faisceau laser réfléchi sur levier.

Il existe plusieurs modes de fonctionnement des AFM mais nous n'utilisons dans notre cas que le mode de contact intermittent (tapping). Dans ce mode le levier est excité mécaniquement à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Une boucle de rétroaction, dans notre cas sur l'amplitude [131], permet ensuite de mesurer les forces de Van der Waals. Une amplitude de consigne  $A_m$  est fixée à l'oscillation du levier et maintenue en déplaçant l'échantillon ou le levier au moyen de céramiques piézoélectriques. La modification de la hauteur de l'échantillon au cours du balayage de la pointe donne accès à la topologie de l'échantillon et le déphasage enregistré grâce à un détecteur synchrone traduit la réponse élastique de la surface de l'échantillon à la pointe.

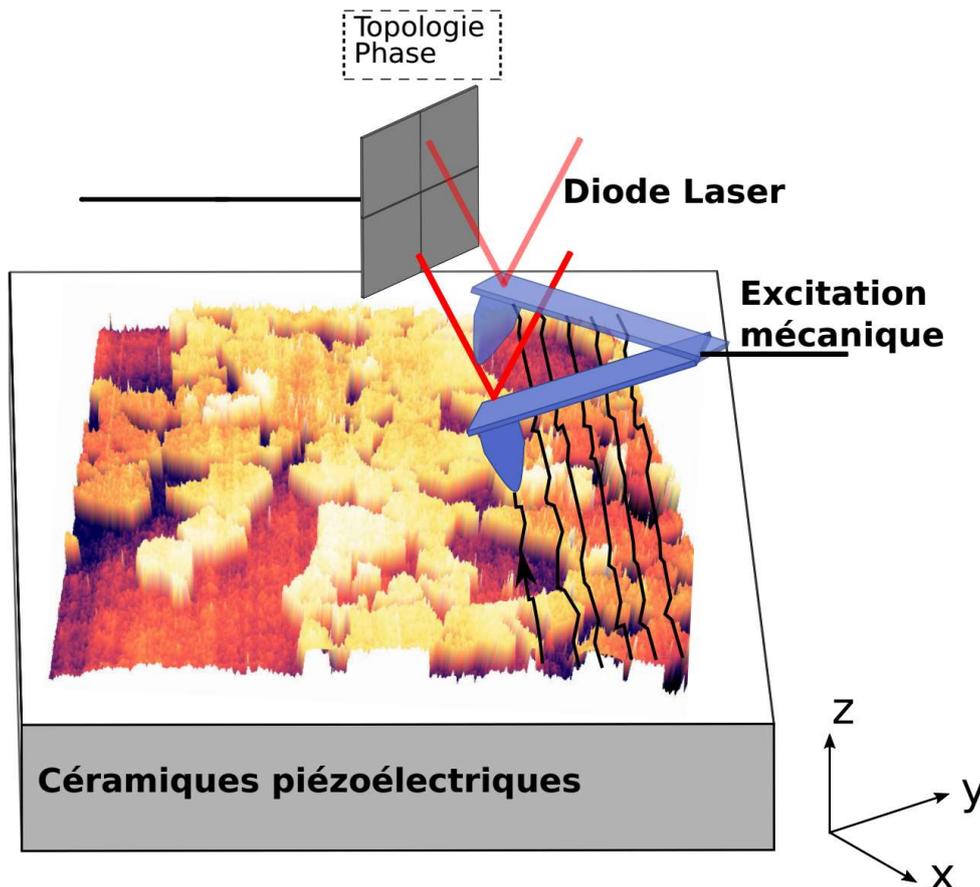


Figure 96 : Représentation schématique du fonctionnement d'un AFM en mode de contact intermittent. L'amplitude de l'excitation mécanique du levier est maintenue au moyen des céramiques piézoélectriques. L'image est tirée de la thèse de Nathalie Bonatout[123].

Les mesures d'AFM ont été réalisées sur un AFM Dimension 3100 de la marque Veeco. Les pointes ont une fréquence de résonance de 300 kHz et sont de la marque Bruker.

### III. Radiolyse de surface de monocouches *PS – PDMAEMA* en présence d'ions $AuCl_4^-$

#### 1. L'expérience SIRIUS

L'ensemble des expériences de radiolyse de surface ont été effectuées sur la ligne SIRIUS [132] à SOLEIL. Une photographie du matériel utilisé lors de l'expérience est présentée en Figure 97.

Les détecteurs 1D et 2D ont été utilisés pour mesurer le signal GIXD et peuvent être déplacés latéralement modifiant de ce fait la gamme de  $q_{xy}$  sondée ou verticalement modifiant la gamme de  $q_z$  sondée. Le détecteur 2D permet de mesurer en une seule image le spectre de diffraction, l'inconvénient étant qu'en incidence rasante la résolution sur  $q$  est moyenne du fait d'une empreinte du faisceau importante vis-à-vis de la distance échantillon détecteur. Cependant cette configuration a une bonne résolution temporelle ce qui est très utile pour étudier la cinétique de la radiolyse. Afin d'obtenir une meilleure résolution  $\Delta q_{xy}$  il est possible d'utiliser un dispositif de fentes de Soller [133], au prix d'une résolution temporelle moindre puisqu'il faut déplacer le détecteur pour balayer l'axe  $q_{xy}$ . La résolution sur  $\Delta q_{xy}$  est alors de  $0.02 \text{ nm}^{-1}$ . Le détecteur 2D utilisé est un détecteur pixel produit par Dectric Ltd.

Le détecteur de fluorescence est placé au-dessus de la cuve de Langmuir et reste immobile durant l'expérience.

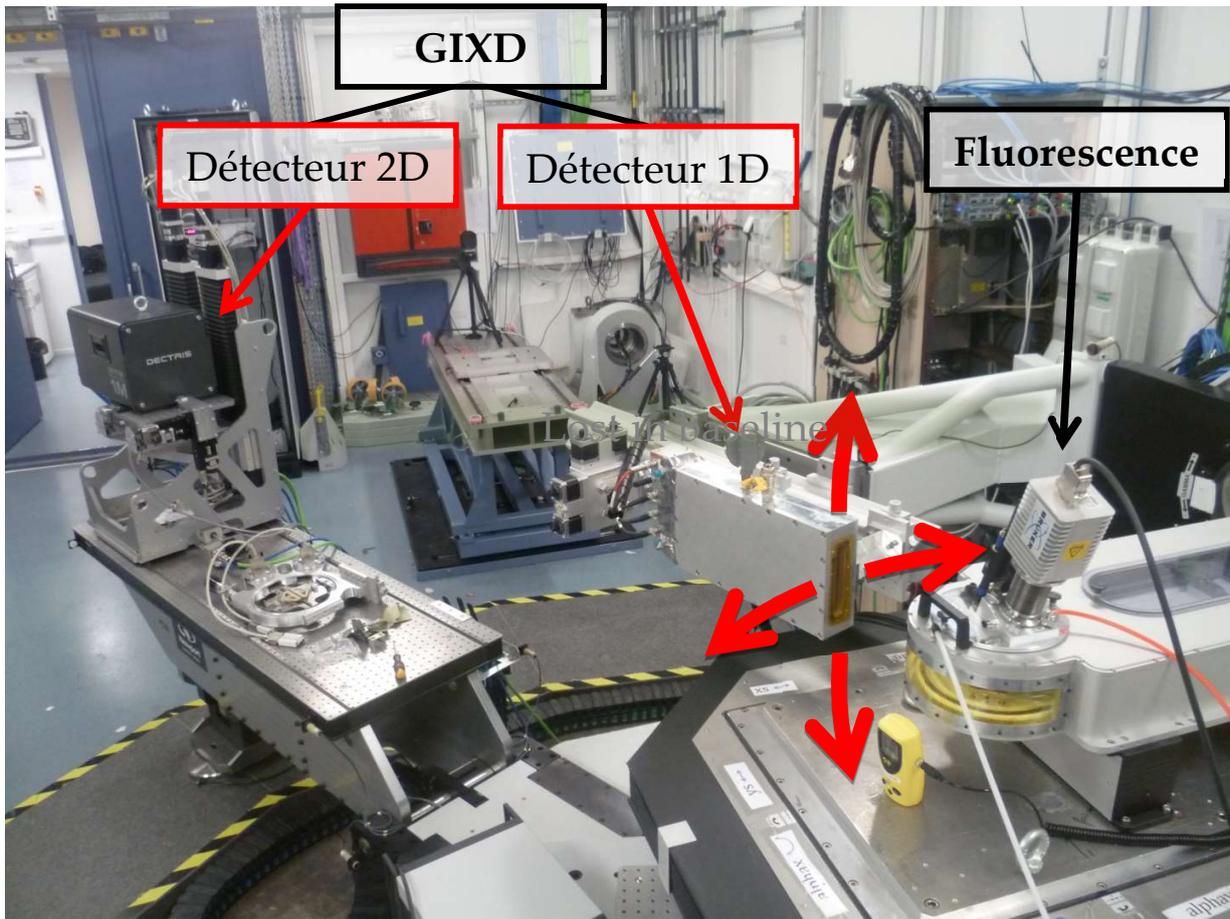


Figure 97 : Ligne de lumière SIRIUS à SOLEIL avec le détecteur de fluorescence et les détecteurs 1D et 2D utilisés pour la diffraction à grand angle de rayons X d'incidence rasante (GIXD).

## 2. Radiolyse de la monocouche de $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$

Dans cette sous-partie nous présentons les mesures effectuées au cours d'une radiolyse de surface type d'une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  fixé par  $HNO_3$  à  $T = 18^\circ C$ . Le dépôt du copolymère a été effectué à  $26 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à partir d'une solution à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  du copolymère dans le chloroforme. L'irradiation est effectuée sans compression de la monocouche. L'angle d'incidence du faisceau X est  $1.65 \text{ mrad}$  et l'énergie des photons est de  $13 \text{ keV}$ .

### 2.1. Fluorescence :

Les pics de fluorescence  $K_\alpha$  du chlore et  $L_\alpha$  de l'or ont été ajusté par des gaussiennes tout au long de l'irradiation (Figure 98). L'intensité de ces gaussiennes est ensuite normalisée par l'intensité du pic élastique (sans les pics Compton). L'intensité normalisée est proportionnelle à la

## 167 Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de *PS-PDMAEMA* par radiolyse de surface

concentration en chlore et en or dans le volume irradié proche de l'interface air-eau. Les interruptions dans la courbe correspondent à des mesures de réajustement de la position verticale du faisceau. Ces mesures sont nécessaires dans le cas d'irradiations longues où il peut y avoir de l'évaporation.

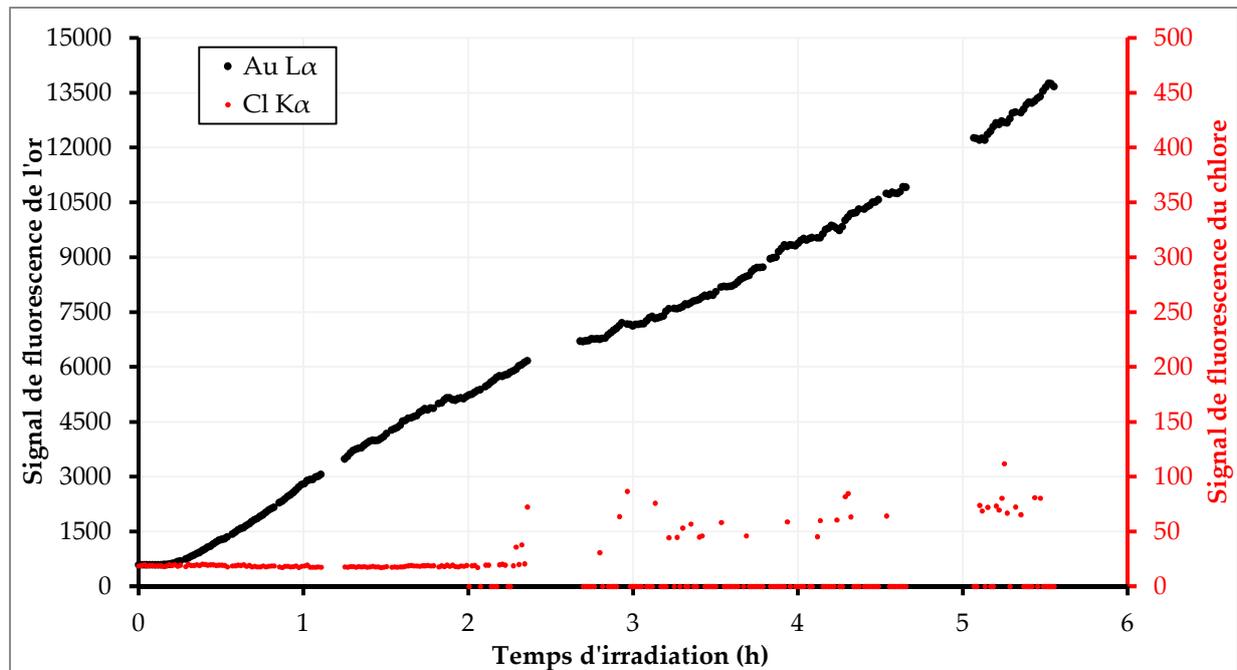


Figure 98 : Intensité du signal de fluorescence de Au L $\alpha$  (9.70 keV) et Cl K $\alpha$  (2.31 keV) en fonction du temps d'irradiation.

L'intensité de fluorescence de l'or (Figure 98) reste constante pendant les 12 premières minutes puis on observe une augmentation continue de l'intensité du pic de fluorescence de l'or au cours des 5 heures suivantes. L'intensité finale est 22 fois plus importante que l'intensité initiale ce qui traduit une augmentation importante de la quantité d'or présente dans les premiers nanomètres (à 13 keV et 1.4 mrad d'incidence, la profondeur de pénétration de l'onde évanescente est de 8.4 nm). En revanche l'intensité du pic de fluorescence du chlore reste constante au cours de l'irradiation ; après deux heures d'irradiation le pic de fluorescence du chlore est masqué par le pic de fluorescence M $\alpha$  (2.22 keV) de l'or dont l'intensité augmente au cours de l'irradiation, ce qui explique le comportement erratique des ajustements de l'intensité pic de fluorescence du chlore.

L'augmentation continue de l'intensité du pic de fluorescence de l'or sans augmentation de celle du chlore démontre que l'augmentation de la concentration en or à l'interface n'est pas une augmentation de la concentration en ions  $AuCl_4^-$ . La concentration en chlore restant constante au cours de l'irradiation, celle en  $AuCl_4^-$  le reste probablement aussi. L'augmentation de concentration en or est probablement due à la réduction des atomes d'or présents à l'interface, ces atomes d'or réduits sont remplacés par de nouveaux ions  $AuCl_4^-$  provenant de la sous-phase tout au long de l'irradiation.

**2.2. Diffraction à grand angle de rayons X d'incidence rasante (GIXD) :**

Après 5 heures d'irradiation l'intensité mesurée sur le détecteur (Figure 99) présente trois signaux de diffractions : deux anneaux de diffraction et une tige de diffraction à  $q_{xy} \approx 25 \text{ nm}^{-1}$  dont le maximum est au-delà de  $q_z = 7 \text{ nm}^{-1}$ . La tige de diffraction est plus clairement discernable sur les figures de diffraction en Figure 108.

Les anneaux correspondent à la diffraction d'une poudre de cristaux désorientés et la position de ces anneaux, respectivement  $q = 26.7 \text{ nm}^{-1}$  pour le plus intense et  $q = 30.8 \text{ nm}^{-1}$  pour le moins intense correspond aux pics de diffraction (111) et (200) de l'or. On forme donc bien de l'or cristallin au cours de l'irradiation de la monocouche. Le fait d'obtenir une diffraction de poudre est la démonstration qu'une partie de ces cristaux est désorientée. Ceci est en bon accord avec la formation de nanoparticules d'or sphériques.

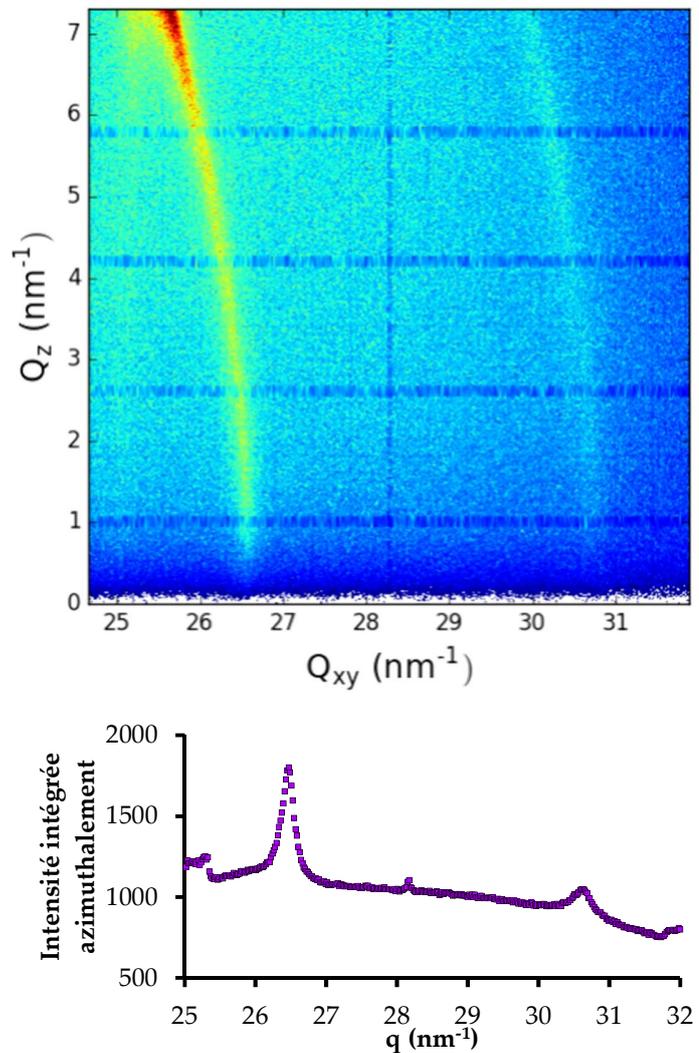


Figure 99 : Intensité mesurée sur le détecteur 2D après 5 heures d'irradiation (figure du haut) et le graphe de l'intensité intégrée azimuthalement correspondante (graphe du bas).

Nous avons déplacé le détecteur pour pouvoir atteindre les valeurs de  $q_z$  plus élevées lors de mesures postérieures et déterminé ainsi que le maximum de la tige coïncide avec son interception avec l'anneau de diffraction (111) de l'or. Cette tige correspond donc à des cristaux d'or qui présentent une orientation bien définie par rapport à l'interface.

Du point de vue de la structure, deux populations de cristallites d'or coexistent à l'interface au cours de l'irradiation : des nanoparticules d'or probablement sphériques et désorientées et d'autres qui sont orientées par l'interface.

L'intensité de ces anneaux de diffraction a été intégrée azimutalement (à  $q$  constant [134]) pour différents temps d'irradiation. Nous pouvons ainsi tracer l'intensité diffusée en fonction de  $q$  (défini en II.2.2) à différents temps d'irradiation en Figure 100. On observe sur ce graphe que l'intensité de chacun des deux pics de diffraction de l'or augmente dès le début de l'irradiation et tout au long de celle-ci. La Figure 101 présente l'évolution de l'intensité du premier pic de diffraction, le (111), et celle de la fluorescence de l'or en fonction du temps d'irradiation. L'augmentation de l'intensité du pic de diffraction (111) est la même que celle du signal de fluorescence de l'or. L'augmentation de la concentration en or à proximité de l'interface est donc principalement due à l'apparition de ces nanoparticules désorientées à l'origine de ces pics de diffraction.

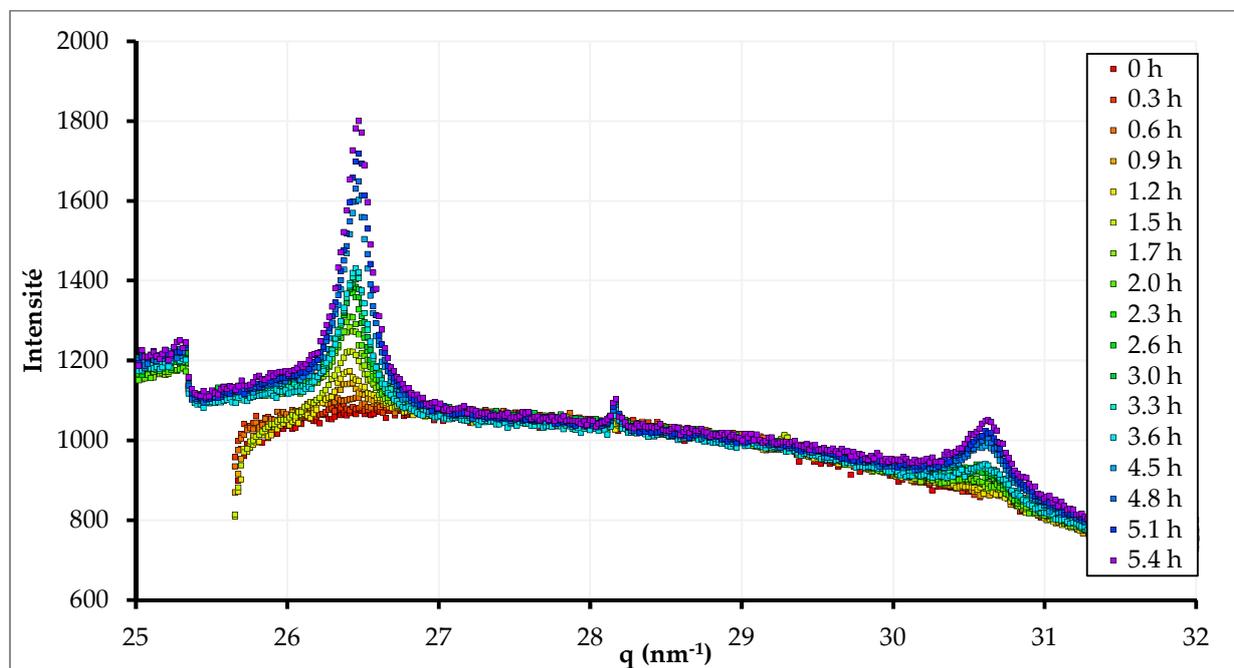


Figure 100 : Intensité diffusée par une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  en fonction de  $q$  ( $nm^{-1}$ ) au cours de l'irradiation par un faisceau X d'énergie 13 keV.

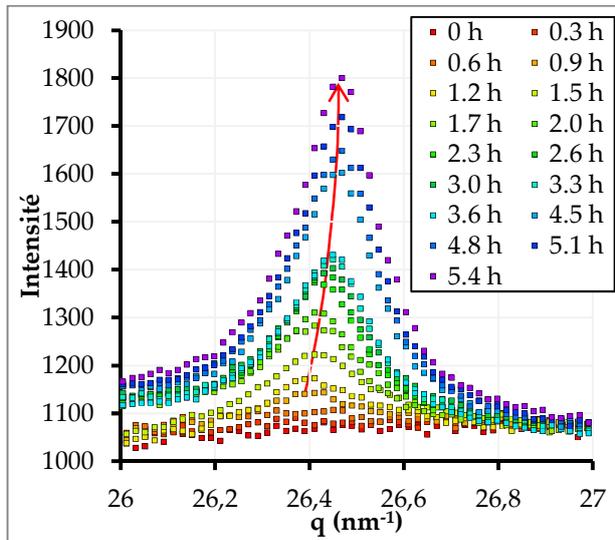


Figure 102 : Agrandissement de la Figure 100 au niveau du premier pic de diffraction.

L'agrandissement de la Figure 100 au niveau du premier pic de diffraction (Figure 102), révèle un déplacement de la position vers les grands angles du pic de diffraction de  $26.4 \text{ nm}^{-1}$  à  $26.5 \text{ nm}^{-1}$  au cours de la radiolyse (flèche rouge sur la Figure 102). Un tel décalage indique une diminution du paramètre cristallin au cours de l'irradiation. Ceci est en accord avec l'augmentation de la taille des nanoparticules; en effet on s'attend à ce que les clusters et petites nanoparticules d'or présentent un pic de diffraction légèrement décalé vers les petits  $q$  du fait de la relaxation des distances entre atomes d'or à la surface du cristal.

La largeur à mi-hauteur de l'anneau de diffraction à la fin de l'irradiation (Figure 102) étant de  $\Delta q_{1/2} = 0.2 \text{ nm}^{-1}$ , on peut estimer l'ordre de grandeur de la taille des nanoparticules à la fin de l'irradiation à  $\frac{2\pi}{\Delta q_{1/2}} \approx 30 \text{ nm}$ . L'utilisation de fentes de Soller est cependant nécessaire pour améliorer cette estimation en réduisant l'erreur sur  $\Delta q_{xy}$ .

On remarque également que le pic de diffraction final est situé à  $26.5 \text{ nm}^{-1}$  contre  $26.7 \text{ nm}^{-1}$  attendus. On retrouve le même décalage pour le second pic de diffraction, situé à  $30.6 \text{ nm}^{-1}$  au lieu de  $30.8 \text{ nm}^{-1}$ . On ne retrouve pas ce décalage lors des autres expériences de radiolyse de surface ce qui laisse penser que ce décalage est un artefact de mesure ou de traitement.

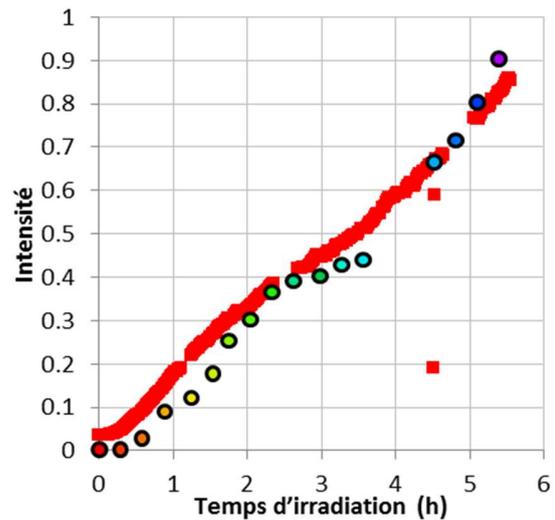


Figure 101 : Intensité du pic de fluorescence Au  $L_{\alpha}$  (marqueurs rouges) et du pic de diffraction (111) (marqueurs ronds) en fonction du temps d'irradiation de la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$

### 2.3. Microscopie à Force Atomique (AFM) :

Après la radiolyse de surface, on observe sur la surface liquide la présence d'un filament d'or (voir en Figure 103) ainsi qu'une légère coloration rouge autour de ce filament. Ce filament est initialement continu mais se brise généralement au cours de la récupération de la couche sur le wafer de silicium, comme sur la Figure 103.

Nous avons ensuite effectué des mesures d'AFM sur et à proximité du filament, les topologies et phases mesurées sont présentées en Figure 104 et Figure 105.

Les premières images correspondent à la topologie mesurée au niveau du filament. On observe des plateaux dont l'épaisseur va d'une vingtaine de *nm* à une centaine de *nm*.

Ces plateaux ne sont pas parfaitement plans et présentent des contours anguleux et la phase mesurée est la même sur les plateaux et au pied des plateaux. Ces plateaux correspondent donc probablement à des plaques d'or formant le filament. Au vu de l'épaisseur du filament (visible à l'œil nu), il est peu probable que la pointe de l'AFM interagisse avec le wafer de silicium au pied des plateaux. Ces plaques d'or reposent donc probablement sur une plaque d'or plus grande.

La seconde image en bas à gauche de la Figure 104 a été mesurée à proximité du filament. La Figure 105 est un agrandissement de cette image. On observe trois types d'objets à la surface du wafer :

- Un ensemble de petits objets sphériques constellent l'ensemble de la figure (points oranges). La majorité de ces objets a une épaisseur comprise entre 2 et 10 *nm* comme on peut l'observer sur le premier  $\mu\text{m}$  du profil présenté en Figure 105. La phase de ces objets est différente de la phase du substrat de silicium.
- Un ensemble d'objets sphériques et de grande taille (en blanc sur les figures). La taille de ces objets varie de 30 *nm* à 130 *nm* pour les plus gros. La phase de ces objets est proche de celle des petits objets et donc différente de la phase du wafer de silicium.



Figure 103 : Photographie de la surface irradiée lors de l'expérience de radiolyse de surface d'une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ , sur une sous-phase acide contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$ , et du wafer de silicium utilisé pour la récupérer pour l'étude AFM.

- Un ensemble de plaques d'épaisseur constante comprise entre 15 et 20 nm et de symétrie hexagonale (hexagones et triangles équilatéraux). La phase de ces objets est égale à la phase du substrat de silicium.

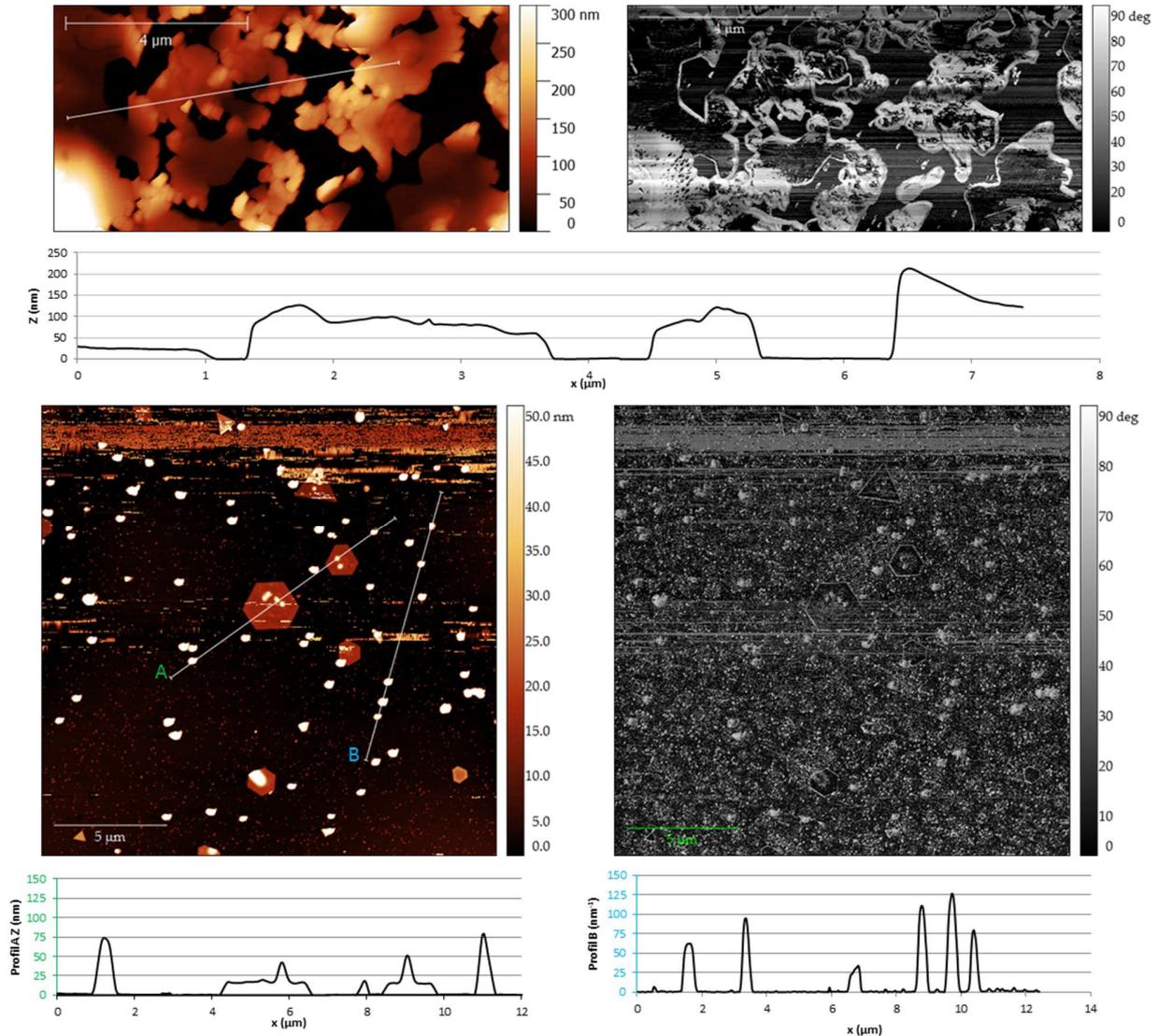


Figure 104 : Images d'AFM mesurées sur le filament d'or (images du haut) et à côté du filament d'or (images du bas). Les mesures topologiques sont en teintes rouges, les mesures de phase en teintes grises. Les graphes correspondent respectivement à la coupe de l'image du haut, le profil de coupe A de l'image du bas et le profil de coupe B de l'image du bas.

Les plaques ayant la même phase que le substrat solide et une symétrie hexagonale, il s'agit vraisemblablement de nanoplaques d'or.

## 173 Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de **PS-PDMAEMA** par radiolyse de surface

Les objets sphériques de grande taille sont compatibles avec la gamme de taille attendue pour les nanoparticules d'or estimées en GIXD ( $\approx 30 \text{ nm}$ ). Le fait que ces objets aient une phase différente du substrat peut avoir deux causes, la première est que la mesure de phase est généralement impactée par les variations de hauteur de la pointe de l'AFM (on peut observer le même effet sur le pourtour des nanoplaques). La seconde est que ces nanoparticules sont probablement couvertes d'une couche de copolymère. En effet les nanoparticules d'or ont une affinité avec les chaînes *PDMAEMA*, les chaînes à proximité des nanoparticules lors du séchage du wafer vont donc rester sur les nanoparticules créant une couche de phase différente entre la pointe de l'AFM et la nanoparticule.

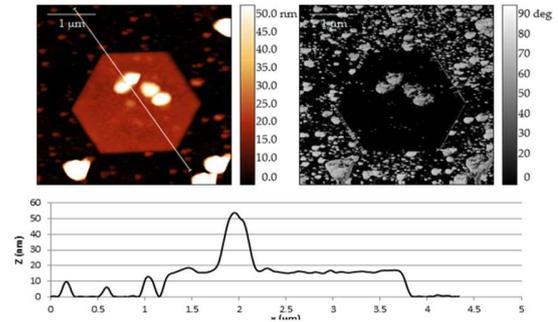


Figure 105 : Image d'AFM topologique (à gauche) et de phase (à droite) centrée sur une nanoplaque de la Figure 104. Le graphe correspond à la coupe.

Enfin les petits objets sphériques peuvent être associés à des agrégats de chaînes de copolymère formés lors du séchage du wafer, en effet l'épaisseur de quelques nanomètres est assez proche de l'épaisseur ( $\approx 5 \text{ nm}$ ) des îlots de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  avec les chaînes *PDMAEMA* sèches et effondrées que nous avons mesuré dans le chapitre précédent. Un argument supplémentaire allant dans ce sens est l'asymétrie de ces objets qui présentent tous une traîne (images en Figure 106). Ces traînes sont parallèles et gardent la même orientation après rotation de l'angle d'attaque de la pointe AFM ce qui exclue la possibilité qu'elles soient due à un effet de pointe. Ces traînes sont probablement une conséquence du séchage et l'orientation de celles-ci est normale à la surface de la goutte d'eau lorsqu'elles démouillent (schéma de droite en Figure 106). On observe également une traîne sur les objets sphériques de grande taille ce qui peut être expliquée de la même façon si ces agglomérats sont des nanoparticules d'or recouvertes de copolymère comme nous le proposons.

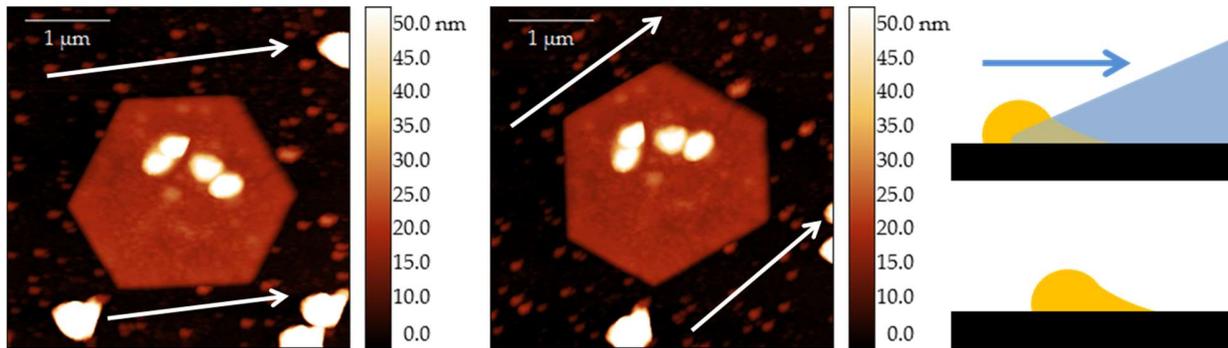


Figure 106 : Images topologique d'une nanoplaque d'or avant (image de gauche) et après rotation (image centrale) de  $30^\circ$  de l'angle d'attaque de la pointe AFM. À droite une représentation schématique de la formation des traînes au cours du séchage d'un agrégat de copolymère.

#### 2.4. Discussion

En combinant GIXD, fluorescence et AFM nous avons pu suivre la formation au cours du temps de deux types de nanoparticules d'or :

- Des nanoparticules sphériques de taille comprise entre 30 et 130 *nm* à la fin de l'irradiation, responsables des anneaux de diffraction de poudre. L'augmentation de l'intensité de ceux-ci coïncide avec l'augmentation de l'intensité de fluorescence de l'or ce qui indique que les nanoparticules sphériques sont formées dès le début de l'irradiation et augmentent en nombre et/ou en taille au cours de celle-ci. Le décalage du maximum d'intensité de l'anneau (111) vu en Figure 102 vers les plus grands  $q$  au cours de l'irradiation permet de déduire que la structure de ces particules d'or se rapproche de celle du volume avec le temps en accord avec le fait que la taille moyenne des nanoparticules augmente au cours de l'irradiation.
- Des nanoplaques d'épaisseur comprise dans une gamme restreinte de 15 à 20 *nm*. Ces nanoplaques contribuent avec le filament d'or à la tige de diffraction observée en GIXD. Cependant l'interception entre la tige et l'anneau de diffraction (111) rend l'analyse de la tige difficile et ne permet pas de comparer sa largeur à la taille des nanoplaques.

La formation de nanoplaques et de nanoparticules sphériques d'or de façon concomitante a déjà été observée en présence de chaînes *PDMAEMA* par Sun et ses collaborateurs[38], cependant cette expérience n'était pas une radiolyse mais une réduction directe par les chaînes *PDMAEMA*, agissant en tant que réducteur et d'agent dirigeant la croissance des nanoparticules. D'autres études ont conduit à la formation de nanoplaques et de nanoparticules sphériques d'or de façon concomitante cette fois ci par radiolyse de l'eau et en l'absence d'agent dirigeant la croissance.

Notamment Alloyeau et ses collaborateurs[30] qui montrent que la formation de nanoplaques est possible lorsque le flux d'or réduit vers les nanoparticules est suffisamment faible pour que l'addition des atomes d'or aux nanoparticules suivent un processus thermodynamique, maximisant la surface des faces (111) qui sont les plus favorables, plutôt qu'un processus cinétique aboutissant à des nanoparticules sphériques. Dans ce cas on observe la formation de nanoplaques hexagonales ou triangulaires d'épaisseur comprise entre 15 à 20 *nm* ainsi que des nanoparticules quasi-sphériques mais facettées.

Déterminer l'origine de la formation de nanoplaques dans notre cas est difficile avec les expériences à notre disposition. En effet, il est possible que les chaînes *PDMAEMA* soient responsables de leur formation comme observé par Sun et ses collaborateurs[38], cependant le fait que ces chaînes soient effondrées et ne puissent pas quitter l'interface rend cela peu probable. La seconde hypothèse est bien plus plausible puisque la réduction des ions or en radiolyse de surface est relativement lente vis-à-vis des temps de radiolyse usuels, moins de 5 minutes par exemple dans le cas de l'expérience d'Alloyeau[30] contre 6 heures dans notre cas. Il est donc probable que les mécanismes de croissance des nanoparticules d'or suivent les processus thermodynamiques.

Cette relative lenteur de la radiolyse a deux causes principales. Premièrement, l'utilisation d'une onde évanescente et donc d'un flux de photons bien moindre que dans le cas d'une irradiation propagative dans la sous-phase. Ensuite, la concentration en ions  $AuCl_4^-$  accessibles assez faible du fait à la fois de leur séquestration avec les chaînes *PDMAEMA* dans une couche relativement sèche. De plus la concentration en ions  $AuCl_4^-$  est relativement faible ( $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  contre  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour Alloyeau[30] par exemple).

### 3. Reproductibilité des radiolyses de surface des monocouches de **PS – PDMAEMA**

Au cours de cette thèse nous avons procédé à d'autres expériences de radiolyse de surface en faisant varier divers paramètres :

- Compression de la monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  avant l'irradiation. L'idée était d'avoir une monocouche effondrée plus homogène comme observé avec la réflectivité de neutrons.
- Monocouches de  $PS_{35} - PDMAEMA_{87}$  et  $PS_{35} - PDMAEMA_{166}$ . Une taille du groupe *PDMAEMA* plus courte (respectivement plus longue) devrait influencer sur la quantité d'ions  $AuCl_4^-$  séquestrés à l'interface et donc résulter en une cinétique de formation des nanoparticules plus lente (respectivement plus rapide).
- En fonction du temps d'irradiation. En irradiant la monocouche plus ou moins longtemps la taille des nanoparticules en fin d'irradiation devrait être plus ou moins grande.

- Changement d'acide fort utilisé (*HCl* ou *HNO<sub>3</sub>*).

L'acide fort utilisé a un effet spécifique qui sera présenté séparément dans la suite de ce chapitre. Les trois autres paramètres (compression, taille de la chaîne *PDMAEMA* et temps d'irradiation) ont, de leur côté, mis en évidence la non reproductibilité systématique de l'irradiation des monocouches de *PS - PDMAEMA* gorgées d'ions  $AuCl_4^-$ . Que ce soit au cours d'une irradiation ou d'une irradiation à l'autre, l'évolution continue et monotone de la fluorescence de l'or n'a pu être reproduite de façon contrôlée.

Nous avons tracé en Figure 107 l'intensité ajustée de l'anneau (111) (signal GIXD) et l'intensité du pic  $M_\alpha$  de l'or (2.22 keV) (signal fluorescence) en fonction du temps pour 6 expériences de radiolyse effectuées lors d'une même campagne d'expérience sur la ligne de lumière SIRIUS à SOLEIL. Toutes ces mesures ont été effectuées, sauf mention contraire, au cours de l'irradiation d'une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur une sous-phase acide de  $pH = 2$  fixé par *HNO<sub>3</sub>* à  $T = 18^\circ C$ . Le dépôt du copolymère a été effectué à  $26 \text{ nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$  à partir d'une solution à  $10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  de copolymère dans le chloroforme. L'irradiation commence sans compression de la monocouche. L'angle d'incidence du faisceau X est fixé à 2 mrad et l'énergie des photons est de 8 keV. La profondeur de pénétration de l'onde évanescente est donc de 6.8 nm.

Sur la Figure 107, les deux premières expériences sont des irradiations courtes (1h et 2h), les deux du milieu ont été effectuées avec les copolymères  $PS_{35} - PDMAEMA_{87}$  et  $PS_{35} - PDMAEMA_{166}$  à la place de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  et pour les deux du bas l'irradiation commence après une compression jusqu'à une aire de la cuve de  $200 \text{ cm}^2$  (1/3 de l'aire de départ) ou une pression de surface de  $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ .

On observe tout d'abord des chutes brusques et périodiques du signal de fluorescence et de GIXD sur tous les graphes lors des balayages en hauteur nécessaire pour des expériences aussi longues. Ces chutes brusques sont attendues pendant le balayage en hauteur de la position du faisceau au cours duquel la quantité de rayonnement transmis à la couche varie fortement. Cependant, contrairement au cas présenté précédemment (Figure 101), le niveau du signal de fluorescence ou GIXD n'est pas le toujours le même avant et après le balayage. De plus les changements de monotonie du signal de fluorescence subviennent généralement après un balayage en hauteur (par exemple pour la monocouche comprimée à  $200 \text{ cm}^2$  avant l'irradiation). Il semble donc que le balayage en hauteur effectué pour ré-ajuster la position de l'interface au cours de l'irradiation n'est pas innocent.

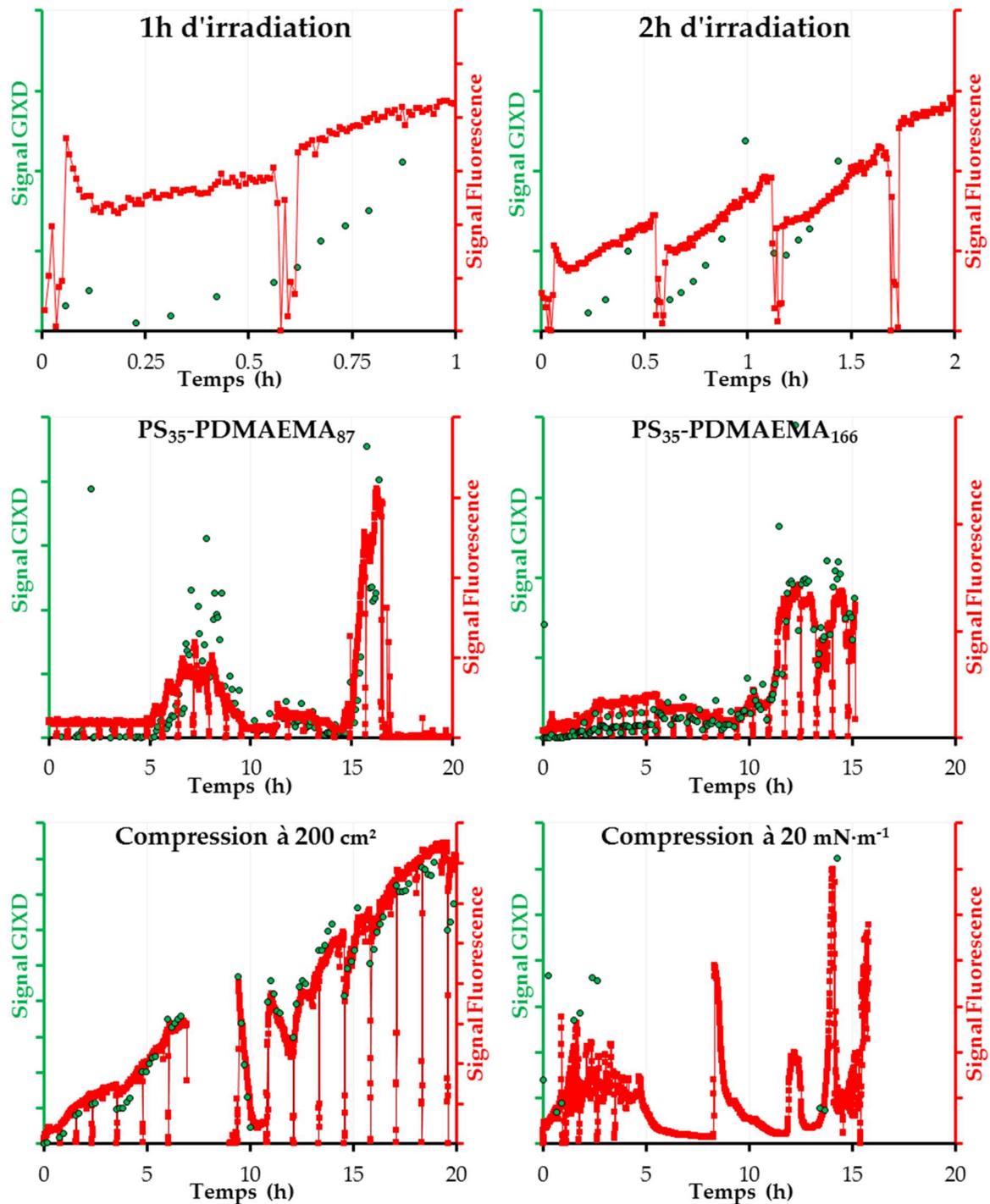


Figure 107 : Signal GIXD (anneau (111) de l'or) et de fluorescence ( $M_\alpha$  de l'or) en fonction du temps pour différents paramètres : temps d'irradiation (première ligne), taille de la chaîne PDMAEMA (deuxième ligne) et monocouche comprimée avant irradiation (troisième ligne).

On observe également des variations d'une expérience à l'autre : une période d'induction de plus de 5 h pour l'expérience avec  $PS_{35} - PDMAEMA_{87}$ , des augmentations du signal de fluorescence et GIXD suivies d'un plateau ( $PS_{35} - PDMAEMA_{166}$ ) ou non ( $PS_{35} - PDMAEMA_{87}$ ) puis une diminution de ces signaux, des augmentations brusques suivies de décroissances de ces signaux (compression à  $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), ...

La non-reproductibilité empêche de tirer des conclusions sur l'effet de ces paramètres sur l'irradiation. Toutes ces variations ne peuvent être expliquées par des variations de l'intensité incidente qui reste constante au cours de l'irradiation. Les causes sont probablement multiples mais la plus probable est que la monocouche n'est pas parfaitement stable à l'interface et dérive au cours des irradiations longues. En effet, mis-à-part les chutes brusques mais réversibles des signaux GIXD et de fluorescence dus aux balayages de hauteur, les irradiations courtes (1h et 2h) ainsi que la monocouche la plus comprimée et donc la plus rigide (compression à  $200 \text{ cm}^2$  avant irradiation) ont une évolution plus monotone que les trois autres cas. Une part de la variance est probablement due au dépôt, en effet l'effondrement des chaînes *PDMAEMA* et le piégeage des ions  $AuCl_4^-$  est relativement rapide car à la fin de l'évaporation du chloroforme l'isotherme de compression est déjà instable (ce que nous avons relié à la rigidité de la monocouche). Ainsi la quantité d'or séquestré dans la monocouche au cours de cet effondrement ou encore la répartition des îlots de copolymère effondrés et la taille de ceux-ci peut changer d'une expérience à l'autre, même à paramètres constants. Le fait que le dépôt de copolymère de l'expérience présentant le moins d'artefacts au cours de la mesure (présentée juste avant en III.2) ait été effectué avec une solution diluée à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , au lieu de  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  usuellement, est à la fois une démonstration de l'importance des conditions de dépôt pour obtenir une monocouche homogène sur une sous-phase acide contenant de l'or et une voie de réduction de ces artefacts.

Cependant, aucune de ces expériences ne contredit les conclusions obtenues précédemment. Les signaux de fluorescence et de GIXD, bien qu'erratiques, sont toujours fortement corrélés. On observe toujours les anneaux de diffraction de poudre de l'or (111) et (200) ainsi que la tige de diffraction en fin d'irradiation comme on peut le voir sur les images GIXD en Figure 108. Ces images correspondent aux temps d'irradiation les plus tardifs où le signal de fluorescence est important c'est-à-dire dans l'ordre des Figure 107 et Figure 108 après respectivement 1h, 2h, 16h, 15h, 20h et 14h d'irradiation.

179 Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de **PS-PDMAEMA** par radiolyse de surface

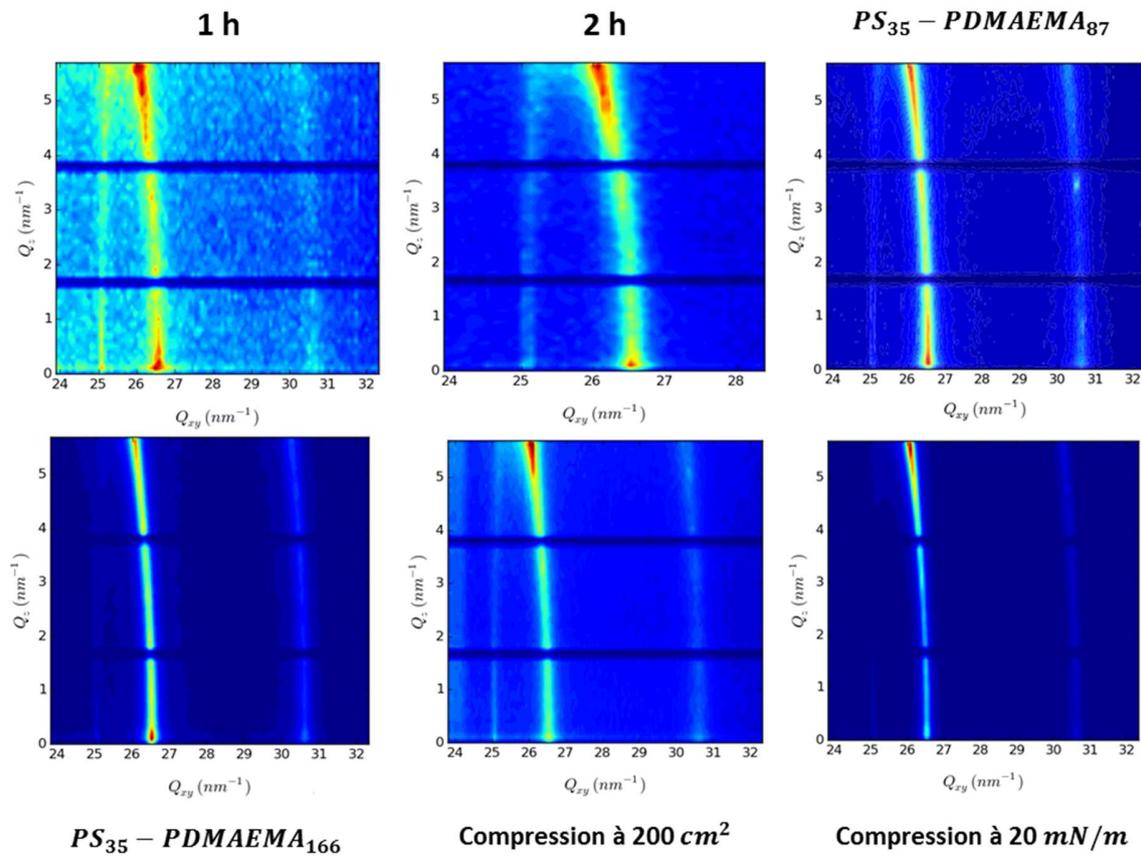


Figure 108 : Signal GIXD mesuré en fin d'irradiation (respectivement après 1h, 2h, 16h, 15h, 20h et 14h d'irradiation) pour les expériences d'irradiations courte (1h et 2h), de variation de taille de chaîne PDMAEMA (87 et 166) et de compression avant irradiation ( $200 \text{ cm}^2$  et  $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ).

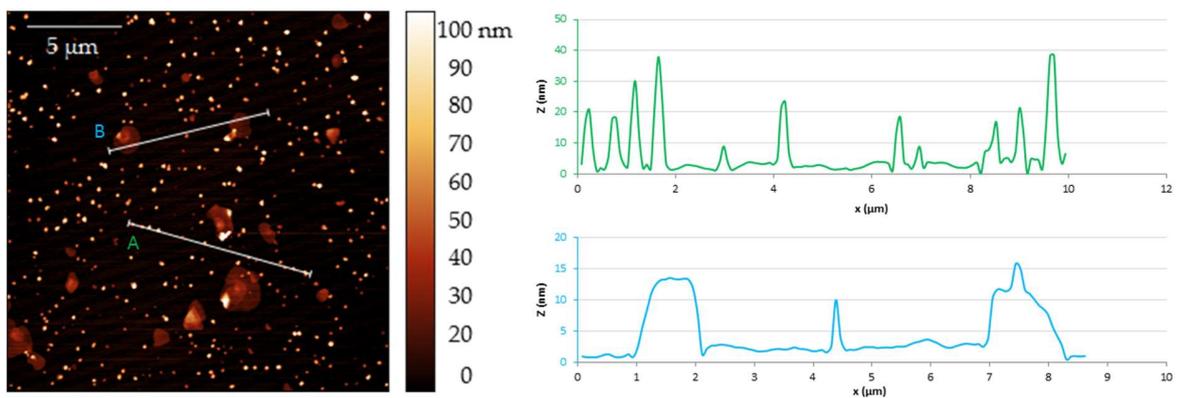


Figure 109 : Image topologique d'AFM mesurées à côté du filament d'or. Les graphes correspondent aux coupes A (vert) et B (bleu) sur l'image.

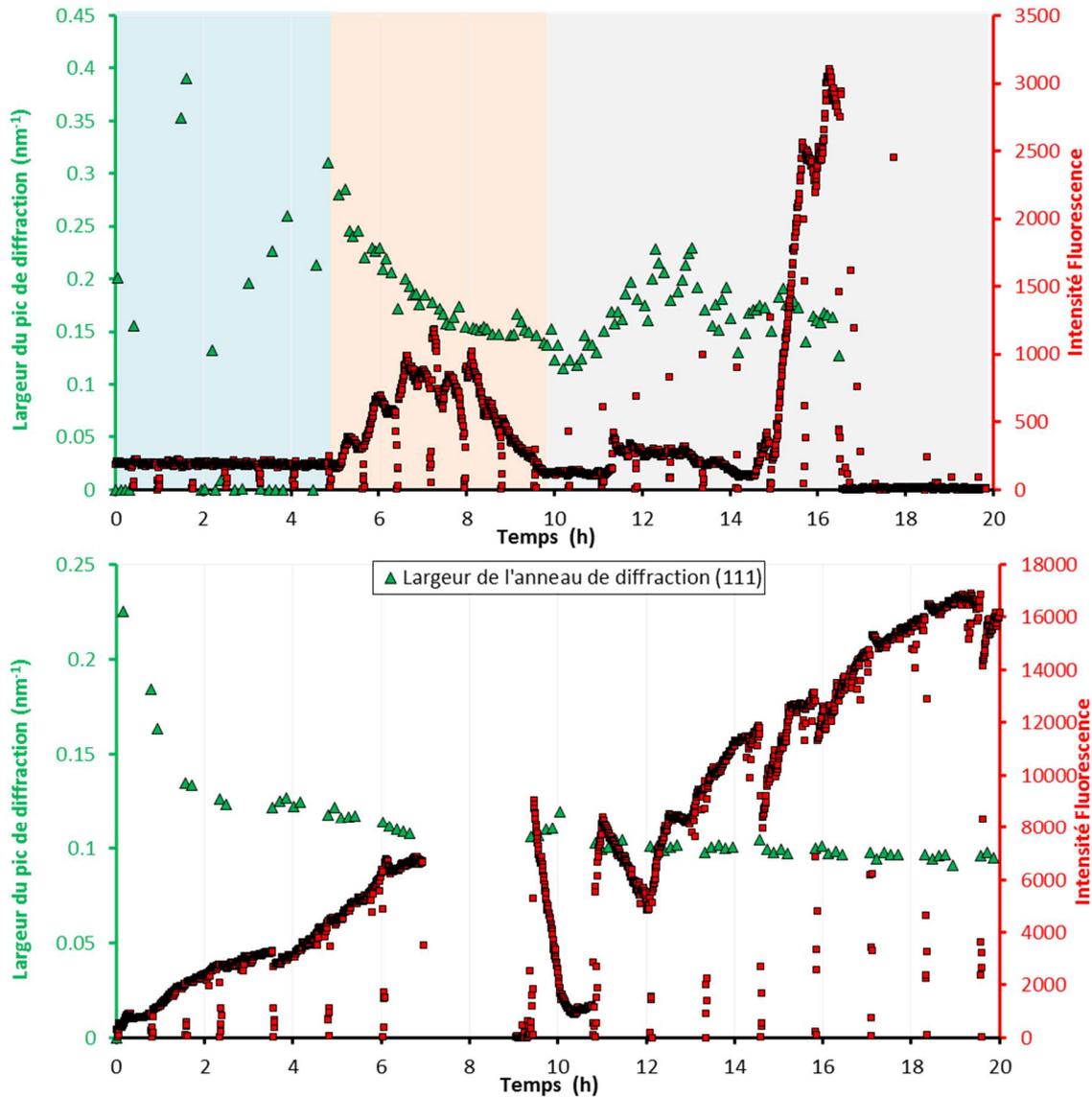


Figure 110 : Intensité de fluorescence de l'or ( $M_\alpha$ ) (marqueurs rouges et axe de droite) et largeur de l'anneau (111) ajusté (marqueurs verts) en fonction du temps d'irradiation pour la monocouche de  $PS_{35} - PDMAEMA_{87}$  (graphe du haut) et la compression avant irradiation à  $200 \text{ cm}^2$  (graphe du bas).

De même les images AFM effectuées à proximité du filament d'or récupéré après l'expérience à 2 heures d'irradiation (Figure 109) révèlent une coexistence de nanoparticules sphériques de taille comprise entre 20 et 50 nm et de nanoplaques d'épaisseur comprise entre 10 et 15 nm. Les nanoparticules sont donc plus petites et les nanoplaques moins épaisses après seulement 2 heures d'irradiation qu'après 6 h comme vu précédemment. Les formes des nanoplaques sont également moins régulières mais on observe néanmoins quelques nanoplaques de forme triangulaire.

### Murissement des nanoparticules :

L'utilisation de fentes de Soller lors de ces 6 expériences a permis de mesurer plus précisément l'évolution de la largeur de l'anneau de diffraction de poudre (111) de l'or. On a tracé en Figure 110 l'évolution avec le temps de l'intensité de fluorescence de l'or ( $M_\alpha$ ) en rouge et de la largeur de l'anneau (111) ajusté en vert pour l'expérience avec la monocouche de  $PS_{35} - PDMAEMA_{87}$  (graphe du haut) et pour l'expérience avec une compression à  $200 \text{ cm}^2$  avant irradiation (graphe du bas). On observe que la largeur de l'anneau de diffraction passe de  $0.3 \text{ nm}^{-1}$  à  $0.15 \text{ nm}^{-1}$  lorsque l'intensité de fluorescence augmente (zone rouge du premier graphe) pendant 5 h pour le premier graphe. Cette période est précédée d'une période sans évolution de la fluorescence (zone bleue du premier graphe) et suivie par une période où l'intensité de fluorescence et la largeur de l'anneau évoluent peu (zone grise du premier graphe). Pour le second graphe, pour lequel l'intensité de fluorescence croît de façon plus monotone, la largeur de l'anneau (111) ajusté passe continument de  $0.25 \text{ nm}^{-1}$  à  $0.1 \text{ nm}^{-1}$  au cours des 20 h d'irradiation. La largeur de l'anneau de diffraction de poudre est relié à la cohérence, et par extrapolation à la taille, dans la direction perpendiculaire aux plans diffractants, des nanoparticules d'or par la relation  $taille = \frac{2}{largeur}$  dans le cas de l'ajustement par une Lorentzienne. Dans le cas du premier graphe cette dimension minimale augmente ainsi de  $6.7 \text{ nm}$  à  $13 \text{ nm}$  entre 5 h et 10 h d'irradiation. Pour le second graphe elle augmente de  $8 \text{ nm}$  à  $20 \text{ nm}$  au cours des 20 h d'irradiation.

Cette augmentation progressive au cours de l'irradiation est cohérente avec les images AFM obtenues à proximité du filament d'or pour l'irradiation de 6h présentée précédemment (Figure 104) et l'irradiation de 2 h (Figure 109). En effet la taille des nanoparticules sphériques est comprise entre 20 et 40 nm pour l'irradiation de 2 h et entre 30 et 130 nm pour l'irradiation de 6 h. Ainsi lorsque la monocouche reste stable à l'interface, la réduction de l'or s'accompagne d'un murissement des nanoparticules sphériques formées. Il est probable que le même murissement ait lieu dans le cas des nanoplaques d'or puisque leurs épaisseurs mesurées en AFM sont de 10 à 15 nm dans le cas de l'irradiation de 2 h contre de 15 à 20 nm dans le cas de l'irradiation de 6 h.

#### **4. Bilan des monocouches PS – PDMAEMA sur sous-phase acide contenant des ions $AuCl_4^-$**

Les problèmes de reproductibilité rencontrés sont directement lié à la structure hors équilibre de la monocouche effondrée en présence d'ions  $AuCl_4^-$ . Il est peut-être possible de mieux contrôler l'homogénéité et la reproductibilité de la monocouche au début et au cours de l'irradiation en réduisant la concentration de dépôt et en comprimant la monocouche de façon à ce qu'elle soit plus stable.

Cependant les tailles des nanoparticules sphériques et des nanoplaques d'or formées au cours des irradiations sont bien plus grandes que l'épaisseur de la monocouche (4 à 5 nm contre 20 à 150 nm). Ces nanoparticules ne se forment donc pas dans la monocouche de *PS – PDMAEMA*. Cette constatation est au final logique puisque les chaînes *PDMAEMA* sont effondrées en une phase séquestrant les ions  $AuCl_4^-$  mais ne contenant pas d'eau. Ces nanoparticules se forment donc probablement à l'interface entre ces phases *PDMAEMA* gorgées d'ions  $AuCl_4^-$  et la sous-phase où les espèces réductrices issues de la radiolyse de l'eau se trouvent. Les bonnes affinités entre les chaînes *PDMAEMA* et les nanoparticules d'or confirmées à la fois dans la littérature [37-39, 135, 136] et par leur adsorption sur les nanoparticules d'or au cours du séchage. Une fois les premières nanoparticules formées, leur taille augmente avec le temps d'irradiation comme représenté en Figure 111.

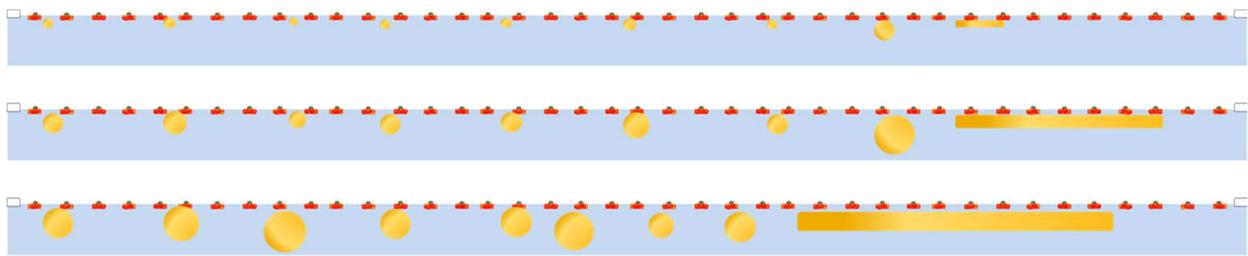


Figure 111 : Représentation schématique de la nucléation et de la croissance des nanoparticules d'or sous la monocouche de *PS – PDMAEMA* en fonction du temps d'irradiation (début d'irradiation en haut et fin d'irradiation en bas).

## 5. Effet de l'acide fort utilisé

Abordons maintenant le problème du choix de l'acide fort utilisé pour fixer le *pH* de la sous-phase. Lors des premières expériences de radiolyse de surface l'acide fort utilisé était *HCl*. Le signal de fluorescence de l'or pour une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur une sous-phase de *pH* = 2 fixé par *HCl* (respectivement par  $HNO_3$ ) contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d' $AuCl_4^-$  est tracé en vert (respectivement en rouge) en Figure 112.

Dans le cas de la sous-phase où le *pH* a été fixé avec *HCl* le signal de fluorescence de l'or n'augmente pas, il diminue même faiblement. On n'observe aucun anneau en GIXD même après plus de 10 heures d'irradiation. Les nanoparticules d'or ne se forment pas, et ce malgré de nombreux essais en comprimant la monocouche avant irradiation ou en déposant une monocouche plus dense.

La seule façon de former des nanoparticules d'or avec *HCl* au lieu d' $HNO_3$  a été d'augmenter l'angle d'incidence du faisceau X au-delà de l'angle critique. En se positionnant au-delà de l'angle critique la quantité de réducteurs formés par radiolyse augmente drastiquement

## 183 Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de *PS-PDMAEMA* par radiolyse de surface

comparativement à la radiolyse de surface, ce qui se traduit par l'apparition d'anneaux de diffraction dès les premières secondes d'irradiation. La Figure 113, par exemple, représente le signal GIXD mesuré au cours des 5 premières minutes d'irradiation pour une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ , sur sous-phase contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$  et dont le pH a été fixé à 2 avec *HCl*; l'angle d'incidence du faisceau est ici de  $3.2 \text{ mrad}$  ce qui, pour des photons d'énergie  $8 \text{ keV}$ , est au-dessus de l'angle critique.

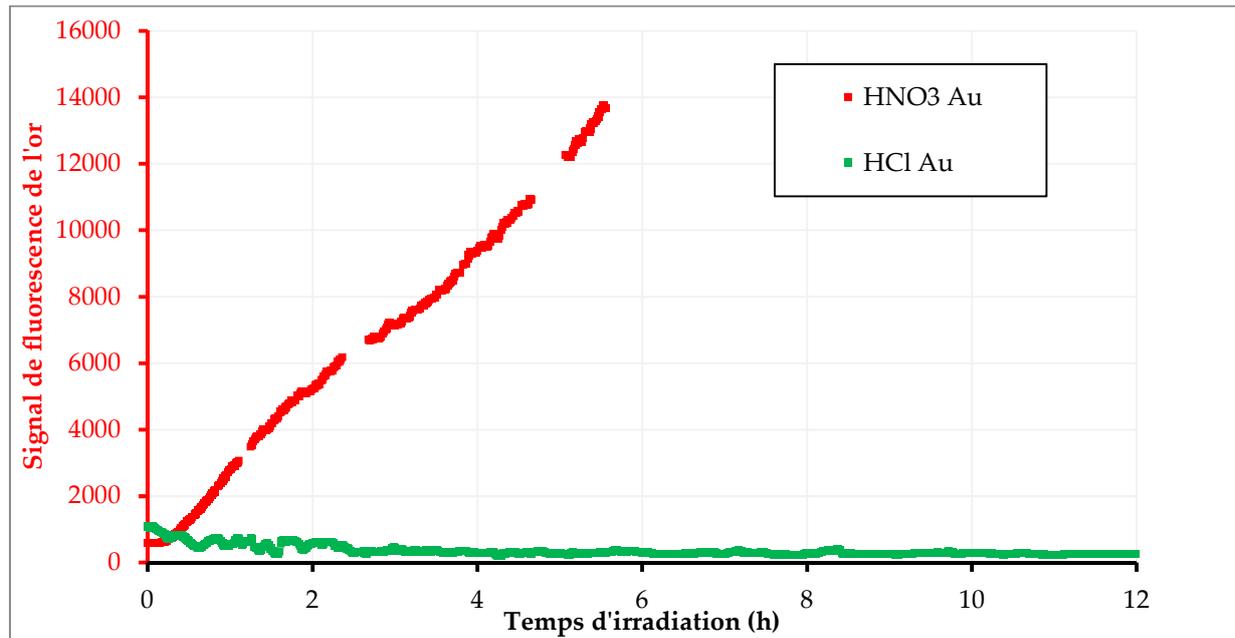


Figure 112 : Signal de fluorescence, en fonction du temps d'irradiation, de  $\text{Au } L_\alpha$  (marqueurs rouges) pour une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ , sur sous-phase contenant  $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$  et dont le pH a été fixé à 2 avec  $\text{HNO}_3$ , et signal de fluorescence de  $\text{Au } M_\alpha$  (marqueurs verts) pour la même monocouche dont le pH est fixé par  $\text{HCl}$ .

Le fait qu'il soit possible de former des nanoparticules d'or avec *HCl* en augmentant l'angle d'incidence permet de conclure que ce n'est pas la présence des ions  $Cl^-$  à l'interface qui inhibent la réduction des atomes d'or mais plutôt que la présence d'ions  $NO_3^-$  à l'interface catalyse cette réduction.

Avec les expériences de radiolyse de surface il est difficile d'aller plus loin dans l'interprétation, nous verrons cependant au cours du prochain chapitre que la présence de  $NO_3^-$  à proximité des chaînes *PDMAEMA* peut augmenter la quantité de radicaux réducteurs formés proche de l'interface lors des irradiations en dessous de l'angle critique (radiolyse de  $HNO_3$  [137]).

#### IV. Conclusion

L'utilisation d'une monocouche de *PS - PDMAEMA* permet de concentrer les ions  $AuCl_4^-$  et de former à l'interface des nanoparticules d'or sphériques, des nanoplaques de grande surface (jusqu'à  $1 \mu m^2$ ) et d'épaisseur faible (moins de  $20 nm^2$ ) soit un ratio d'aspect de 50 ainsi qu'un filament d'or de grande dimension dont le processus de formation reste indéterminé. Le fait qu'à  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$  les chaînes *PDMAEMA* soient effondrées à l'interface et forment une phase sèche ne permet pas de se servir de la conformation des chaînes pour guider la formation des nanoparticules d'or et de contrôler les formes obtenues.

De plus, bien que des nanoparticules d'or se forment à chaque fois au cours de la radiolyse, il y a des variations importantes de la vitesse de formation des nanoparticules d'or et de la durée de la période d'induction au début de l'irradiation. Cependant l'obtention d'une monocouche rigide (en comprimant avant irradiation) et homogène (en effectuant le dépôt à une concentration en copolymère plus faible) en début d'irradiation devrait permettre de limiter ces variations et de contrôler la taille des nanoparticules formées avec la durée d'irradiation. En effet un des avantages de la radiolyse de surface est que l'évolution en taille des nanoparticules se produit sur des périodes de temps longues (plusieurs heures). L'autre solution est de suivre en continu la largeur des anneaux de diffraction et d'arrêter l'irradiation à la gamme de taille de nanoparticule souhaitée.

Enfin l'étude des micelles de *PS - PDMAEMA* en présence d' $AuCl_4^-$  qui sera l'objet du chapitre suivant a permis de montrer qu'il existe une gamme de concentration en  $AuCl_4^-$  où la conformation chaînes de *PDMAEMA* est la même qu'en l'absence d'or mais où la concentration en

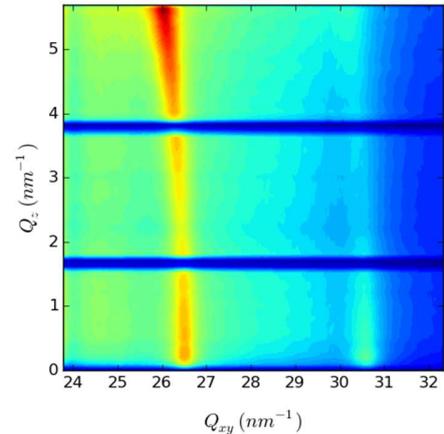


Figure 113 : Signal GIXD mesuré au cours des 5 premières minutes d'irradiation pour une monocouche de *PS - PDMAEMA* sur sous-phase de pH fixé par *HCl*.

## 185 Chapitre 4 : Formation de nanoparticules d'or dans une monocouche de **PS-PDMAEMA** par radiolyse de surface

$AuCl_4^-$  est suffisante à proximité de ces chaînes pour former des nanoparticules d'or. Cette information permet d'envisager une nouvelle piste d'étude pour la radiolyse de surface. En effet, nous n'avons pas étudié *a priori* les monocouches de  $PS - PDMAEMA$  sur des sous-phases de concentration plus faible en  $AuCl_4^-$ , typiquement  $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$  puisque les isothermes de compression des monocouches sont identiques aux isothermes de compression en absence d'or (voir Figure 115). Une expérience de radiolyse de surface test a été réalisée sur la ligne SIRIUS avec une sous-phase ne contenant qu'une concentration de  $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ . Le signal de fluorescence de l'or augmente lentement avec le temps d'irradiation (Figure 114) ce qui indique que l'on forme des nanoparticules d'or.

L'étude des nanoparticules formées à cette concentration en or est une piste d'étude intéressante puisque les chaînes ne sont pas effondrées comme à la concentration de  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$ . Il est donc possible que la forme des nanoparticules varie avec la conformation des chaînes  $PDMAEMA$ . L'une des limitations pour cette étude sera que les temps d'irradiation seront potentiellement plus longs que les temps d'irradiation à  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  du fait de la quantité moindre d'ions  $AuCl_4^-$  dans la monocouche. Cependant l'objectif n'étant pas de former des structures épaisses il sera potentiellement possible d'avoir un meilleur contrôle de l'épaisseur de celles-ci.

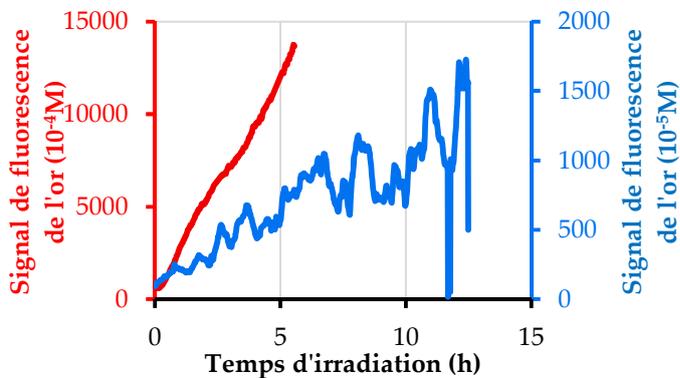


Figure 114 : Signal de fluorescence de l'or ( $Au L_\alpha$ ) en fonction du temps d'irradiation pour la monocouche modèle de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-couche acide contenant  $10^{-4} mol \cdot L^{-1}$  (courbe rouge) ou  $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$  (courbe bleue) d' $AuCl_4^-$ .

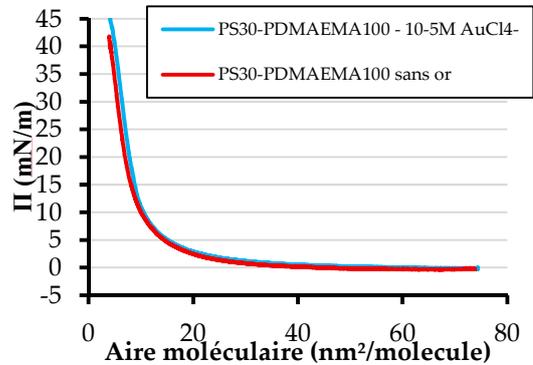


Figure 115 : Isotherme de compression d'une monocouche de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  sur sous-phase acide contenant  $10^{-5} mol \cdot L^{-1}$  d' $AuCl_4^-$  (courbe bleue) ou sans ions or (courbe rouge).

**Chapitre 5 : Micelles gelées de *PS* –  
*PDMAEMA* et radiolyse**

# Chapitre 5 : Micelles gelées de *PS – PDMAEMA* et radiolyse

I. Introduction.....	189
II. Etude des micelles gelées .....	190
1. <i>Formation des micelles gelées</i> .....	190
1.1. Définition.....	190
1.1. Micellisation .....	191
1.2. Ajout de l'or aux solutions micellaires.....	192
2. <i>Diffusion aux petits angles</i> .....	193
2.1. Expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) .....	193
2.2. Expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS).....	195
3. <i>Intensité diffusée par des micelles de copolymère</i> .....	196
3.1. Facteur de forme d'une micelle sphérique greffé de chaînes gaussiennes.....	196
3.2. Loi de puissance de l'auto-corrélation des chaînes .....	199
3.3. Facteur de structure .....	201
3.4. Bilan et comparaison avec les gammes de $q$ sondées durant cette thèse .....	202
4. <i>Conformation de micelles de copolymères similaires à <b>PS – PDMAEMA</b></i> .....	203
III. Etude des micelles gelées de <b>PS – PDMAEMA</b> .....	206
1. <i>Solutions mères utilisées</i> .....	206
2. <i>Conformation des micelles gelées de <b>PS – PDMAEMA</b> en <b>pH</b> acide</i> .....	207
2.1. Conformation du cœur .....	208
2.2. Conformation de la couronne .....	209
3. <i>Effet de la concentration en <b>AuCl4</b> –</i> .....	211
3.1. Effet sur la conformation des chaînes.....	212
3.2. Effet sur le facteur de structure.....	213
3.3. Effet sur la conformation de la couronne .....	213

---

4. Bilan sur la conformation des micelles gelées de <b>PS – PDMAEMA</b> avec et sans or ...	215
IV. Comparaison avec les monocouches de <b>PS – PDMAEMA</b> .....	217
V. Radiolyse des micelles gelées .....	219
1. Diffusion des rayons X aux petits angles sans radiolyse .....	219
2. Interaction entre chaînes <b>PDMAEMA</b> et ions <b>AuCl<sub>4</sub></b> – .....	222
3. Expériences de radiolyse de la solution micellaire de <b>PS – PDMAEMA</b> à différentes concentrations en <b>AuCl<sub>4</sub></b> – .....	225
3.1. Rôle du <b>PDMAEMA</b> et de <b>NO<sub>3</sub></b> – lors de la radiolyse .....	225
3.2. Couronnes étendues en solution : concentration de <b>10 – 3 mol · L – 1</b> .....	228
3.3. Couronne effondrée sur le cœur : concentration de <b>10 – 2 mol · L – 1</b> .....	231
3.4. Concentrations intermédiaires.....	234
3.5. Bilan de l'irradiation des solutions micellaires.....	237

## I. Introduction

L'étude des films de surface de *PS - PDMAEMA* et de la radiolyse des ions  $AuCl_4^-$  contenus dans ces films a permis de déduire deux caractéristiques saillantes des interactions entre ce copolymère et les ions d'or. Tout d'abord les interactions entre les ions  $AuCl_4^-$  sont suffisamment fortes pour induire un effondrement du bloc hydrophile *PDMAEMA* sur l'interface formant une couche sèche avec un rapport d'1 ion  $AuCl_4^-$  pour environ 3 monomères *DMAEMA*. De plus, la présence de cette couche à l'interface air-eau permet de concentrer les ions  $AuCl_4^-$  de la sous-phase à l'interface et de réaliser une radiolyse de surface lors de laquelle des nanoparticules et des nanoplaques d'or sont formées.

Cependant l'étude en surface n'a pas permis d'observer la modification progressive de la conformation des blocs *PDMAEMA* au fur et à mesure que la concentration en ions  $AuCl_4^-$  augmente. L'étude de la transition entre la conformation en sous-phase acide sans or où les chaînes de *PDMAEMA* s'étendent en profondeur et la conformation en sous-phase acide chargée en or où les chaînes *PDMAEMA* sont effondrées à l'interface est doublement intéressante. En tant que tel tout d'abord, afin de mieux comprendre les interactions entre le monomère *PDMAEMA* et les ions  $AuCl_4^-$ ; mais également dans le but de contrôler les nanostructures formées lors de la radiolyse. En effet des conformations intermédiaires entre le *PDMAEMA* sans or et la couche sèche *DMAEMA/HAuCl<sub>4</sub>* pourraient permettre de concentrer les ions  $AuCl_4^-$  à des endroits précis de la solution, i.e. là où sont les chaînes *PDMAEMA*, dans des environnements restants partiellement solvatés, et de moduler ainsi la croissance des nanoparticules d'or par la conformation des chaînes *PDMAEMA* voisines.

Dans ce but nous avons décidé de procéder à une étude en volume où les copolymères *PS - PDMAEMA* se présentent sous la forme de micelles gelées avec un cœur *PS* insoluble et des chaînes *PDMAEMA* protrudant dans la phase aqueuse et formant une couronne autour du cœur de *PS*. De même que pour l'étude en surface on s'attend à ce que l'ajout d'or dans la solution induise un effondrement progressif des chaînes *PDMAEMA* sur le cœur de la micelle. Le nombre de groupes *DMAEMA* dans la solution étant bien plus grand que dans le cas d'une monocouche, le rapport entre la concentration en  $AuCl_4^-$  et la concentration en groupes *DMAEMA* peut être plus finement contrôlé. Cette géométrie permet aussi de s'affranchir du temps de diffusion des ions  $AuCl_4^-$  vers la monocouche à mesure que celle-ci absorbe les ions  $AuCl_4^-$  à l'interface. Nous sommes ainsi en mesure d'étudier les conformations formées par les chaînes de *PDMAEMA* des micelles sur une large gamme de concentration en ions or.

Cette étude sera l'objet de ce chapitre, nous verrons tout d'abord ce que sont des micelles gelées et les techniques utilisées pour déterminer leur structure. Nous présenterons ensuite l'étude de des micelles gelées de *PS - PDMAEMA* avec et sans ions  $AuCl_4^-$ . Après une brève

comparaison avec les résultats obtenus avec la monocouche nous présenterons enfin les résultats obtenus lors de l'irradiation des solutions de micelle gelée de *PS – PDMAEMA*.

## II. Etude des micelles gelées

### 1. Formation des micelles gelées

#### 1.1. Définition

Les micelles gelées sont des autoassemblages de copolymères amphiphiles. Ceux-ci sont généralement des copolymères diblocs possédant un bloc hydrophobe, de  $T_g$  élevée, (*PS* dans notre cas) et un bloc hydrophile (*PDMAEMA* dans notre cas). Les affinités entre les blocs hydrophobes étant plus grandes qu'avec le solvant, ceux-ci se rassemblent et forment une phase hydrophobe : le cœur. Les chaînes hydrophiles protrudent dans la solution à partir de leur liaison avec le bloc hydrophobe et forment une couronne de chaîne hydrophile autour du cœur.

Contrairement au cas des tensioactifs courts, les chaînes hydrophobes sont fortement entremêlées dans le cœur de la micelle. La température étant inférieure à la  $T_g$  de ce bloc, ce cœur est vitreux. De ce fait le départ d'une chaîne de copolymère de la micelle à la solution nécessite deux étapes : une reptation de la chaîne hydrophobe jusqu'à la surface du cœur de la micelle très défavorable entropiquement, puis le passage de cette chaîne au travers de la couronne vers la solution ce qui est défavorable thermodynamiquement et stériquement. Ces deux étapes étant très défavorables, il en découle une situation de blocage cinétique des micelles où la réorganisation des micelles existantes en micelles plus grosses et plus stables thermodynamiquement ne se fait pas du fait de cette barrière cinétique. Le nombre d'agrégation des micelles reste constant dans le temps et on parle de micelles « gelées ».

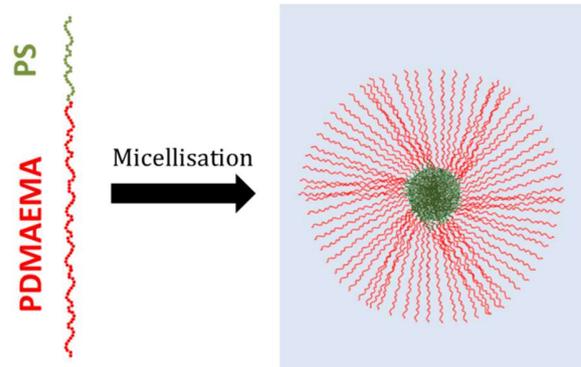


Figure 116 : Représentation schématique d'une micelle de copolymère avec le bloc *PS* hydrophobe en vert et le bloc *PDMAEMA* hydrophile en rouge.

Le principal avantage de l'utilisation des micelles gelées dans notre cas est que, le nombre d'agrégation étant constant, un changement de l'affinité entre la partie hydrophile *PDMAEMA* et le solvant (ajout d' $AuCl_4^-$  notamment) se traduira par une modification de la couronne de la micelle sans modification du cœur de celle-ci.

### 1.1. *Micellisation*

Il existe deux grandes techniques pour obtenir des micelles de copolymères à blocs : la dialyse et la dissolution directe [138]. Nous avons utilisé la dissolution directe qui consiste à disperser la poudre de copolymère dans l'eau puis à augmenter la température et à agiter pour favoriser la dissolution du copolymère.

La micellisation par dissolution directe des copolymères *PS – PDMAEMA* utilisée a été mise au point par Angelina Roudot au cours de sa thèse [40]. Le copolymère *PS – PDMAEMA* n'est soluble que si l'hydrophobie du bloc *PS* est contrebalancée par l'hydrophilie du bloc *PDMAEMA*. Ce cas se présente lorsque la température de la solution aqueuse est supérieure à 90°C (ce qui favorise la dissolution du bloc hydrophobe *PS*) et que le *PDMAEMA* est chargé (hydrophilie plus importante), donc en *pH* acide.

Dans notre cas cette étape de solubilisation du copolymère a été effectuée à  $pH = 1$  et à 92°C ou 95°C. La seconde température s'est révélée être un meilleur choix pour minimiser la présence d'agrégats dans la solution micellaire finale. La solution de copolymère est maintenue entre 24 et 72h sous agitation à la température souhaitée jusqu'à ce que la solution ne présente plus ni trouble ni particules de poudre de copolymères non dissoute.

Une fois le copolymère dissout dans la solution, celle-ci est refroidie rapidement par un bain de glace. Cette baisse de température engendre l'agrégation des blocs *PS* hydrophobes et la formation de micelles gelées.

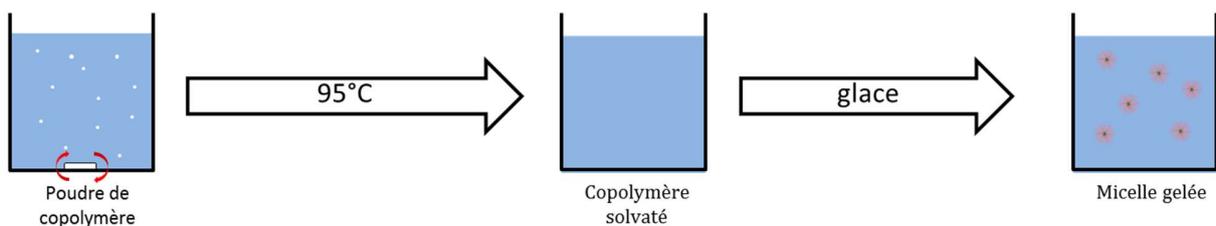


Figure 117 : Protocole schématique de formation des micelles gelées : Dissolution de la poudre de copolymère à 95°C et sous agitation puis refroidissement rapide dans un bain de glace.

Toutes les solutions micellaires présentées dans ce travail contiennent 0.5% en masse de copolymère. Cette concentration est un bon compromis car elle permet d'obtenir une intensité diffusée raisonnable lors des expériences de diffusion aux petits angles, ce que ne permettrait pas des solutions moins concentrées tout en limitant l'agrégation qui est plus importante pour les solutions plus concentrées.

Les micelles gelées n'étant pas des objets à l'équilibre thermodynamique, leurs propriétés (nombre d'agrégation et dispersité en taille) dépendront des caractéristiques du protocole utilisé (vitesse de refroidissement, qualité de la dissolution initiale). Pour cette raison nous avons utilisé des solutions mères de micelles gelées servant de base à toutes les solutions contenant de l'or. De plus nous étudierons tout d'abord les micelles formées sans or pour déterminer les tailles caractéristiques de celles-ci.

### 1.2. Ajout de l'or aux solutions micellaires

Nous avons vu dans le chapitre d'étude de la monocouche de *PS - PDMAEMA* en présence d' $AuCl_4^-$  que les interactions entre les chaînes *PDMAEMA* et les ions  $AuCl_4^-$  sont fortes et induisent un effondrement des chaînes de *PDMAEMA*. Comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre ces fortes interactions sont présentes également dans le cas des solutions micellaires. Bien que la géométrie utilisée dans ce cas permette d'observer les états intermédiaires entre chaîne en bon solvant et chaîne effondrée, ces interactions posent un problème d'ordre expérimental lors de l'ajout des ions  $AuCl_4^-$  aux solutions micellaires.

En effet, dans le cas des solutions micellaires que nous utilisons, comme dans le cas des sous-phases précédemment utilisées, une solution d' $H AuCl_4$  concentrée formée par dissolution d'un gramme d' $H AuCl_4$  dans 5 mL d' $H_2O$ . Les pesées précises effectuées permettent de calculer une concentration en  $AuCl_4^-$  de  $0.588 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  pour cette solution mère. Nous utilisons la même solution mère d' $H AuCl_4$  pour toutes nos expériences.

Dans le cas des solutions micellaires, il existe une contrainte supplémentaire : il nous faut ajouter les ions  $AuCl_4^-$  dans une solution micellaire contenant déjà le copolymère. Si l'on ajoute directement 2  $\mu\text{L}$  de la solution d' $AuCl_4^-$  concentrée dans 1 mL de solution micellaire, un trouble apparaît au point de contact entre la goutte de solution concentrée et la solution micellaire. Ce trouble est attribuable à une floculation des micelles gelées due à l'effondrement des chaînes de *PDMAEMA* causé par la surconcentration locale en  $AuCl_4^-$  et à l'agrégation de ces micelles effondrées. Ces micelles effondrées sont ensuite cinétiquement figées et séquestrent les ions  $AuCl_4^-$ . La solution micellaire est alors composée d'un mélange de micelles dans une solution avec peu ou pas d'ions  $AuCl_4^-$  et de micelles effondrées et floculées.

Pour éviter cela nous avons utilisé des solutions diluées d' $AuCl_4^-$  couplées à une agitation rapide et vigoureuse de la solution micellaire pendant et après l'ajout de la solution d'or afin d'éviter que la concentration locale en  $AuCl_4^-$  soit trop grande au moment de l'ajout. Il faut cependant essayer de maintenir le volume ajouté faible (typiquement  $0.01 \text{ mL} < V_{AuCl_4^-} < 0.1 \text{ mL}$  pour une solution d'1 mL) pour éviter une dilution importante des solutions micellaires. Travailler à concentration d'objets quasi-constante lors des mesures de diffusion aux petits angles

permet en effet d'attribuer directement les variations d'intensité diffusée d'un échantillon à l'autre à des changements structuraux. Dans le cas des mesures effectuées en variation de contraste il faudra également utiliser le mélange  $D_2O/H_2O$  adéquat lors de la dilution de la solution concentrée d' $AuCl_4^-$  afin que l'ajout de la solution d'or modifie le moins possible la densité de longueur de diffusion de la solution micellaire.

## 2. Diffusion aux petits angles

Sachant que les tailles caractéristiques des micelles gelées seront de quelques nanomètres (les épaisseurs observées en réflectivité de neutrons sur la monocouche), les techniques de diffusion de rayonnement aux petits angles (neutrons et rayons X) sont *a priori* toutes indiquées. Elles permettent non seulement de déterminer les tailles caractéristiques des micelles formées (rayon du cœur et épaisseur de la couronne) et la composition chimique de celles-ci (densité de longueur de diffusion de la couronne et du cœur) en déterminant leur facteur de forme ; ainsi que leur organisation les unes par rapport aux autres dans le cas via le facteur de structure.

Nous avons utilisé deux techniques de diffusion complémentaire : la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA ou SANS pour l'acronyme anglais) et la diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS). Ces deux techniques donnent des informations complémentaires car elles sondent les structures avec des pré-facteurs de contrastes différents. Au premier ordre les mesures de SANS seront plus sensibles aux éléments légers (les copolymères) et celles de SAXS aux éléments lourds (l'or, que celui-ci soit condensé sur les chaînes ou en nanoparticules). En particulier la SANS permet de faire varier le contraste de la solution (cette technique est présentée dans le chapitre 3 de cette thèse lors de la présentation de la réflectivité de neutrons). En outre, les rayons X utilisés lors de la SAXS permettent d'effectuer simultanément une radiolyse de l'eau et donc de former des nanoparticules d'or en présence d' $AuCl_4^-$ . Cette radiolyse potentielle dépendra du flux de photons incident et sera donc très différente selon que l'on travaille avec un instrument de SAXS de laboratoire ou sur un instrument de SAXS sur synchrotron. Les rapports de flux sont en effet de plusieurs ordres de grandeur entre les deux types d'appareils. Ceci nous a amené à utiliser une stratégie couplant SANS avec variation de contraste, SAXS de laboratoire et SAXS sur synchrotron.

### 2.1. Expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS)

Les expériences de SANS ont été réalisées sur le diffractomètre PAXY du Laboratoire Léon Brillouin [139] (LLB). La gamme des  $q$  sondée est  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $4 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

On rappelle que la densité de longueur de diffusion du *PDMAEMA* est de  $\rho_{\text{fonde},\text{PDMAEMA}} = 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ , celle du *PS* deutéré est de  $\rho_{\text{fonde},\text{PS}^d} = 6.5 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et celle du

$PS$  non deutéré est de  $\rho_{\text{fondu},PS} = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ . Nous avons effectué des expériences en variation de contraste similaires à celles effectuées en réflectivité de neutrons au chapitre 3. Nous utilisons une solution mixte de DLD  $\rho_{H_2OD_2O} = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  avec 18%<sub>w</sub> de  $D_2O$  et 82%<sub>w</sub> d' $H_2O$  qui sera appelée ' $H_2OD_2O$ ' et des solutions avec 100% de  $D_2O$  de DLD  $\rho_{D_2O} = 6.3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  et appelées ' $D_2O$ '.

Dans le cas d'une solution mère  $H_2OD_2O$  contenant des micelles gelées du copolymère deutéré  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$ , la DLD de la solution est proche de celle des chaînes de  $PDMAEMA$  et donc le signal de diffusion obtenu proviendra en quasi-totalité à la diffusion du cœur de  $PS^d$ . Nous avons produit deux autres solutions micellaires, dans des solutions de  $D_2O$  cette fois, une avec le copolymère deutéré  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  où la DLD de la solution est proche de celle du cœur  $PS^d$  permettant de révéler la couronne de  $PDMAEMA$  et enfin une avec le copolymère non deutéré  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  où il existe un fort contraste entre la solution et les chaînes copolymères, les couronnes  $PDMAEMA$  et le cœur  $PS$  ayant quant à elles des contrastes proches. Par la suite, on parlera respectivement dans chacun de ces cas de:

- « contraste révélant le cœur » ou 'contraste cœur' pour la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $H_2OD_2O$
- 'contraste couronne' pour la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$
- 'contraste total' pour la solution micellaire de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  dans  $D_2O$

Une représentation schématique des trois solutions mères utilisées et de leur contraste en diffusion neutronique est donnée en Figure 118.

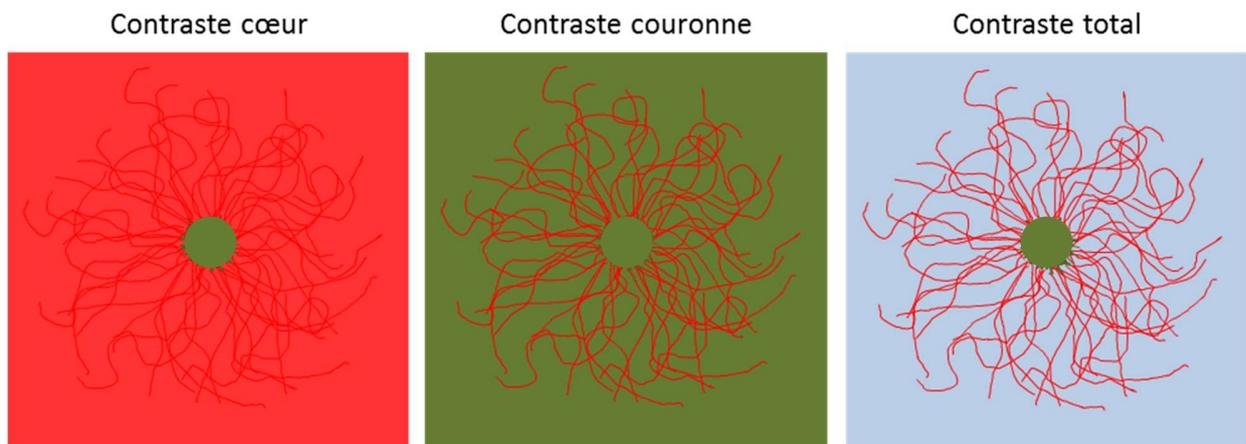


Figure 118 : Représentation du contraste entre la couronne de chaîne  $PDMAEMA$  (en rouge) et le cœur de  $PS$  ou  $PS^d$  (en vert) des micelles dans le cas des solutions en contraste cœur, couronne et total.

On notera qu'en diffusion de neutrons aux petits angles, le contraste couronne invisibilise réellement le cœur de  $PS^d$ , contrairement au cas de la réflectivité de neutrons vue au chapitre 3 où la couche de  $PS^d$  produisait toujours un effet important sur la réflectivité mesurée même lorsque la sous-phase avait exactement la même densité de longueur de diffusion que le  $PS^d$  puisque celui-ci était fortement contrasté avec l'air adjacent à cette couche.

## 2.2. Expériences de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Les expériences de SAXS ont été réalisées soit sur l'instrument de SAXS de laboratoire du LLB au CEA, soit sur la ligne de lumière D2AM à l'ESRF. Le flux de photons X n'est pas suffisant pour radiolyser l'eau efficacement sur le SAXS du LLB ; cela nous permet de mesurer la diffusion X avant radiolyse pour les micelles. Sur la ligne D2AM par contre, le flux de photons est suffisant pour radiolyser l'eau et réduire l'or.

La gamme de  $q$  accessible lors de l'expérience D2AM est de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  en utilisant deux positions du détecteur, cependant les mesures de radiolyse ont été effectuées sur une gamme restreinte, à position du détecteur fixe, de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $8 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . La gamme de  $q$  accessible sur le SAXS du LLB est de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Toutes les expériences de radiolyse ont été effectuées avec les solutions en contraste 'couronne' (polymère deutéré dans  $D_2O$ ). La densité de longueur de diffusion des rayons X étant la même pour l'hydrogène et le deutérium ; on n'attend donc pas de différence notable entre chacune des 3 solutions micellaires sans or. Cependant, la longueur de diffusion des rayons X étant proportionnelle au nombre d'électrons dans le nuage électronique de l'atome, la longueur de diffusion des rayons X de l'or est bien plus grande que celle des éléments organiques (H, D, C, N, O). Les longueurs de diffusion neutronique et rayons X des différents éléments sont indiquées dans le *Tableau 17*. À mesure que la concentration en or augmente dans la solution le signal de diffusion des rayons X sera de plus en plus influencé par la présence des ions d'or. Etant donné que ceux-ci seront localisés dans la couronne de *PDMAEMA*, l'utilisation de la solution en contraste couronne nous permettra de comparer directement le signal neutrons et le signal X pour la même solution micellaire.

Atome	H	D	C	N	O	Cl	Au
$b_N$ (fm)	-0.374	0.667	0.665	0.940	0.580	0.958	0.760
$b_X$ (fm)	0.282	0.282	1.69	1.97	2.16	4.79	22.3

Tableau 17 : Longueur de diffusion neutronique ( $b_N$ ) et rayons X ( $b_X$ ) des éléments organiques, du chlore et de l'or.[140]

### 3. Intensité diffusée par des micelles de copolymère

Nous avons abordé dans le chapitre 2 de cette thèse l'origine et l'interprétation physique des facteurs de forme et de structure. Il existe des bases de données des facteurs de forme[94] généralistes, par exemple les facteurs de formes de sphères dures, de nanoparticules cœur couronne, de chaînes polymères en solution, etc. Dans le cas des micelles gelées de copolymères, l'intensité diffusée mesurée sur le détecteur peut être calculé au moyen de modèle combinant plusieurs de ces facteurs de forme. Les principales différences entre ces modèles se situent au niveau de la modélisation du comportement des chaînes de la couronne.

#### 3.1. Facteur de forme d'une micelle sphérique greffé de chaînes gaussiennes

Le plus simple de ces modèles consiste à modéliser la micelle par un cœur sphérique entouré de chaînes gaussiennes greffées à l'interface. L'intensité diffusée par une telle micelle ( $I_{micelle}$ ) a été déterminé par Pedersen et Gerstenberg[141, 142] et peut s'écrire comme suit :

$$I_{micelle}(q) = N_{ag}^2 \beta_{cœur}^2 \cdot P_{cœur}(q) + N_{ag} \beta_{chaînes}^2 \cdot P_{chaînes}(q) + 2 \cdot N_{ag}^2 \beta_{cœur} \beta_{chaînes} \cdot S_{cœur-chaînes}(q) + N_{ag} (N_{ag} - 1) \beta_{chaînes}^2 \cdot S_{interchaînes}(q) \quad (66)$$

Ce facteur de forme se décompose en 4 termes :

- $N_{ag}^2 \beta_{cœur}^2 \cdot P_{cœur}(q)$  est le terme d'autocorrélation du cœur (cœur de PS dans notre cas).
- $N_{ag} \beta_{chaînes}^2 \cdot P_{chaînes}(q)$  est le terme d'autocorrélation des chaînes de la couronne (chaînes de PDMAEMA dans notre cas).
- $2 \cdot N_{ag}^2 \beta_{cœur} \beta_{chaînes} \cdot S_{cœur-chaînes}(q)$  est le terme d'inter-corrélation entre les chaînes et le cœur.
- $N_{ag} (N_{ag} - 1) \beta_{chaînes}^2 \cdot S_{interchaînes}(q)$  est le terme de corrélation interchaînes.

Avec  $N_{ag}$  le nombre d'agrégation de la micelle c'est-à-dire le nombre de copolymères qui la constituent.  $\beta_{cœur}$  et  $\beta_{chaînes}$  sont respectivement l'excès de longueur de diffusion du cœur et des chaînes[143] de la couronne. On a  $\beta_{cœur} = V_{cœur} \cdot (\rho_{cœur} - \rho_{solvant})$  et  $\beta_{chaînes} = V_{chaînes} \cdot (\rho_{chaînes} - \rho_{solvant})$  avec  $\rho$  les densités de longueur de diffusion et  $V_{cœur}$  et  $V_{chaînes}$  les volumes du bloc constituant le cœur et des chaînes de la couronne. Les termes  $\beta_{cœur}$  et  $\beta_{chaînes}$  modulent

l'intensité diffusée par chaque bloc, on remarque que plus le contraste des chaînes ou du cœur avec la solution est grand, plus ce terme est grand. Ainsi en contraste cœur  $\beta_{chaînes} \approx 0 \text{ \AA}^{-1}$  et le facteur de forme de la micelle est égal au facteur de forme adimensionné du cœur multiplié par un facteur d'intensité  $N_{ag}^2 \beta_{cœur}^2$ .

Les termes  $P_{cœur}$ ,  $P_{chaînes}$ ,  $S_{cœur-chaînes}$ ,  $S_{interchaînes}$  sont développés ci-dessous. Pour aller plus loin nous indiquons la publication de référence pour chacun de ces termes.

$$P_{cœur}(q, R_c) = \phi(qR_c)^2 = \left( 3 \cdot \frac{\sin(qR_c) - qR_c \cos(qR_c)}{(qR_c)^3} \right)^2 \quad (67)$$

avec  $R_c$  le rayon du cœur.

Rayleigh, 1911 [143]

$$P_{chaînes}(q, R_g) = 2 \cdot \frac{\exp(-R_g^2 q^2) - 1 + R_g^2 q^2}{(R_g^2 q^2)^2} \quad (68)$$

avec  $R_g$  le rayon de giration de la chaîne.

Debye, 1947 [144]

$$S_{cœur-chaînes}(q, R_c, R_g, d) = \phi(qR_c) \cdot \frac{1 - \exp(-R_g^2 q^2)}{R_g^2 q^2} \cdot \frac{\sin(q(R_c + dR_g))}{q(R_c + dR_g)} \quad (69)$$

Avec  $d$  un paramètre décrivant l'interpénétration des chaînes de la couronne et du cœur,  $d = 1$  quand il n'y a pas d'interpénétration.

Hammouda, 1992 [145] et Pedersen et Gerstenberg, 1996 [141]

$$S_{interchaînes}(q, R_c, d, R_g) = \left( \frac{1 - \exp(-R_g^2 q^2)}{R_g^2 q^2} \right)^2 \cdot \left( \frac{\sin(q(R_c + dR_g))}{q(R_c + dR_g)} \right)^2 \quad (70)$$

Hammouda, 1992 [145] et Pedersen et Gerstenberg, 1996 [141]

Les contributions de chacun de ces termes à l'intensité totale diffusée par la micelle est tracé en Figure 119 pour une micelle de  $PS_{30} - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  modélisée comme une micelle composée d'un cœur sphérique entouré de chaînes gaussiennes. On remarque que l'intensité diffusée par la micelle complète est, dans le cas d'un contraste couronne, principalement dû à l'auto-corrélation des chaînes (ligne brisée rouge) et la corrélation interchaîne (ligne pointillée rouge). La corrélation interchaîne est la corrélation de la couronne, c'est-à-dire le signal dû à l'organisation des chaînes les unes par rapport aux autres. L'auto-corrélation des chaînes décrit quant à elle l'organisation de chaque chaîne, i.e. sa conformation et notamment son extension dans la solution.

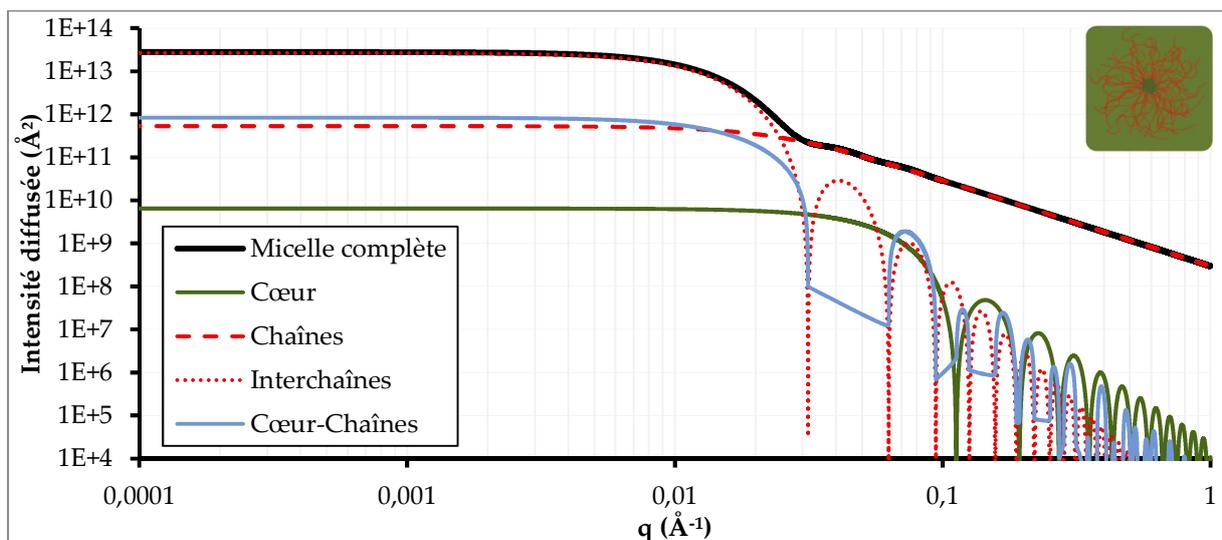


Figure 119 : Tracé de la contribution du cœur ( $P_{\text{cœur}}$ , vert), des chaînes ( $P_{\text{chaînes}}$ , ligne brisée rouge et  $S_{\text{interchaînes}}$ , ligne pointillée rouge) et de l'intercorrélacion entre les chaînes et le cœur ( $S_{\text{cœur-chaînes}}$ , bleu, les points négatifs ne sont pas tracés) à l'intensité diffusée par une micelle sphérique entourée de chaînes gaussiennes ( $I_{\text{micelle}}$ , noir). Les paramètres utilisées sont  $R_c = 40 \text{ \AA}$ ,  $R_g = 60 \text{ \AA}$ ,  $N_{ag} = 50$  avec les densités de longueur de diffusion du PS<sup>d</sup> pour le cœur, du PDMAEMA pour les chaînes et de D<sub>2</sub>O pour le solvant (contraste couronne).

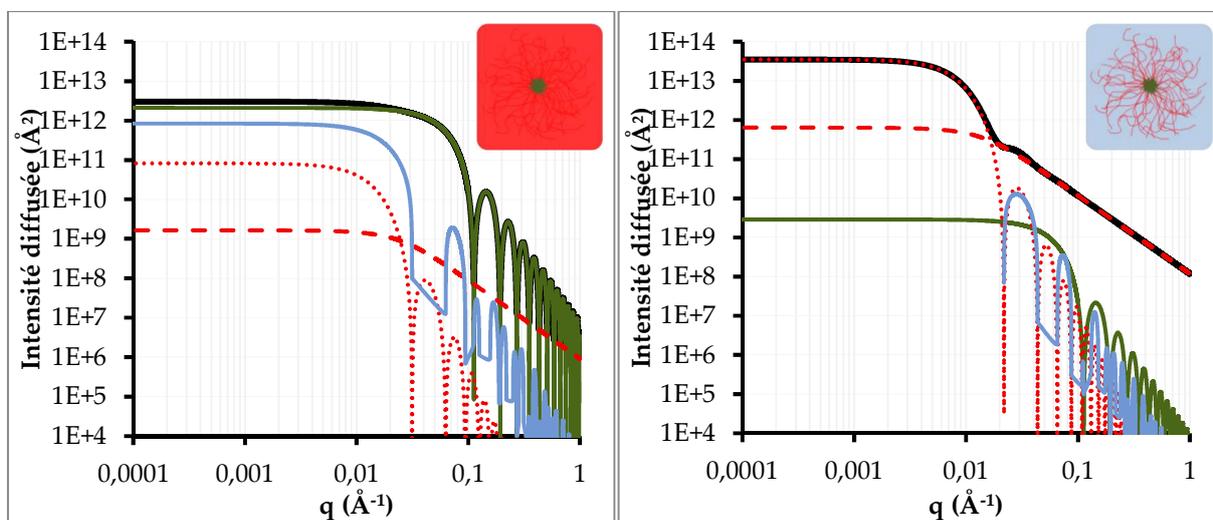


Figure 120 : Tracé de la contribution du cœur ( $P_{\text{cœur}}$ , vert), des chaînes ( $P_{\text{chaînes}}$ , ligne brisée rouge et  $S_{\text{interchaînes}}$ , ligne pointillée rouge) et de l'intercorrélacion entre les chaînes et le cœur ( $S_{\text{cœur-chaînes}}$ , bleu, les points négatifs ne sont pas tracés) à l'intensité diffusée par une micelle sphérique entourée de chaînes gaussiennes ( $I_{\text{micelle}}$ , noir). Les paramètres utilisées sont  $R_c = 40 \text{ \AA}$ ,  $R_g = 60 \text{ \AA}$ ,  $N_{ag} = 50$  avec les densités de longueur de diffusion du PS<sup>d</sup> pour le cœur et du PDMAEMA pour les chaînes. Le solvant a une densité de longueur de diffusion de  $0.6 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (contraste cœur, graphe de gauche) ou de  $3 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  (contraste total, graphe de droite) toutes choses égales par ailleurs.

Chacun des 4 termes présente un plateau d'intensité constante pour les petits  $q$  et une enveloppe décroissante en loi de puissance. La position du plateau d'intensité correspond au préfacteur du terme et donc notamment aux  $\beta_{\text{cœur}}$  et  $\beta_{\text{chaînes}}$ . On appelle la droite reliant les maxima successifs de chaque terme l'enveloppe de celle-ci. La loi de puissance décroissante de l'enveloppe peut être déterminée à partir de l'expression mathématique (Tableau 18).

Terme	Cœur	Chaînes	Interchaînes	Cœur-chaînes
Préfacteur	$N_{ag}^2 \beta_{\text{cœur}}^2$	$N_{ag} \beta_{\text{chaînes}}^2$	$N_{ag}(N_{ag} - 1) \beta_{\text{chaînes}}^2$	$2 \cdot N_{ag}^2 \beta_{\text{cœur}} \beta_{\text{chaînes}}$
Loi de puissance à grands $q$	$\frac{1}{(R_c q)^4}$	$\frac{1}{(R_g q)^2}$	$\frac{1}{(R_g q)^4}$	$\frac{1}{(R_g q)^2 \cdot (R_c q)^2}$

Tableau 18 : Préfacteur et loi de puissance à grands  $q$  de l'enveloppe de chacun des termes permettant de calculer l'intensité diffusée par une sphère entourée de chaînes gaussiennes.

On remarque que le terme d'autocorrélation des chaînes est le seul à avoir une loi de puissance en  $q^{-2}$ , *a contrario* des autres qui ont tous une loi de puissance en  $q^{-4}$ . Ce sera toujours ce terme qui fixera le comportement à grands  $q$  de l'intensité diffusée par les micelles gelées (Figure 119 et Figure 120 de droite). Dans ces simulations, nous avons utilisé les valeurs de DLD correspondant aux valeurs que nous avons utilisées pour nos expériences pour lesquelles le préfacteur du terme de chaîne n'est pas strictement nul en contraste cœur ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}} = 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  alors que le  $\rho_{\text{fondeu,PDMAEMA}} = 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ). Ce préfacteur est cependant tellement faible que la loi de puissance en  $q^{-2}$  n'apparaît pas dans les gammes de  $q$  sondées (Figure 120, gauche).

Il est possible de séparer l'intensité diffusée par les micelles  $I_{\text{micelle}}$  en deux parties, l'une dépendant de la structure de la micelle (rayon du cœur et de la couronne notamment) et comprenant les termes  $P_{\text{cœur}}$ ,  $S_{\text{interchaînes}}$  et  $S_{\text{cœur-chaînes}}$ ; l'autre constituée du seul terme  $P_{\text{chaînes}}$  et décrivant les fluctuations des chaînes dans la couronne. La première partie est intégralement constituée de terme dont la décroissance à grands  $q$  suit une loi de puissance en  $q^{-4}$  tandis que la seconde suit une loi de puissance différente ( $q^{-2}$  dans le cas de chaînes gaussiennes). Cette séparation et ces lois de puissances à grand  $q$  sont toujours possibles y compris dans le cas d'autres modèles de micelles gelées n'utilisant pas des chaînes gaussiennes.

### 3.2. Loi de puissance de l'auto-corrélation des chaînes

Dans le cas de micelles d'un copolymère où les chaînes solubles sont en solvant  $\theta$ , ce modèle de chaînes gaussiennes convient parfaitement. Cependant dans le cas où les chaînes de la couronne sont en bon solvant ou en mauvais solvant celui-ci doit être adapté. Il existe des modèles décrivant le facteur de forme de la micelle complète dans ces différents cas en fonction de

l'exposant de Flory  $\nu$ , notamment le modèle développé par Förster et ses collaborateurs[146]. Ce modèle adapte le profil de densité décroissant des chaînes de copolymères en étoiles à partir du centre de celles-ci, calculé par Daoud et Cotton[147]. La micelle est modélisée par une couronne de densité décroissante autour d'un cœur sphérique (Figure 121).

Le cœur étant inchangé par rapport au modèle précédent, le terme  $P_{cœur}$  reste celui exprimé en équation (67). Les trois autres termes sont par contre modifiés. L'expression exacte peut être trouvée dans la publication de Förster et collaborateurs[146], nous nous contenterons dans cette thèse de présenter l'évolution du terme d'autocorrélation des chaînes  $P_{chaînes}$  puisque c'est lui qui fixera le comportement à grands  $q$  de l'intensité diffusée.

Il a été montré par Förster et Burger[148] que le terme  $P_{chaînes}$  suit une loi de puissance en  $(qR_g)^{-\frac{1}{\nu}}$  à grands  $q$ ,  $\nu$  étant l'exposant de Flory. On retrouve ainsi la loi de puissance en  $(qR_g)^{-2}$  dans le cas de chaînes en solvant ( $\nu = \frac{1}{2}$ ). Les lois de puissances suivies par  $P_{chaînes}$  à grand  $q$  sont indiquées dans le Tableau 19.

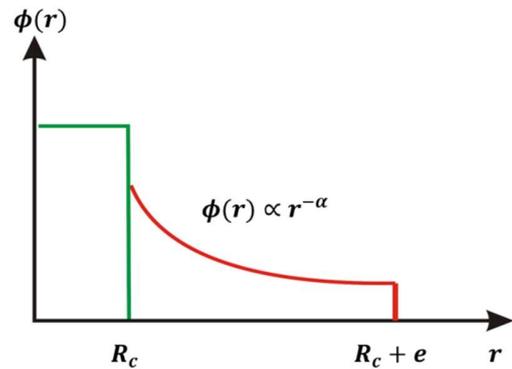


Figure 121 : Profil de la distribution des chaînes  $\phi(r)$  en fonction de la distance an centre de la micelle  $r$ . La densité du cœur est constante (en vert) pour  $r < R_c$  et exponentiellement décroissante pour  $R_c < r < R_c + e$  avec  $e$  l'épaisseur de la couronne. Pour une micelle sphérique, on a  $\alpha = \frac{2 \cdot (3\nu - 1)}{2\nu}$  avec  $\nu$  l'exposant de Flory.

Tableau 19 : Coefficient  $\alpha$  du profil de distribution de la Figure 121 et loi de puissance de  $P_{chaînes}$  à grands  $q$  en fonction de l'exposant de Flory  $\nu$ .

$\nu$	$\alpha$	Loi de puissance	Description
1/3	0	$(qR_g)^{-4}$ ***	Chaînes de la couronne effondrée sur le cœur
1/2	1	$(qR_g)^{-2}$	Chaînes en solvant $\theta$
3/5	4/3	$(qR_g)^{-1.7}$	Chaînes en bon solvant
1	2	$(qR_g)^{-1}$	Chaînes en conformation étendue (bâton)

\*\*\* L'expression  $(qR_g)^{-\frac{1}{\nu}}$  n'est plus valable dans le cas de chaînes effondrées, l'autocorrélation n'est dans ce cas plus différente de la corrélation interchaîne et suit donc une loi de puissance en  $q^{-4}$ .

Ainsi le comportement à grands  $q$  de l'intensité diffusée par les micelles gelées permet de déterminer si les chaînes de la couronne sont en bon solvant ou non, notamment si l'on se place

en contraste couronne où les termes  $P_{chaînes}$  et  $S_{interchaînes}$  sont grands devant les deux autres termes.

### 3.3. Facteur de structure

Si les micelles présentent une organisation supra-micellaire, l'intensité diffusée peut s'écrire simplement comme le produit du facteur de forme par le facteur de structure parce que les micelles sont des objets centro-symétriques[149]. Le facteur de structure à considérer va dépendre des interactions inter-micelles dans le système :

Dans le cas répulsif, le facteur de structure va présenter un pic de corrélation intense à  $q$  intermédiaire liés à la distance caractéristique entre les objets et une très faible intensité à très petits  $q$  traduisant la faible compressibilité osmotique dans le système. A grands  $q$ , le facteur de structure tend vers 1 par principe. Dans le cas de micelles gelées que nous considérons, le facteur de structure le plus simple que l'on peut considérer est le facteur de structure de sphères dures pour lequel il existe une expression analytique (approximation de Percus-Yevick)[149]. Le facteur de structure de micelles répulsives distantes de 200 Å en fonction de  $q$  ainsi que l'effet du facteur de structure sur l'allure de l'intensité diffusée par la solution micellaire avec et sans la prise en compte de celui-ci sont présentés sur la Figure 122.

Dans le cas attractif, la forte compressibilité osmotique se traduit par une remontée de l'intensité diffusée aux petits  $q$ . Dans le cas où ces attractions mènent à la formation d'agrégats, cette remontée présente une loi de puissance constante en  $q^{-D}$  à petits  $q$ , avec  $D$  la dimension fractale de l'agrégat. Cette dimension dépend notamment des mécanismes d'agrégation entre objets. Dans le cas de sphères, elle est de  $D = 1.78$  pour de l'agrégation de type *Agrégation Limitée par la Diffusion* (DLA) et 2.1 dans le cas de l'*Agrégation Limitée par la Réaction* (RLA). Un facteur de structure en simple loi de puissance en  $q^{-D}$  permet ainsi de modéliser l'état d'agrégation à petits  $q$ [149].

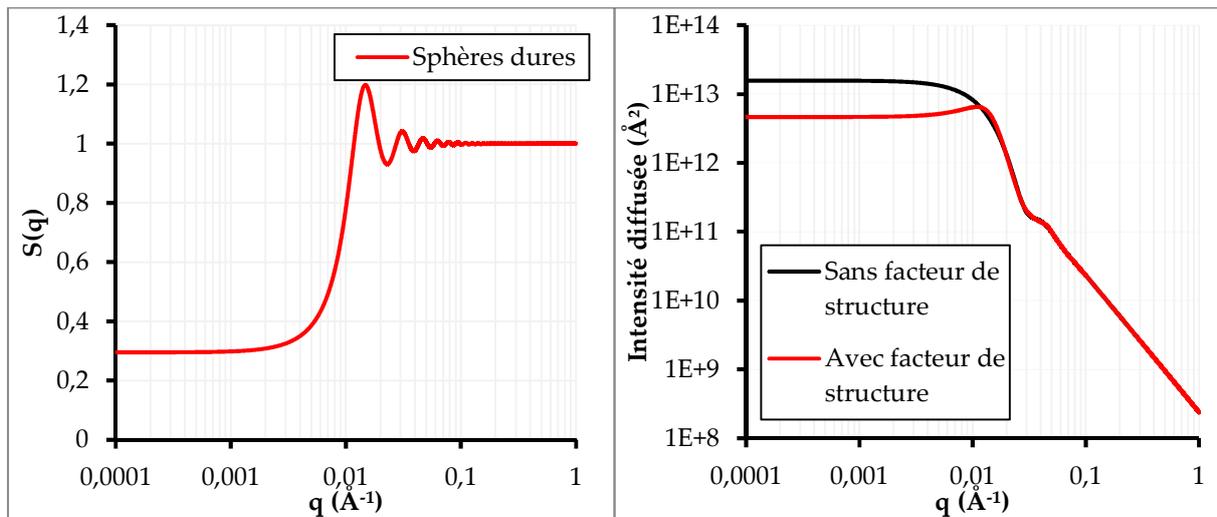


Figure 122 : Facteur de structure  $S(q)$  de sphères dures distantes de  $200 \text{ \AA}$  en fonction de  $q$  (graphe de gauche). Tracé de l'intensité diffusée par les micelles gaussiennes de la Figure 119 sans facteur de structure (en noir) et avec un facteur de structure de sphères dures distantes de  $200 \text{ \AA}$  (en rouge).

### 3.4. Bilan et comparaison avec les gammes de $q$ sondées durant cette thèse

L'intensité diffusée par une solution micellaire de micelles gelées de copolymère à blocs peut être divisée en trois gammes de  $q$  :

- Aux petits  $q$ , typiquement  $q < 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ , on sonde les grandes distances caractéristiques c'est-à-dire les distances inter-micelles. Le facteur de structure a une grande influence dans cette gamme.
- Aux grands  $q$ , typiquement  $q > 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , on sonde les petites distances caractéristiques c'est-à-dire l'organisation des chaînes. La loi de puissance de l'intensité diffusée permet de déterminer si les chaînes sont en bon solvant ou non.
- Aux moyens  $q$ , typiquement  $10^{-2} \text{ \AA}^{-1} < q < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ , on sonde les distances caractéristiques intermédiaires. Les facteurs dominants dans cette gamme seront les termes de corrélation du cœur et/ou de la couronne selon le contraste choisi. Cette gamme est cependant moins facilement interprétable puisque le facteur de structure et l'autocorrélation des chaînes auront un impact non négligeable sur l'intensité diffusée aux bornes de cette gamme.

Les gammes de  $q$  et les objets observés sont représentés sur la Figure 123. Nous avons également indiqué les gammes de  $q$  sondées lors de chaque expérience effectuée lors de cette thèse.

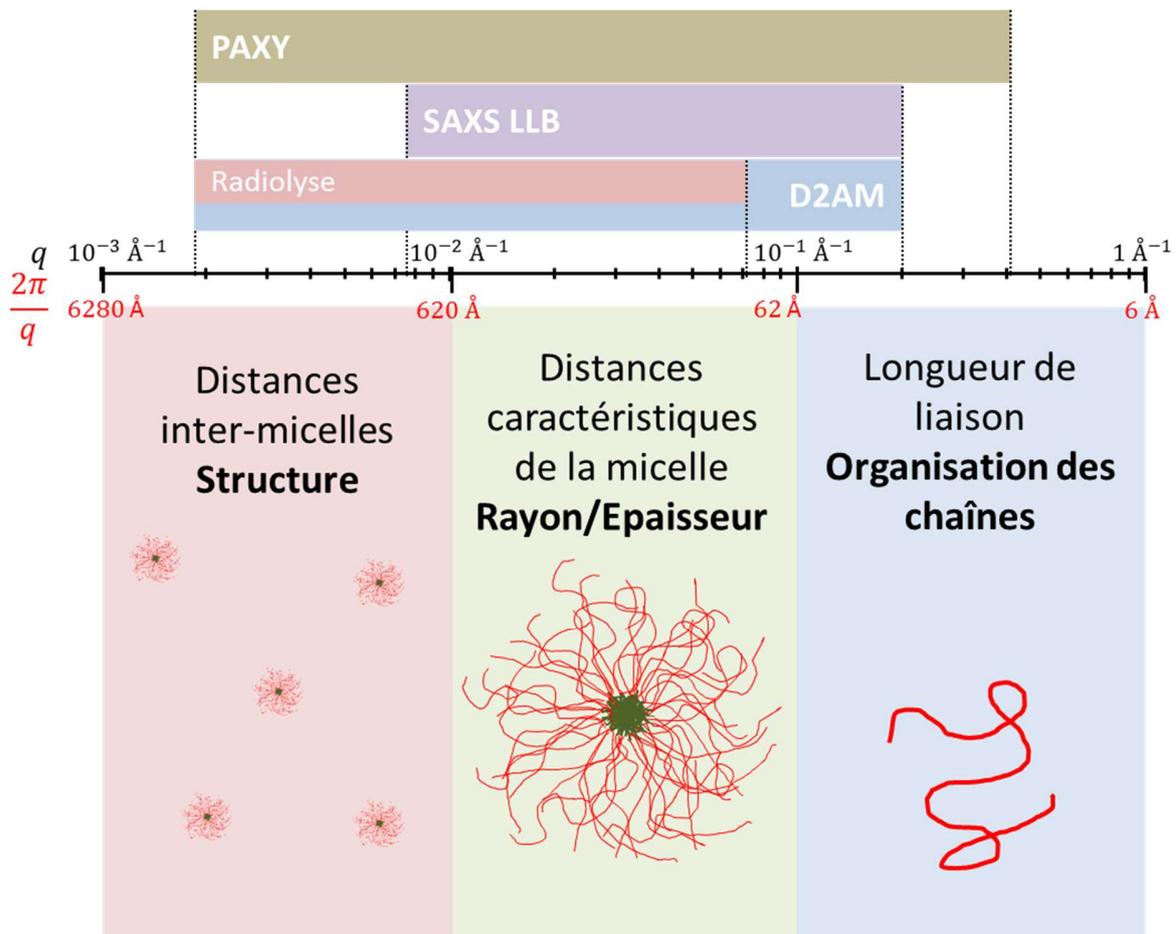


Figure 123 : Représentation schématique des objets observés en fonction de la gamme de  $q$  étudiée (en dessous de l'axe des  $q$ ). Au-dessus de l'axe des  $q$ , les gammes de  $q$  sondées lors de chaque expérience effectuée pendant cette thèse.

#### 4. Conformation de micelles de copolymères similaires à *PS – PDMAEMA*

Des micelles gelées de copolymères proches des copolymères de *PS – PDMAEMA* ont été étudiées lors de la thèse d'Angelina Roudot[40], notamment l'influence du  $pH$  et de la force ionique sur la conformation des chaînes du bloc hydrophile. Le copolymère utilisé lors de cette étude comprenait un bloc hydrophobe de 37 motifs styrène deutérés et un bloc hydrosoluble statistique comprenant 21 motifs styrène deutérés et 52 motifs *DMAEMA* non deutérés. La formule du copolymère est donc  $PS_{37}^d - P(S_{21}^d - st - DMAEMA_{52})$ .

Nous présentons en Figure 124 l'intensité diffusée en contraste couronne en fonction du  $pH$  ( $pH = 3 ; 5$  et  $6$ ) et en fonction de la force ionique (à  $pH = 3$  avec des concentrations en *KCl* de 0 ; 10 et 100 mM) pour le copolymère  $PS_{37}^d - P(S_{21}^d - st - DMAEMA_{52})$ .

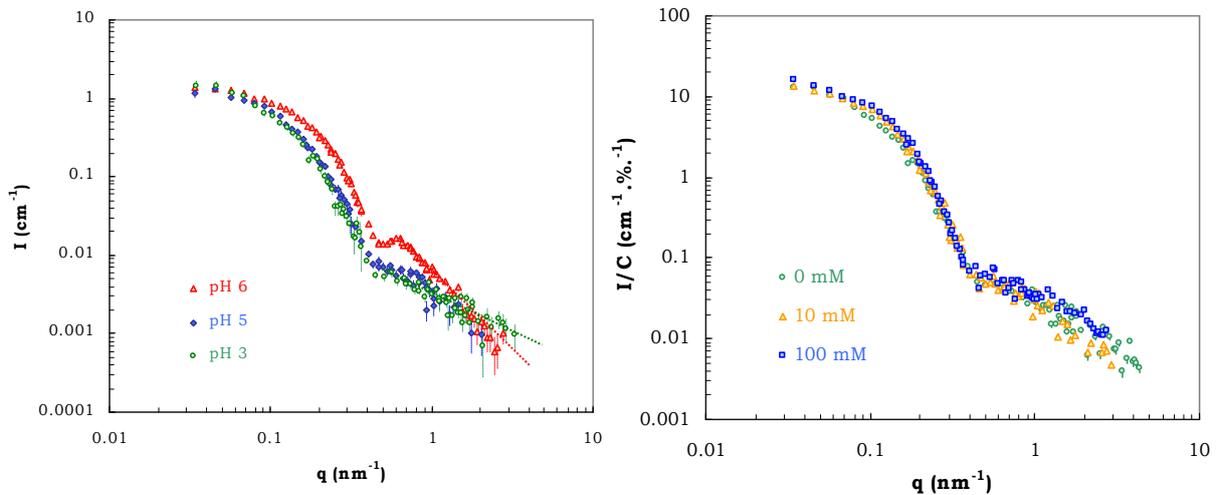


Figure 124 : Intensité diffusée en contraste couronne en fonction de  $q$  ( $\text{nm}^{-1}$ ) pour des micelles de  $PS_{37}^d - P(S_{21}^d - st - DMAEMA_{52})$  en fonction du  $pH$  (graphe de gauche) et de la concentration en  $KCl$  à  $pH = 3$  (graphe de droite). Graphes reproduits de la thèse d'Angelina Roudot[40],  $q$  est exprimé en  $\text{nm}^{-1}$ .

La composition du copolymère étudié lors des travaux de thèse d'Angelina Roudot est suffisamment proche de celle de nos copolymères pour que les comportements observés à cette occasion soient attendus dans notre cas. L'analyse des intensités diffusées par la couronne des micelles gelées de  $PS_{37}^d - P(S_{21}^d - st - DMAEMA_{52})$  en fonction du  $pH$  (Figure 124, gauche) a notamment permis de révéler :

- une contraction de la couronne entre les micelles à  $pH = 3$  et 5 et à  $pH = 6$  (décalage du facteur de forme de la couronne vers la droite).
- Un passage d'une loi de puissance en  $q^{-1}$  à grands  $q$  pour les  $pH = 3$  et 5 à une loi de puissance en  $q^{-2}$  à  $pH = 6$ .

La loi de puissance en  $q^{-1}$  à grands  $q$ , associée à des chaînes en conformation bâton, est caractéristique des chaînes de polyélectrolyte. En effet les charges le long de la chaîne induisent une rigidification de la chaîne qui s'étend en solution. Cette conformation bâton pour les polyélectrolytes a été observée pour des micelles d'autres polyélectrolytes par Muller et collaborateurs[35, 150] par exemple. Le  $pK_a$  du *PDMAEMA* étant de 6, le passage de chaînes en conformation bâton à des chaînes gaussiennes (loi de puissance en  $q^{-2}$ ) s'explique assez logiquement par le passage d'une chaîne complètement chargée à une chaîne chargée seulement en partie ce qui diminue à la fois la propension des chaînes à s'étendre de façon rigide et l'affinité avec l'eau, et donc la qualité du solvant. Les chaînes hydrophiles étant moins étendues à  $pH = 6$ , il est logique que la couronne soit légèrement plus petite (décalage vers les grands  $q$  du facteur de forme) que pour les deux  $pH$  plus faibles.

L'effet de la concentration en *KCl* sur la conformation des chaînes de la couronne à  $pH = 3$  (Figure 124, droite) est par contre beaucoup plus faible. À une concentration de 100 mM il semble y avoir une légère contraction de la couronne qui pourrait être associée à un écrantage partiel des charges. L'effet reste cependant réduit ce qui est cohérent avec l'effet faible de la concentration en *KCl* sur la monocouche de *PS - PDMAEMA* observé au chapitre 3 de cette thèse.

### III. Etude des micelles gelées de **PS – PDMAEMA**

Dans cette partie nous présenterons tout d'abord la conformation des micelles gelées formées par la technique de micellisation présentée précédemment. Nous verrons ensuite comment cette conformation est modifiée par l'ajout progressif d'ions  $AuCl_4^-$  dans la solution micellaire. Ces conformations ont été déterminées en analysant les résultats d'expériences de SANS effectuées sur le diffractomètre PAXY au Laboratoire Léon Brillouin.

#### 1. Solutions mères utilisées

Les micelles gelées étant des objets hors équilibre, les caractéristiques de la solution micellaire formée varient d'une synthèse à l'autre. Pour minimiser au maximum cette variabilité nous avons synthétisé des solutions micellaires mères. Elles sont listées dans le Tableau 20. Les solutions utilisant  $HCl$  et la température de 92 °C pour la synthèse des micelles sont chronologiquement plus anciennes que les expériences de radiolyse de surface. Après avoir constaté la nécessité d'utiliser l'acide  $HNO_3$  en lieu et place d' $HCl$  lors des expériences de radiolyse, la 4<sup>ème</sup> solution mère a été synthétisée en utilisant une température de synthèse plus élevée pour réduire l'agrégation constatée sur les 3 premières solutions. Au final cette dernière s'est révélée de meilleure qualité, présentant moins d'agrégation des micelles et a donc été utilisée à la fois pour l'étude de la conformation des chaînes  $PDMAEMA$  en présence d'or et pour la radiolyse. Les 3 autres solutions mères seront néanmoins utilisées pour l'étude de la conformation du cœur par variation de contraste.

Copolymère	Solvant	Contraste	Acide	T (°C)
$PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$	$D_2O$	Couronne	$HCl$	92 °C
$PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$	$H_2OD_2O$	Cœur	$HCl$	92 °C
$PS_{36} - PDMAEMA_{110}$	$D_2O$	Total	$HCl$	92 °C
$PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$	$D_2O$	Couronne	$HNO_3$	95 °C

Tableau 20 : Solutions micellaires mères, de concentration massique en copolymère égale à 0.5%<sub>w</sub>, utilisées au cours de cette thèse.

La fraction massique en copolymère dissout dans la solution est de 0.5%<sub>w</sub> et la gamme de concentration en  $AuCl_4^-$  étudiée va de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  à  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . À  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on a un ion  $AuCl_4^-$  pour 30 monomères  $DMAEMA$  tandis qu'à  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , on a autant d'ions  $AuCl_4^-$  que de monomère  $DMAEMA$ .

Le  $pH$  choisi pour l'ensemble des solutions mères de ce chapitre est  $pH = 1$ . Nous avons choisi un  $pH$  plus faible que le  $pH = 2$  utilisé pour l'étude de la monocouche en surface. Ce choix est fait afin que l'ajout de l'acide  $HAuCl_4$  soit négligeable devant la concentration en  $H^+$  en solution sur une plus grande gamme de concentration en ions  $AuCl_4^-$  en solution. À un  $pH = 2$  on

peut considérer que le  $pH$  de la solution et sa force ionique varient peu pour des concentrations finales en  $AuCl_4^-$  de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  maximum. À un  $pH = 1$ , cette concentration maximale devient  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

Les expériences de SANS étant effectuées sur des fioles de 800  $\mu\text{L}$  et les expériences de SAXS sur des capillaires de quelques  $\mu\text{L}$ , le protocole utilisé pour toutes les expériences effectuées était de prélever 1 mL de la solution mère puis d'ajouter la quantité d' $AuCl_4^-$  nécessaire pour obtenir la concentration en solution souhaitée dans ce prélèvement. Le volume nécessaire à la mesure était ensuite prélevé dans la solution d'1 mL formée.

## 2. Conformation des micelles gelées de **PS – PDMAEMA** en $pH$ acide.

Afin de déterminer la conformation des micelles de **PS – PDMAEMA** nous avons utilisé la variation de contraste afin de masquer successivement le cœur et la couronne. Nous avons mesuré l'intensité diffusée en fonction de  $q$  sur les solutions micellaires de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  en contraste cœur et couronne ainsi que sur la solution de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  en contraste total (Figure 125).

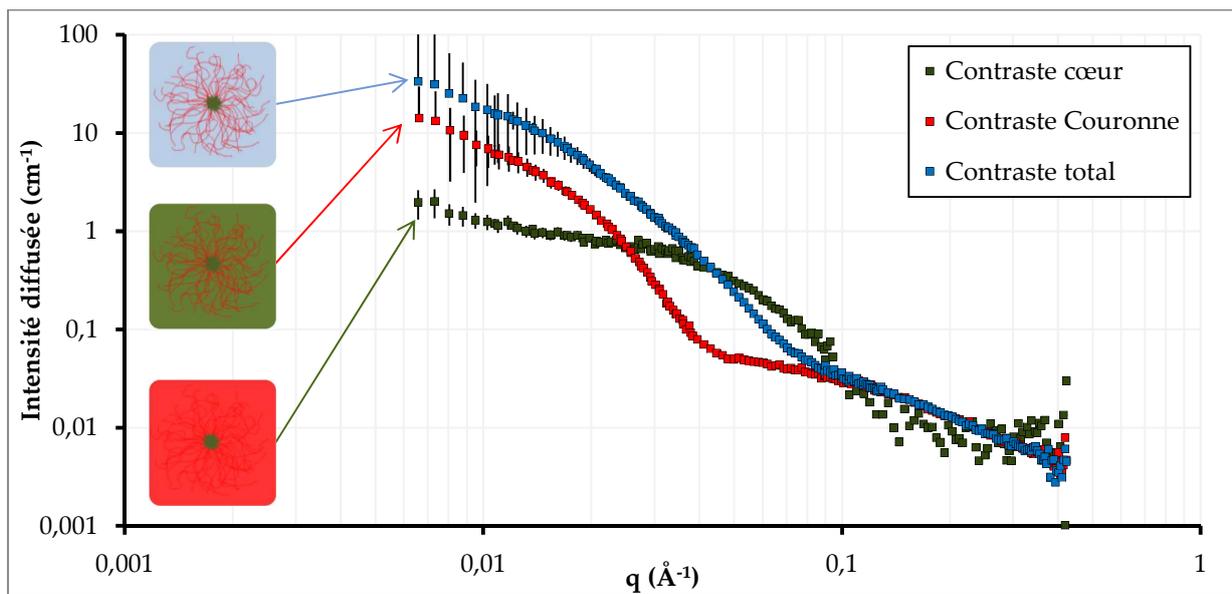


Figure 125 : Intensité diffusée en SANS par les solutions micellaires de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  (contraste couronne, rouge) et  $H_2OD_2O$  (contraste cœur, vert) et de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  dans  $D_2O$  (contraste total) avec  $HCl$  comme acide fort.

On observe sur ce graphe que l'intensité diffusée en contraste total et en contraste couronne est la même pour  $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui était attendu puisque dans cette gamme le terme d'intensité dominant correspond à l'autocorrélation des chaînes. Ceci confirme que les couronnes

des micelles de  $PS_{36} - PDMAEMA_{110}$  et de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  se comportent de façon similaire.

### 2.1. Conformation du cœur

La conformation du cœur peut être déterminée grâce à la mesure en contraste cœur. L'intensité diffusée par le cœur peut être ajustée par sphères de rayon  $R_c = 30 \text{ \AA}$  polydisperses. La dispersité a été prise gaussienne d'écart type  $9 \text{ \AA}$ . La légère remontée à  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  est modélisée par un facteur de structure fractal. Ce facteur de structure correspond alors à des objets agrégés de  $220 \text{ \AA}$  de rayon et le facteur fractal est  $D = 1.7$ , une valeur très proche de celle attendue dans le cas de l'agrégation RLA.

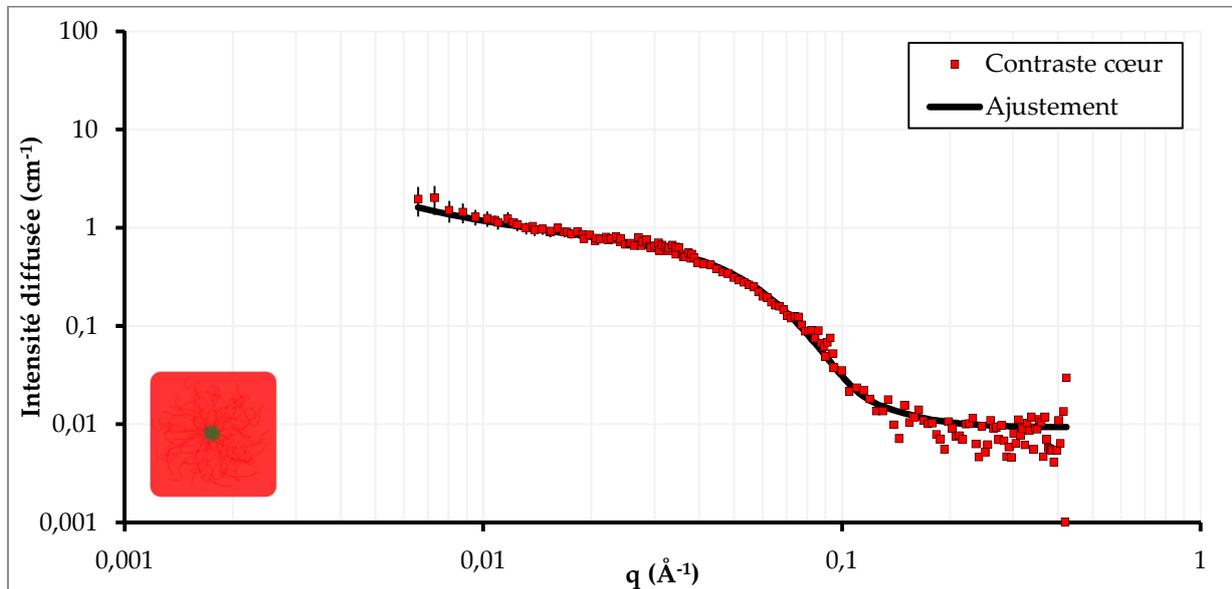


Figure 126 : Intensité diffusée en SANS par les cœurs de micelles de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $H_2OD_2O$  à  $pH = 1$  (marqueurs rouges) et l'ajustement par des sphères polydisperses de  $R_c = 30 \mp 9 \text{ \AA}$  avec un facteur de structure fractal de facteur  $D = 1.7$  et un rayon d'agrégat de  $220 \text{ \AA}$ .

En tenant compte du volume d'un bloc  $PS_{30}^d = 4.8 \cdot 10^3 \text{ \AA}^{-3}$ , on peut déterminer le nombre d'agrégation moyen à  $N_{ag} = 24$  pour un cœur de  $30 \text{ \AA}$  de rayon et pouvant varier de  $N_{ag} = 8$  ( $R_c = 21 \text{ \AA}$ ) pour les micelles les plus petites à  $N_{ag} = 50$  ( $R_c = 39 \text{ \AA}$ ) pour les plus grandes. Cette dispersité des tailles de micelles est bien supérieure à la dispersité de taille des blocs  $PS_{30}^d$  ( $\mathcal{D} = 1.1$ ) et peut donc être attribuée au protocole expérimental de synthèse des micelles gelées imparfait.

## 2.2. Conformation de la couronne

La conformation du cœur a été déterminée grâce à la mesure de l'intensité diffusée par la couronne des micelles avec les solutions de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  avec  $HCl$  ou  $HNO_3$  comme acide fort.

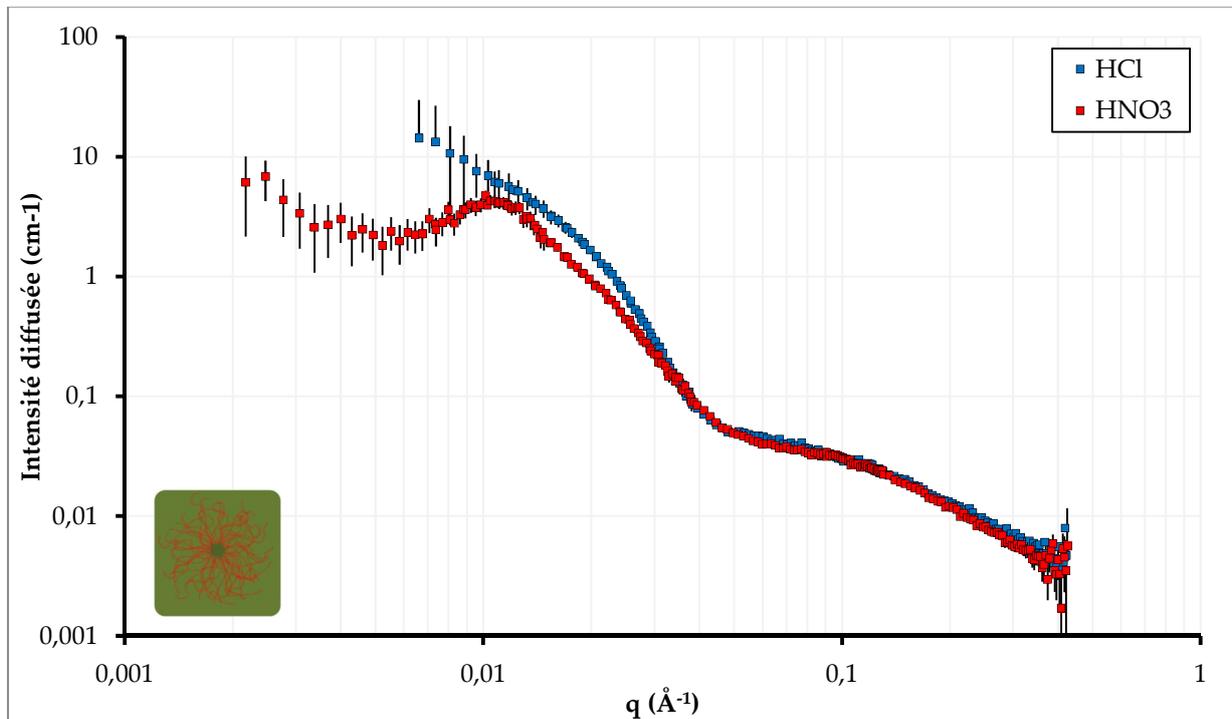


Figure 127 : Intensité diffusée en SANS par les cœurs de micelles de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  à  $pH = 1$  fixé avec  $HNO_3$  (marqueurs rouges) ou  $HCl$  (marqueurs bleus).

On observe des différences notables entre les deux courbes pour  $q < 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  et un bon accord pour  $q > 3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Si l'on se réfère aux tailles caractéristiques sondées on peut en déduire que l'autocorrélation des chaînes est reproductible entre les deux solutions. Il n'y a donc pas de différence notable de conformation des chaînes entre les deux solutions micellaires.

La différence observée à petits  $q$  est attribuable à une différence du facteur de structure. En effet, on a observé sur toutes les solutions mères synthétisées à  $92^\circ C$  une remontée de l'intensité aux petits  $q$  (Figure 125). Ce genre de remontée caractéristique peut généralement être associé à la formation d'agrégats de grande taille. Dans le cas de la solution mère synthétisée avec  $HNO_3$  en acide fort et à  $95^\circ C$ , cette remontée aux petits  $q$  est bien moins intense et n'est décelable que pour les  $q < 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . L'absence d'agrégats peut être attribuée à une meilleure solubilisation des copolymères lors de la formation des micelles, *a priori* du fait l'augmentation de température de  $3^\circ C$  plutôt que le choix d'acide fort ; en effet aucune variation claire du comportement de la monocouche de copolymère en fonction de l'acide fort n'a été observée dans les chapitres

précédents. Cette solution micellaire synthétisée à 95°C contient moins d'agrégats ce qui permet d'observer un maximum de la courbe d'intensité diffusée pour  $q = 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Ce maximum peut être attribué à un facteur de structure d'objets distants d'environ  $\frac{2\pi}{q_{max}} \approx 600 \text{ \AA}$ .

Pour déterminer la loi de puissance de l'intensité diffusée à grands  $q$  nous avons tracé en Figure 128 les intensités diffusées par les deux solutions micellaires multipliées par  $q^1$ ,  $q^{1.7}$  et  $q^2$ . La solution micellaire synthétisée à 95°C avec  $HNO_3$  comme acide fort est en bleu et celle synthétisée avec  $HCl$  à 92°C en rouge.

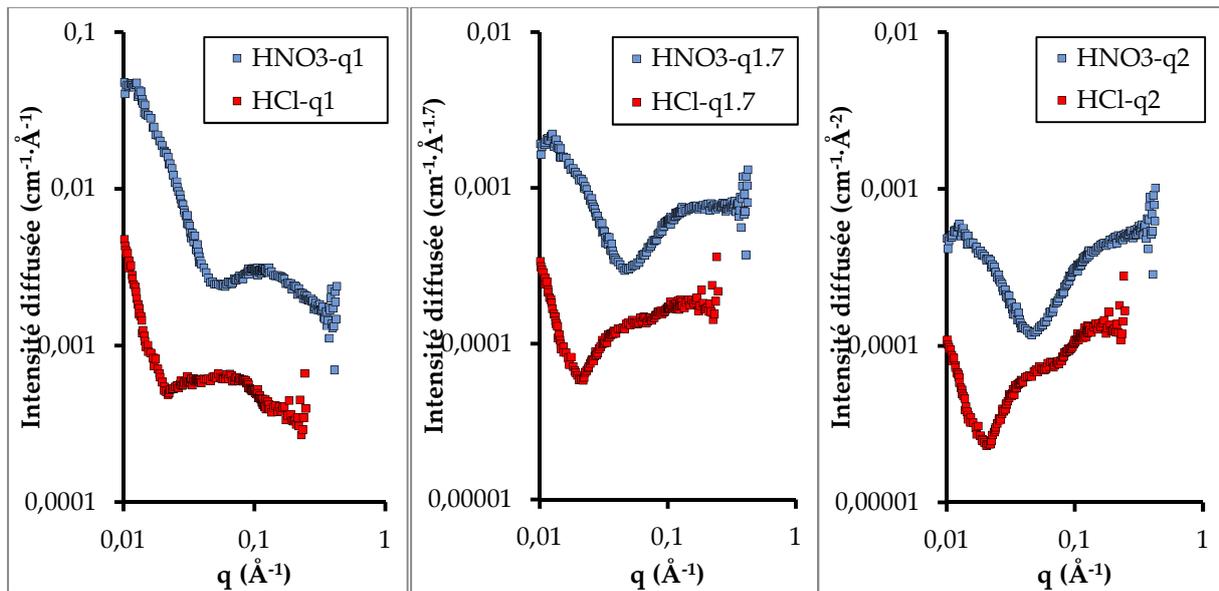


Figure 128 : Intensité diffusée en SANS multipliée par  $q^1$  (graphe de gauche) et  $q^{1.7}$  (graphe central) et  $q^2$  (graphe de droite) pour les solutions micellaires de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  à  $pH = 1$  fixé par  $HCl$  (bleu) ou  $HNO_3$  (rouge).

Les courbes d'intensité multipliées par  $q^{1.7}$  sont d'intensité constante pour  $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$  contrairement à celles multipliées par  $q^2$  qui sont croissantes ou  $q$  qui sont décroissantes. La loi de puissance des chaînes à grand  $q$  est donc de  $q^{-1.7}$  ce qui correspond à des chaînes en bon solvant (Tableau 19) mais pas en conformation bâton ( $q^{-1}$ ) comme observée lors de la thèse d'Angelina Roudot[40]. Cette différence peut s'expliquer par les différences de forces ioniques entre la solution micellaire la plus acide étudiée lors de ce précédent travail ( $pH = 3$ ) et nos solutions micellaires où  $pH = 1$ . La longueur de Debye  $\lambda_D$  à  $pH = 1$  est de seulement  $10 \text{ \AA}$  contre  $30 \text{ \AA}$  à  $pH = 2$  et  $90 \text{ \AA}$  à  $pH = 3$ . Ainsi lors des mesures effectuées à  $pH = 3$  (Figure 124) la longueur de Debye est de l'ordre de la taille de la chaîne, les charges ne sont donc pas complètement écrantées et les chaînes s'étendent en solution. À  $pH = 1$  par contre la longueur de Debye  $\lambda_D = 10 \text{ \AA}$  est seulement de l'ordre de grandeur d'un enchainement de 3 à 4 monomères. Les charges successives sont donc écrantées par la force ionique de la solution, elles ne s'étendent

donc pas sous l'effet des répulsions électrostatiques. Les chaînes restent néanmoins chargées et donc en bon solvant dans l'eau, la loi de puissance de l'intensité diffusée à grands  $q$  est donc  $q^{-1.7}$ .

### 3. Effet de la concentration en $AuCl_4^-$

Nous allons maintenant voir comment évoluent les micelles gelées de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  en présence d'ions  $AuCl_4^-$ . Pour cette étude nous avons choisi d'utiliser la solution micellaire synthétisée à  $95^\circ C$  avec  $HNO_3$ . Elle présente le triple avantage de pouvoir être utilisée pour l'expérience de radiolyse, de présenter une agrégation plus faible et d'être en contraste couronne ce qui permettra de révéler plus facilement les modifications de celle-ci. L'intensité diffusée par cette solution micellaire en fonction de la concentration en  $AuCl_4^-$  est tracée en Figure 129.

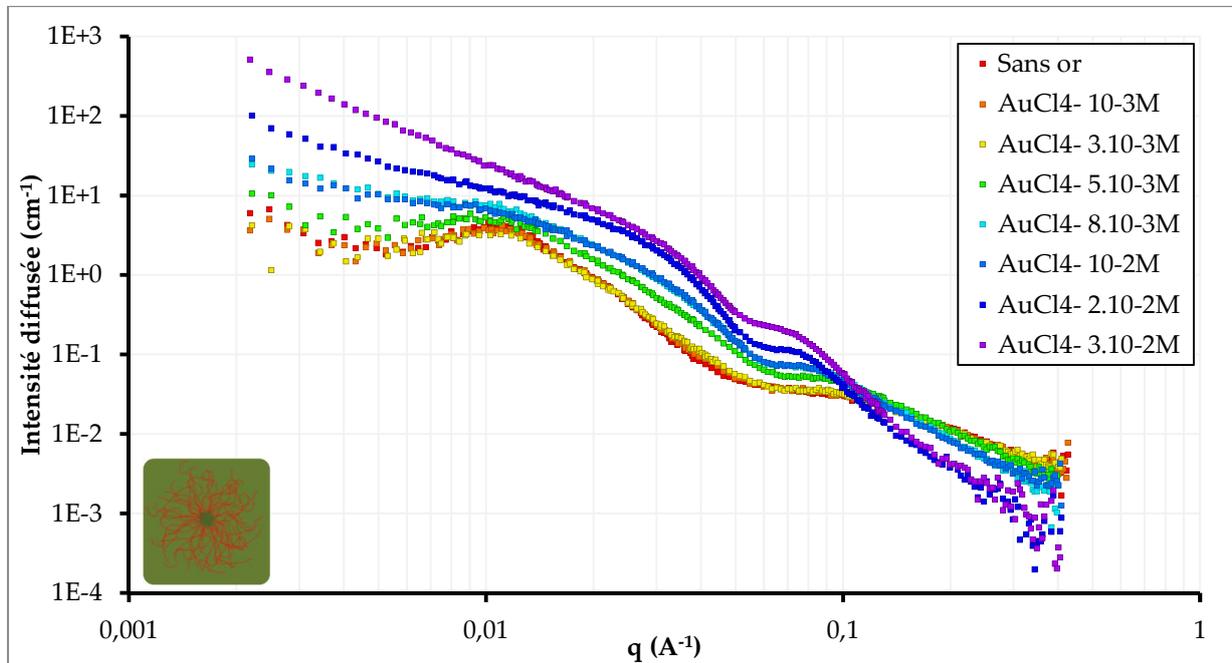


Figure 129 : Intensité diffusée en SANS par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , de  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$ , en fonction de la concentration en  $AuCl_4^-$ .

On n'observe aucune différence notable de l'intensité diffusée par la solution micellaire pour des concentrations en  $AuCl_4^-$  inférieures ou égales à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . À partir d'une concentration de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , trois évolutions notables dans l'intensité diffusée par les micelles apparaissent et se renforcent avec l'augmentation de la concentration en  $AuCl_4^-$ . Une

modification de la conformation des chaînes à grands  $q$  avec une loi de puissance dont l'exposant augmente en valeur absolue, une disparition du maximum de l'intensité à  $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  et l'apparition d'une loi de puissance à petits  $q$  et enfin un décalage vers les grands  $q$  du facteur de forme de la micelle aux  $q$  intermédiaires. Nous traiterons chacune de ces modifications successivement dans les points II.3.1, II.3.2 et II.3.3.

### 3.1. Effet sur la conformation des chaînes

Commençons par l'évolution observée à grands  $q$  ; la Figure 130 est un agrandissement de la gamme de  $q = 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  à  $q = 1 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour une concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  inférieure ou égale à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la loi de puissance de l'intensité diffusée à grands  $q$  est toujours de  $q^{-1.7}$  ce qui traduit des chaînes toujours en bon solvant. Puis au fur et à mesure que la concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  augmente la loi de puissance de l'intensité diffusée augmente. On passe par une loi de puissance en  $q^{-2}$  pour une concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  de  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  et enfin une loi de puissance en  $q^{-4}$  pour les concentrations supérieures à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Une telle loi de puissance est caractéristique d'objets formant une frontière nette avec le solvant (loi de Porod), par exemple des sphères dures. Cela traduit un effondrement des chaînes sur le cœur de la micelle.

Cet effondrement des chaînes n'est pas sans rappeler l'effondrement des chaînes de *PDMAEMA* sur l'interface air-eau pour la monocouche de *PS - PDMAEMA*.

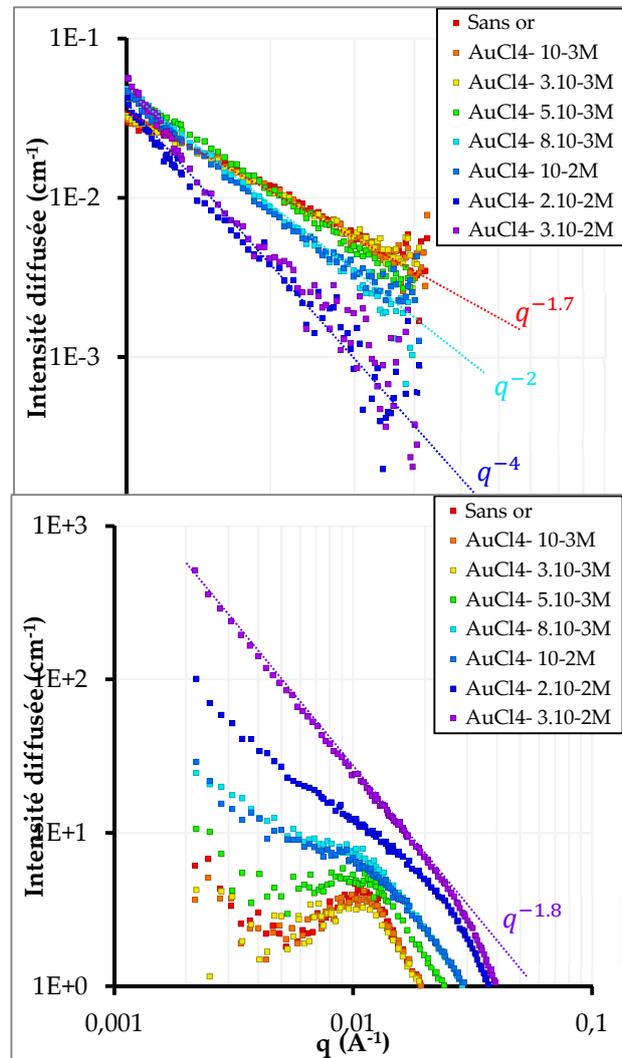


Figure 131 : Gamme des petits  $q$  de la Figure 129. Toutes les droites pointillées ont une loi de puissance en  $q^{-1.8}$ .

### 3.2. Effet sur le facteur de structure

La Figure 131 est un agrandissement de la Figure 129 sur la gamme de  $q = 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $q = 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ .

Encore une fois on n'observe aucune évolution notable entre les différentes courbes de concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  inférieure à  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec un facteur de structure de sphères répulsives. Les répulsions s'atténuent pour la concentration de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  car la compressibilité isotherme devient proche de 1. À  $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , les attractions dominent comme le montre la remontée aux petits angles de la courbe à petits  $q$ . Enfin, pour des concentrations supérieures, ces attractions mènent à la formation d'agrégats de dimension fractale  $D = 1.8$ .

Cette évolution du facteur de structure signifie que les répulsions entre les sphères disparaissent à mesure que la concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  augmente ; concomitamment une partie des micelles gelées flocule et forme un agrégat fractal de dimension fractale finale 1.8. Les répulsions entre les sphères sont électrostatiques, le fait qu'elles diminuent suffisamment pour induire la floculation est soit dû à un écrantage des charges soit à une réduction de la charge portée par les micelles. La force ionique à  $pH = 1$  étant grande devant la quantité de sel d'or ajouté, la deuxième hypothèse est la plus probable (réduction de la charge des micelles avec l'ajout de sels d'or). La dimension fractale des agrégats formés (1.8) est assez proche de celle attendue dans le cas d'une mécanisme d'agrégation de cluster à cluster ( $D=1.78$ )[151]. On notera qu'il s'agit donc d'une structure fractale relativement ouverte et donc avec une quantité d'eau suffisante à proximité des micelles gelées, même après floculation, ce qui permettra d'effectuer une radiolyse de l'eau que nous discuterons en V.

### 3.3. Effet sur la conformation de la couronne

Pour finir la conformation de la couronne évolue elle aussi. A partir d'une concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  on observe sur la Figure 129 une modification du facteur de forme aux  $q$  intermédiaires. À mesure que la concentration augmente la courbe de l'intensité diffusée se décale vers les grands  $q$  traduisant une diminution de la taille caractéristique de la couronne.

Ce rétrécissement de la couronne est compatible avec l'effondrement des chaînes sur le cœur observé sur la gamme des grands  $q$ . Il est d'ailleurs possible d'ajuster l'intensité diffusée pour la solution micellaire contenant  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  par un modèle simple de particule cœur-coquille. Les chaînes étant floculées, la densité de longueur de diffusion de la coquille peut donc être considérée comme homogène (Tableau 21).

Concentration en $AuCl_4^-$	Rayon du cœur (Å)	Epaisseur de la coquille (Å)	$\rho_{coeur}$ ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	$\rho_{coquille}$ ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	$\rho_{solvant}$ ( $10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ )	Dimension fractale
$2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$33.5 \mp 13$	$29 \mp 3$	6.5	$1.2 \mp 0.1$	6.3	1.2

Tableau 21 : Paramètres d'un modèle cœur-coquille ajusté à l'intensité diffusée par les solutions micellaires de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  à  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$  contenant  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ .

On obtient alors un rayon du cœur de  $33.5 \mp 13 \text{ \AA}$ , similaire aux valeurs déduites de l'ajustement du cœur seul (cf conformation du cœur en 2.1). La dispersité de taille des micelles gelées est toujours présente. L'épaisseur de la coquille de  $29 \mp 3 \text{ \AA}$  permet de calculer le ratio entre le volume de la coquille et le volume du cœur  $R = \frac{V_{coquille}}{V_{coeur}} = 5.5$ . Ce ratio peut être comparé au ratio du volume d'un bloc  $PS_{30}^d$  et celui d'un bloc  $PDMAEMA_{100}$ ,  $\frac{V_{PDMAEMA_{100}}}{V_{PS_{30}^d}} = 4$ . Les ratios sont assez proches (au vu de la dispersité en taille des micelles) ce qui soutient la validité de l'ajustement par des particules cœur-coquille floclées.

La dimension fractale de  $1.2$  à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  indique une flocculation encore incomplète. Enfin la densité de longueur de diffusion  $\rho_{coquille} = 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$  est particulièrement intéressante. Elle est en effet supérieure à la densité de longueur de diffusion du  $PDMAEMA$  ( $\rho_{PDMAEMA} = 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$ ) et qui, en accord avec notre étude des monocouches de  $PS - PDMAEMA$  sur sous-phase acide contenant de l'or, peut être attribué à une présence importante d'ions  $AuCl_4^-$  dans la coquille. En utilisant le même raisonnement que dans les chapitres précédents on peut alors estimer qu'il y a un complexe  $AuCl_4^-$  pour 6 monomères  $PDMAEMA$ . Le fait qu'un tel ajustement soit possible indique également que la couronne est sèche ou contient peu d'eau de même que la monocouche contenait peu ou pas d'eau en présence d'or. En effet le modèle cœur-coquille ne contient pas de terme d'autocorrélation des chaînes et traite la coquille comme un milieu homogène.

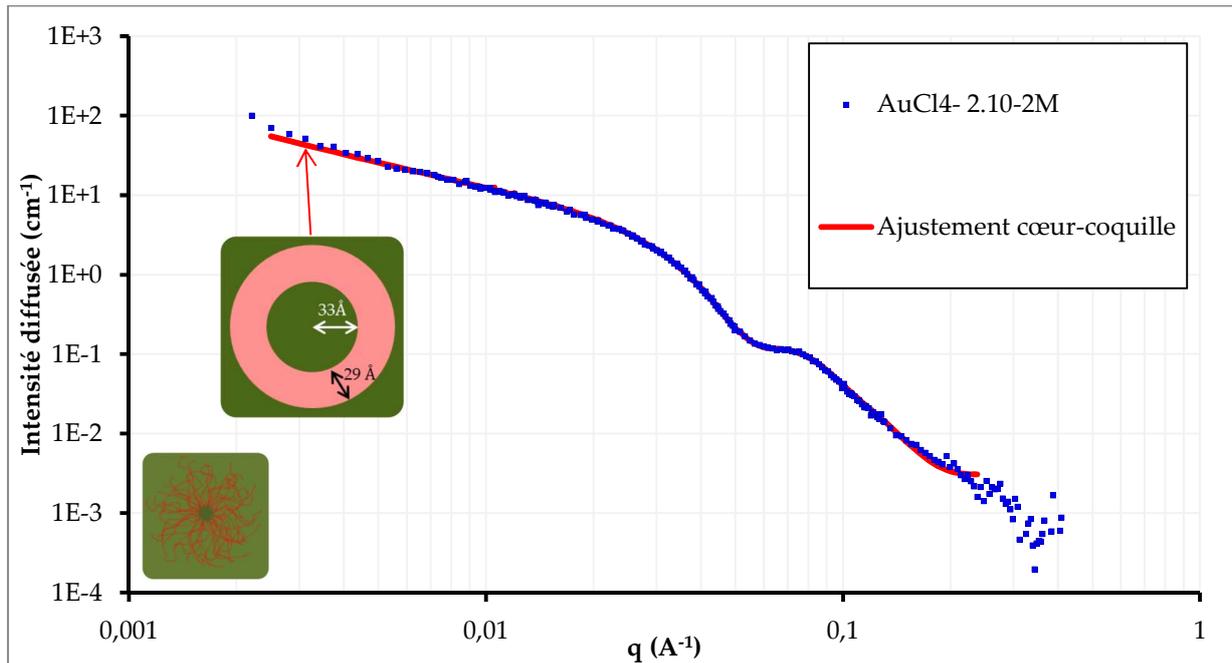


Figure 132 : Intensité diffusée en SANS par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , de  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$  et de concentration  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$  (marqueurs bleus) et l'ajustement par un modèle cœur-coquille de paramètres indiqués dans le Tableau 21 (trait rouge).

#### 4. Bilan sur la conformation des micelles gelées de *PS – PDMAEMA* avec et sans or

Avant d'aborder la radiolyse des micelles gelées chargés en  $AuCl_4^-$  il convient de résumer les conclusions de cette sous-partie. Tout d'abord les micelles gelées présentent une dispersité de taille importante attendue au vu du procédé de synthèse ainsi qu'une agrégation importante dans le cas des trois premières micellisations induisant une remontée de l'intensité diffusée aux petits  $q$  sur les spectres de SANS (Figure 125). Nous avons pu réduire drastiquement l'agrégation des micelles gelées en augmentant la température de synthèse de  $3^\circ C$  ce qui améliore la qualité de la solubilisation initiale du copolymère. Cette stratégie est toutefois proche de sa limite, en tout cas à pression atmosphérique, puisque les micellisations sont effectuées à  $95^\circ C$  en solution aqueuse. La micellisation de copolymères *PS – PDMAEMA* de bloc *PS* plus longs ou de bloc *PDMAEMA* moins hydrophile (moins long et/ou moins chargé) nécessiterait soit de s'accommoder d'une agrégation plus importante, soit d'utiliser d'autres techniques pour améliorer la solubilisation, par exemple l'utilisation d'ultrasons ou une agitation à haute température plus longue. La réduction de la dispersité des micelles gelées formées nécessiterait une étude à part entière. Elle provient probablement d'une combinaison de refroidissement non homogène par le bain de glace et de la taille des blocs hydrophiles/hydrophobes ou de leur ratio. Le refroidissement non homogène pourrait être amélioré en utilisant une géométrie de contenant idoine pour la solution

micellaire au moment de son refroidissement, par exemple un dispositif microfluidique ou l'interstice entre deux cylindres d'un rhéomètre couette. Si le refroidissement est homogène sur toute la solution micellaire on devrait obtenir des micelles gelées, si non monodisperses, de dispersité reproductible. Il sera alors possible d'étudier l'influence de la balance hydrophile et la taille du copolymère sur la taille des micelles gelées formées.

Dans notre cas les micelles gelées présentent une dispersité de taille relativement importante avec un nombre d'agrégation d'environ 25 en moyenne mais pouvant atteindre 50 en fourchette haute ou une dizaine seulement en fourchette basse. L'augmentation de la concentration en  $AuCl_4^-$  ne modifie pas la conformation du cœur formé des chaînes de *PS* mais induit progressivement l'effondrement des chaînes de *PDMAEMA* sur le cœur et la floculation des micelles gelées du fait de la disparition des interactions répulsives. Les évolutions de la conformation des chaînes et de l'organisation des micelles à grande échelle sont schématisées en Figure 133.

Deux concentrations limites peuvent être déterminées pour cette solution micellaire:

- Pour les concentrations en  $AuCl_4^- < 3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , l'intensité diffusée ne varie pas. À ces concentrations il y a suffisamment peu d'ions pour que leur présence n'induisse pas un effondrement des chaînes. Il est cependant probable que les ions  $AuCl_4^-$  se concentrent déjà à l'intérieur des couronnes des micelles gelées.
- Pour les concentrations en  $l_4^- > 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , il y a suffisamment d'or pour induire un effondrement complet des chaînes *PDMAEMA* sur les cœurs des micelles. Les micelles gelées peuvent alors être modélisés par des particules cœur-coquille classiques.

Entre ces deux concentrations les micelles gelées présentent une conformation intermédiaire avec des chaînes *PDMAEMA* de moins en moins étendues et une taille caractéristique de la couronne de plus en plus faible.

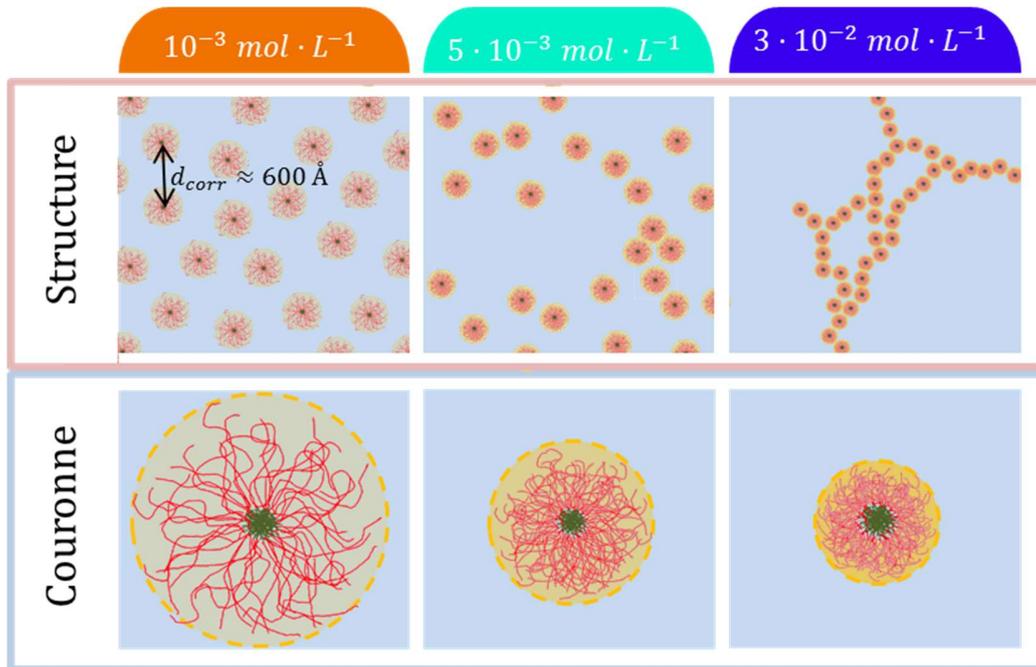


Figure 133 : Représentation schématique de l'évolution des micelles gelées de **PS – PDMAEMA** et de leur facteur de structure en fonction de la concentration en  $AuCl_4^-$  en solution.

Cette évolution progressive de la conformation des micelles avec la concentration en  $AuCl_4^-$  nous a permis d'effectuer des expériences de radiolyse dans plusieurs conditions avec des chaînes plus ou moins effondrées.

#### IV. Comparaison avec les monocouches de **PS – PDMAEMA**

Avant de passer aux expériences de radiolyse il est intéressant de comparer ces résultats avec le comportement de la monocouche de **PS – PDMAEMA**.

En l'absence d'ions or ou quand leur concentration reste faible on retrouve la conformation de chaînes **PDMAEMA** en bon solvant, protrudant dans la sous-phase ou la solution à partir du bloc **PS**.

En présence d'ions  $AuCl_4^-$  nous avons observé un effondrement complet des chaînes **PDMAEMA** sur l'interface air-eau pour la monocouche résultant dans la formation d'îlots avec le bloc **PS** au dessus de l'interface et une phase mixte de **PDMAEMA** et d'ions  $AuCl_4^-$  avec un ion pour trois monomères **DMAEMA**. Dans le cas des micelles gelées, la densité de longueur de diffusion de la couronne pour des concentrations en  $AuCl_4^-$  supérieures à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  indique également la présence d'une grande quantité d'ions  $AuCl_4^-$  avec un ion pour 6 monomères **DMAEMA** et donc d'une phase mixte **PDMAEMA/AuCl\_4^-** similaire à celle observée en surface.

Cependant dans le cas des solutions micellaires nous avons également pu identifier et circonscrire à la gamme de concentration de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  la transition entre chaînes de *PDMAEMA* en bon solvant et chaînes effondrées. À la première concentration il y a un ion  $\text{AuCl}_4^-$  pour 8.8 monomères *DMAEMA* dans la solution micellaire et, à la seconde, un ion pour 1.3 monomères *DMAEMA*. Si l'on compare au ratio d'un ion pour 6 monomères *DMAEMA* dans la couronne effondrée on peut estimer, à la concentration de  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , qu'1 ion or sur 5 ions or introduits en solution se retrouve dans la couronne d'une des micelles gelées.

Cette concentration est très importante et peut se comparer à la concentration en ions or qui devrait se trouver dans la couronne s'il n'y avait pas d'interaction spécifique. Pour ce faire, il faut calculer la fraction du volume total de la solution occupé par des micelles dans le cas des micelles effondrées à  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  avec l'équation (71).

$$\phi_{V,\text{copolymère}} = V_{\text{copolymère}} \cdot n_{\text{copolymère}} \quad (71)$$

Le volume du copolymère  $V_{\text{copolymère}}$  est calculé à partir des densités des fondus de *PS*<sup>d</sup> et de *PDMAEMA* et sa quantité de matière est calculée à partir de sa masse volumique et de la masse de copolymère contenue dans la solution micellaire. On obtient alors  $\phi_{V,\text{copolymère}} = 0.39\%$ . En l'absence d'interactions entre les chaînes *PDMAEMA* et les ions  $\text{AuCl}_4^-$ , 0.39% des ions se trouveraient statistiquement à l'intérieur des micelles alors qu'en pratique 20% des ions se situent dans les couronnes effondrées des micelles, soit 50 fois plus.

Ces valeurs peuvent se comparer à celles obtenues dans le cas de la monocouche pour laquelle seul un ion  $\text{AuCl}_4^-$  sur 100 introduits dans la phase se trouvait dans la monocouche effondrée. Du fait de la très faible quantité de copolymères dans la monocouche, cela représentait cependant une quantité d'ions séquestrés  $10^4$  plus importante que la quantité d'ions attendue sans interactions entre chaînes *PDMAEMA* et ions  $\text{AuCl}_4^-$ . Si l'on suppose qu'il suffit qu'un ion sur 5 se situe à proximité des chaînes *PDMAEMA* de la monocouche pour provoquer son effondrement, à l'instar du comportement observé pour les solutions micellaires, il suffirait d'une concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  de  $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  présente dans la sous-phase, au vu des dimensions de la cuve, pour avoir suffisamment d'ions pour provoquer cet effondrement. Or les isothermes de compression de la monocouche de *PS-PDMAEMA* en utilisant une sous-phase acide à  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{AuCl}_4^-$  ne présentent aucune différence notable avec les isothermes sur sous-phase acide sans or (pas de couche rigide, isotherme reproductible, etc). Une explication de cette différence de comportement entre monocouche et micelles gelées réside peut-être dans une distance moyenne plus importante à parcourir pour atteindre la monocouche en surface que pour atteindre des micelles gelées réparties en solution de manière homogène. Dans le cas de la monocouche il faut non seulement avoir suffisamment d'ions dans la sous-phase pour provoquer

l'effondrement des chaînes *PDMAEMA* (un ion pour 1.3 monomère comme observé en volume), mais également que la concentration en ions de la sous-phase soit suffisamment grande pour que la quantité d'or capable de diffuser dans la monocouche permette cet effondrement.

Il est difficile d'estimer avec les résultats à notre disposition cette distance de diffusion des ions ou distance d'attraction des chaînes *PDMAEMA*. En effet les micelles gelées sont proches les unes des autres dans nos solutions micellaires à 0.5% en masse ; le volume disponible par micelle gelée est équivalent au volume d'une sphère de rayon  $r = 360 \text{ \AA}$ . Autrement dit la distance maximale parcourue par un ion  $AuCl_4^-$  pour pénétrer dans la couronne de *PDMAEMA* est de 300  $\text{\AA}$  ce qui est négligeable devant les 7 mm de profondeur d'une cuve de Langmuir.

## V. Radiolyse des micelles gelées

Nous allons maintenant présenter les résultats des expériences de radiolyse de ces solutions micellaires. La radiolyse de l'or est présentée lors du chapitre 2.

### 1. Diffusion des rayons X aux petits angles sans radiolyse

Avant d'effectuer les expériences de radiolyse, nous avons effectué des mesures de SAXS sur l'appareil du Laboratoire Léon Brillouin afin d'observer les différences entre les mesures en diffusion de neutrons et de rayons X. L'intensité diffusée par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$  à  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$  est tracée en Figure 134, sans or et pour les concentrations en  $AuCl_4^-$  de  $10^{-3}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . L'allure de ces courbes est similaire à celles mesurées en SANS en contraste couronne ; la comparaison des courbes SAXS et SANS dans ce contraste couronne est présentée en Figure 135 pour chaque concentration en  $AuCl_4^-$ . La remontée aux petits  $q$  à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  est due à un artefact de mesure, une mauvaise soustraction du capillaire lors du traitement du signal probablement due à un capillaire défectueux.

On retrouve le facteur de structure aux petits  $q$  : sphères répulsives à basse concentration en or et remontée en loi de puissance fractale à grande concentration en or. La chute d'intensité attribuée à la couronne aux  $q$  intermédiaires est identique, ce qui semble indiquer que l'on observe principalement la couronne dans ces deux expériences. Ceci est attendu dans le cas de la SANS en contraste couronne mais indique que le contraste de la couronne en SAXS est grand devant le contraste du cœur de  $PS^d$ . La seule différence notable entre ces deux techniques est observable aux grands  $q$ , en effet on n'observe pas les lois de puissance en  $q^{-a}$  dues à l'autocorrélation des chaînes pour les deux concentrations les plus faibles ; en revanche on retrouve la loi de puissance en  $q^{-2}$  pour la concentration en  $AuCl_4^-$  de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en SAXS comme en SANS et la loi de puissance en  $q^{-4}$  pour la concentration de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ .

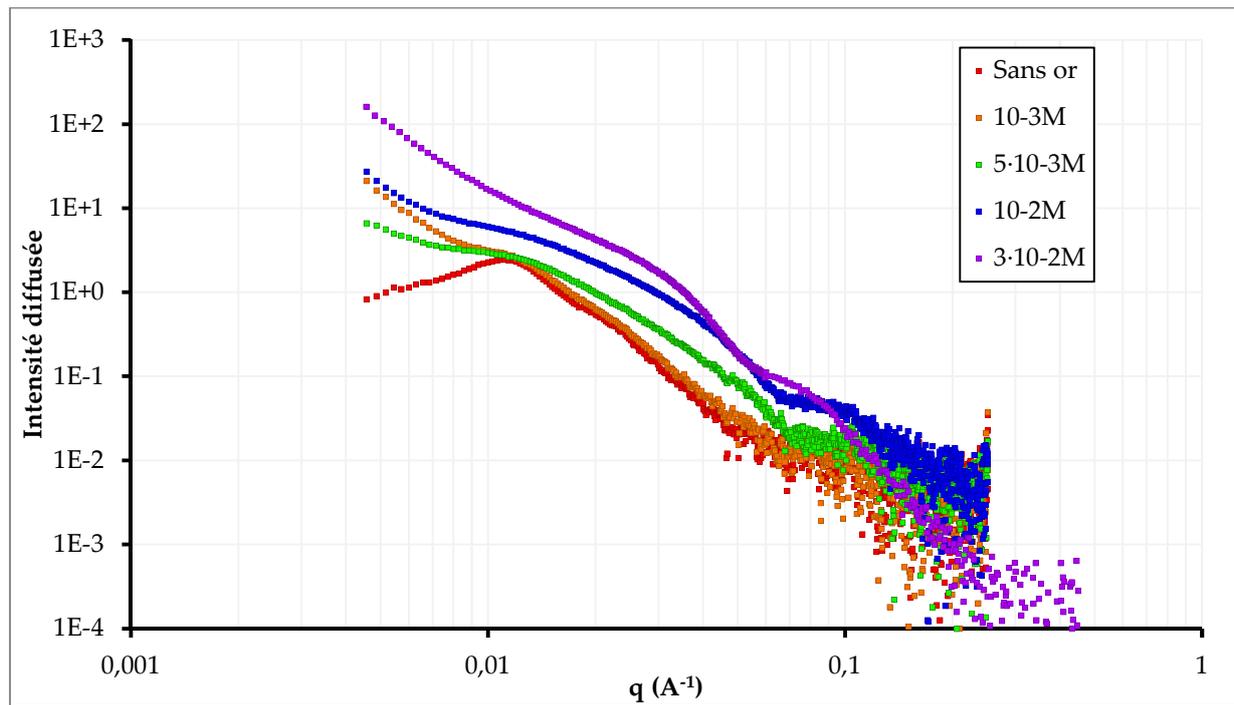


Figure 134 : Intensité diffusée en SAXS par la solution micellaire de  $\text{PS}_{30}^d - \text{PDMAEMA}_{100}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ , de  $\text{pH} = 1$  fixé par  $\text{HNO}_3$ , en fonction de la concentration en  $\text{AuCl}_4^-$ .

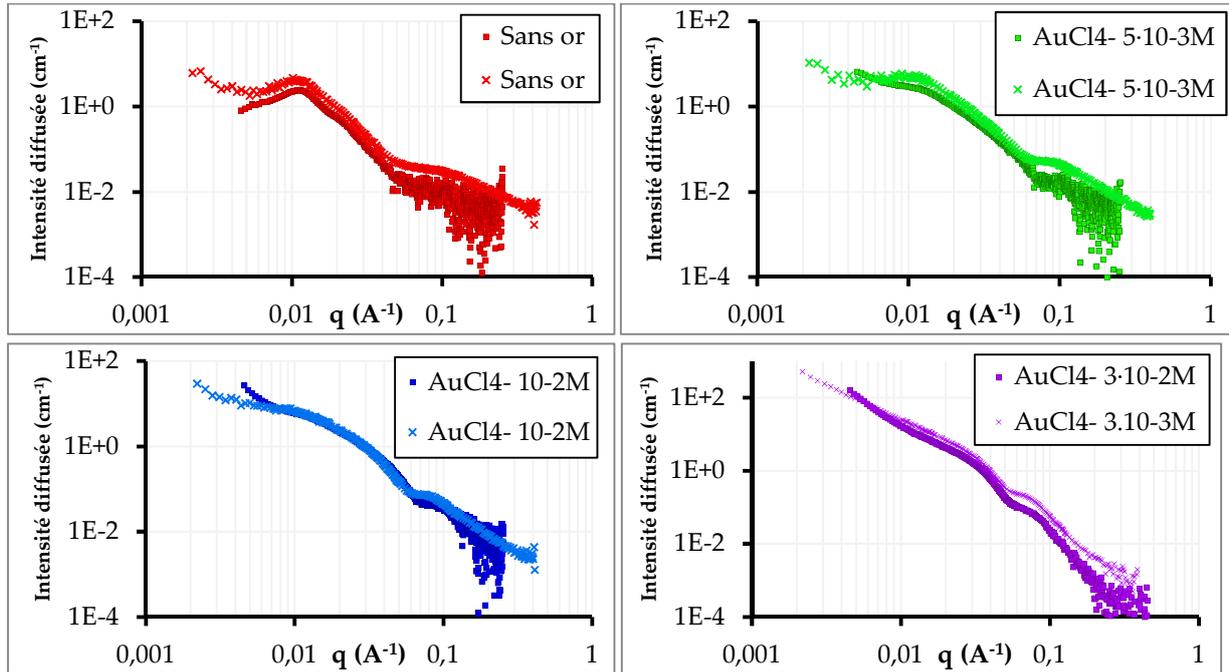


Figure 135 : Intensité diffusée en SAXS (marqueurs carrés) et SANS (marqueurs cruciformes) par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , de  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$ , pour différentes concentrations en  $AuCl_4^-$ .

La différence observée aux grands  $q$  peut être expliquée par la précision moindre de l'expérience de SAXS ne permettant pas de sortir le signal des chaînes. Le signal de la micelle gelée complète augmentant avec la concentration en  $AuCl_4^-$ , on peut distinguer le signal des chaînes à partir de  $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$ .

Un point supplémentaire intéressant est liée aux propriétés de la SAXS et notamment de son contraste. En diffusion des rayons X la densité de longueur de diffusion dépend directement de la densité électronique, or la densité électronique d' $AuCl_4^-$  est supérieure à celle du copolymère. En effet il y a seulement 86 électrons dans un monomère *DMAEMA* (118 en comptant un contre-ion  $NO_3^-$  par monomère) et 56 dans un monomère styrène contre 148 électrons dans un complexe  $AuCl_4^-$ . Ainsi l'intensité diffusée par les micelles gelées sans or est bien plus influencée par le bloc  $PDMAEMA_{100}$  qui compte 8600 électrons que par le bloc  $PS_{30}^d$  qui n'en compte que 1680 soit 5 fois moins ; ceci explique pourquoi l'intensité diffusée en SAXS par les micelles gelées sans or est similaire à celui diffusée en SANS en contraste couronne. De plus, les ions  $AuCl_4^-$  ont une influence bien plus importante sur le signal diffusé en diffusion de rayons X par rapport à la diffusion de neutrons. Il y a plus d'électrons dans un complexe  $AuCl_4^-$  que dans un monomère *DMAEMA*, même en tenant compte du contre-ion.

À mesure que la quantité d' $AuCl_4^-$  augmente dans les micelles l'intensité relative diffusée augmente. Le fait que l'intensité diffusée en SAXS augmente sans que les facteurs de structure et de forme ne diffèrent de ceux obtenus en SANS permet de conclure que les ions  $AuCl_4^-$  diffusent de la même manière que la couronne de la micelle, et donc qu'ils sont localisés dans cette couronne et présentent un profil de concentration proche du profil de concentration en chaînes *PDMAEMA*. Pour finir, bien que l'erreur de mesure à grands  $q$  soit importante, la loi de puissance limite semble être la même en SAXS et en SANS ( $q^{-2}$  pour  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$  et  $q^{-4}$  pour  $3 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ). Cela signifie que les ions  $AuCl_4^-$  entrant dans la couronne possèdent également un facteur de forme d'autocorrélation de chaîne, ce qui permet de conclure qu'ils se condensent le long des chaînes de *PDMAEMA*.

## 2. Interaction entre chaînes *PDMAEMA* et ions $AuCl_4^-$

Si la localisation des ions  $AuCl_4^-$  dans la couronne était attendue au vu du comportement de la monocouche de *PS-PDMAEMA* en présence d' $AuCl_4^-$ , le fait que les ions se condensent le long des chaînes nous apporte une information importante sur les causes des fortes interactions entre chaînes *PDMAEMA* et ions  $l_4^-$ , ce qui mérite une discussion.

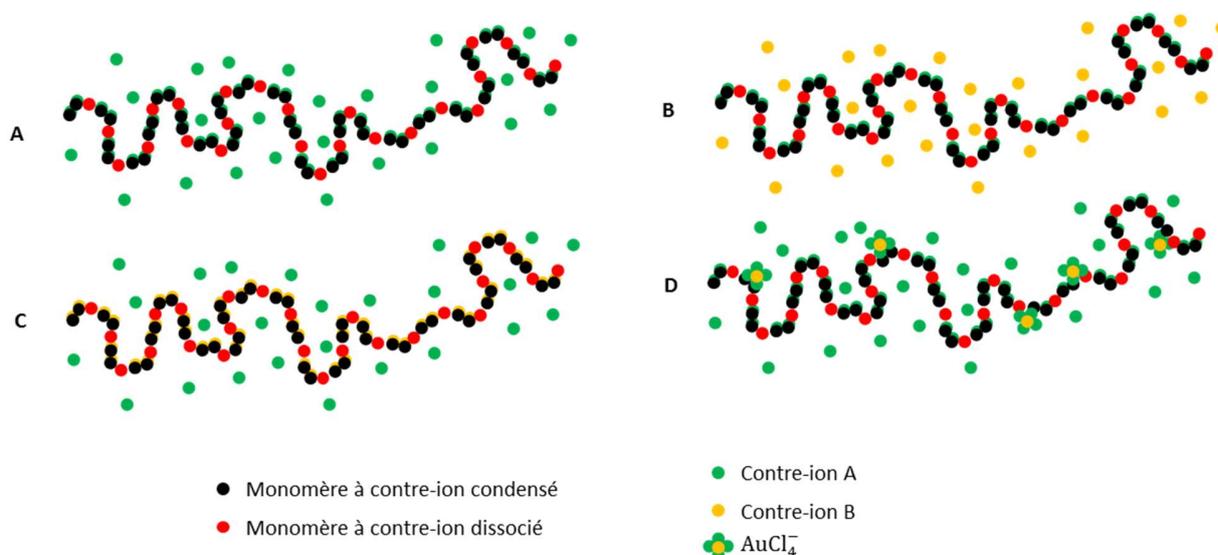


Figure 136 : Représentation schématique d'une chaîne de *PDMAEMA* constituée de monomère à contre-ion condensé (cercles noirs) ou dissocié (cercles rouges) avec des contre-ions A et B (schémas A, B et C). Le schéma D représente une chaîne *PDMAEMA* avec des contre-ions A et des ions  $AuCl_4^-$  condensés.

On a représenté schématiquement en Figure 136 une chaîne *PDMAEMA* composée de monomères de contre-ions respectivement condensés (cercles noirs) ou dissociés (cercles rouges). La proportion de contre-ions dissociés sur le nombre de contre-ions total est de 1 pour 3 comme expliqué dans le chapitre 2.

Le schéma **A** la représente la chaîne polyélectrolyte et ses contre-ions condensés et dissociés. Les contre-ions condensés suivent la chaîne tandis que les contre-ions dissociés sont homogènement répartis dans le volume entourant la chaîne.

Pour les schémas **B** et **C** on a remplacé une partie des contre-ions A (verts) par des contre-ions B (jaunes). Si les contre-ions B diffusent plus les rayons X que les contre-ions A, le signal SAXS mesuré sera différent dans le cas où les contre-ions B remplacent uniquement les charges dissociés (schéma **B**) ou les contre-ions condensés (schéma **C**). Dans le premier cas le signal diffusé par les contre-ions, dominé par la diffusion des contre-ions B, ne suivra pas le facteur de forme de la chaîne contrairement au second cas où le facteur de forme des contre-ions B condensés aura la même loi de puissance à grands que la chaîne. La Figure 137 représente le contraste en SAXS d'une chaîne  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  entourées de contre-ions  $NO_3^-$  ou avec des contre-ions  $AuCl_4^-$ , plus contrastés que  $NO_3^-$ , condensés ou dissociés.

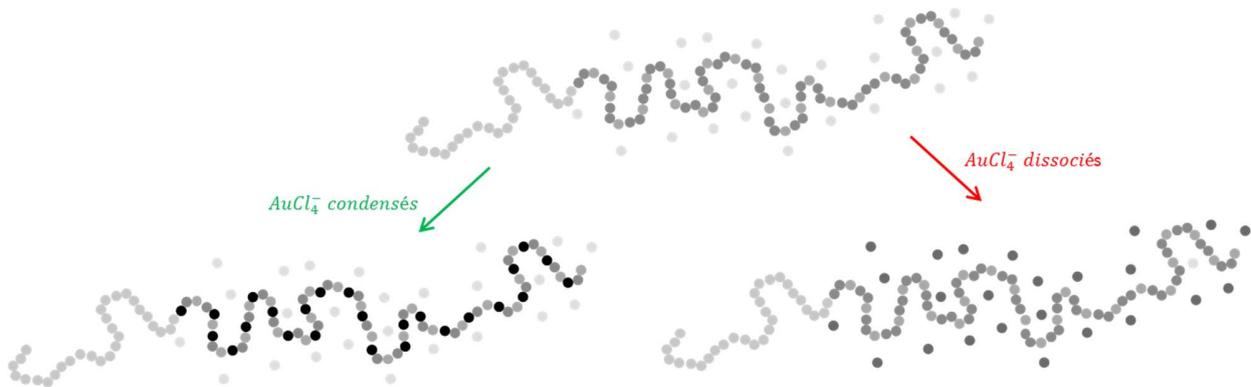


Figure 137 : Représentation schématique du contraste en SAXS du copolymère  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  avec des contre-ions  $NO_3^-$  (schéma du haut) et avec des ions  $AuCl_4^-$  condensés sur la chaîne (schéma en bas à gauche) ou dissociés (schéma en bas à droite).

Il apparaît que le signal diffusé par les ions  $AuCl_4^-$  suit le facteur de forme de la chaîne. Une part non négligeable des ions  $AuCl_4^-$  est donc condensée le long de la chaîne de  $PDMAEMA$  (schéma **D**). Cependant les ions  $AuCl_4^-$ , contrairement aux contre-ions issus de  $HCl$  ( $Cl^-$ ) et  $HNO_3$  ( $NO_3^-$ ), sont volumineux et possèdent 4 centres chargés négativement (les 4  $Cl$  possèdent une charge  $\delta^-$  importante). Il est possible qu'un ion  $AuCl_4^-$  soit le contre-ion de deux monomères différents, dissociés ou non, comme schématisé (schéma **D**).

Une telle hypothèse permet d'expliquer à la fois l'effondrement des chaînes  $PDMAEMA$  en présence d'or, pourquoi la monocouche formée à l'interface air-eau est rigide et enfin pourquoi cette interaction est si intense. Tout d'abord, si  $AuCl_4^-$  peut se lier à plusieurs monomères, cela se traduit soit par une rigidité de chaîne plus importante si les deux monomères sont adjacents, soit par un effondrement de la chaîne par une multiplication de ponts (voir la représentation

schématique en Figure 138). De plus, si plusieurs chaînes *PDMAEMA* sont proches les unes des autres, comme pour la monocouche de *PS-PDMAEMA* comprimée ou dans la couronne des micelles gelées, ces ponts peuvent se former d'une chaîne à l'autre. Les ions  $AuCl_4^-$  se comportent ainsi d'une manière similaire à des réticulants classiques et la formation d'un gel de polymère rigide comme observé pour la monocouche est un comportement classique pour un polymère fortement réticulé[152, 153].

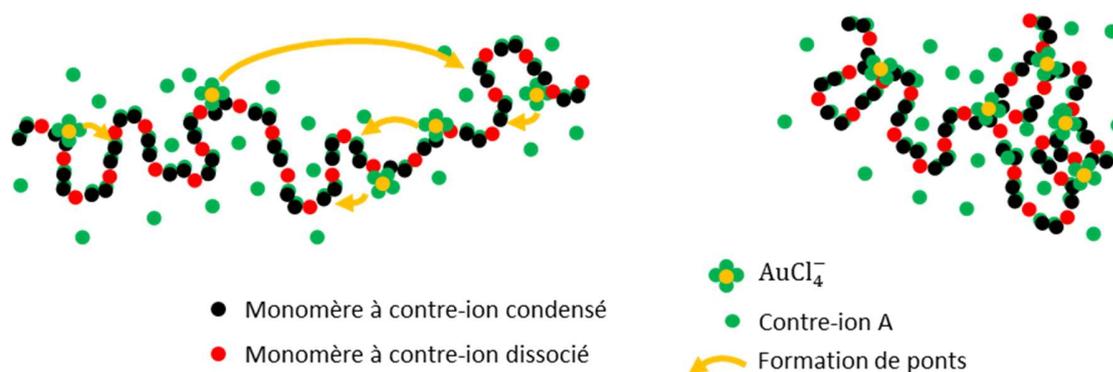


Figure 138 : Représentation schématique de l'effondrement d'une chaîne *PDMAEMA* du fait de la formation de ponts entre monomères distants autour des complexes  $AuCl_4^-$ .

La raison pour laquelle l'interaction entre les chaînes *PDMAEMA* et les ions  $AuCl_4^-$  est aussi forte découle également de la capacité de ces ions à se lier à plusieurs monomères, ce qui est entropiquement très favorable. De plus, si  $AuCl_4^-$  est lié à plusieurs monomères dans la couronne de *PDMAEMA* (ou dans la partie *PDMAEMA* de la monocouche dans le cas de la surface) et que l'un des couples  $Cl^-/DMAEMA$  se dissocie, les autres couples  $Cl^-/DMAEMA$  du complexe empêchent celui-ci de s'écartier de la chaîne de *PDMAEMA*. Il y a alors de grandes chances de se réassocier avec un autre monomère à proximité, ce qui provoque une situation de blocage cinétique. Quand bien même la sortie des ions de la couronne serait favorable, la barrière de potentiel à franchir (dissociation concomitante de tous les couples  $Cl^-/DMAEMA$  de l'ion sans que celui-ci ne se réassocie avec d'autres monomères avant la sortie de la couronne) est trop grande pour être franchie dans les temps d'expérience.

Enfin, nous avons estimé le ratio du nombre d'ions  $AuCl_4^-$  par le nombre de monomère *DMAEMA* en solution à un ion  $AuCl_4^-$  pour six monomères *DMAEMA*, dans la couche de *PDMAEMA* effondrée, dans le cas des couronnes effondrées. Si l'on réinterprète ce résultat avec l'hypothèse de multiples liaisons  $Cl^-/DMAEMA$  par ion  $AuCl_4^-$ , il est envisageable de considérer que cette couche *PDMAEMA/AuCl\_4^-* formée contient une plus petite proportion de contre-ions  $Cl^-$  ou  $NO_3^-$  et que chaque  $AuCl_4^-$  est lié en moyenne à 2 ou 3 monomères différents ce qui explique à la fois la rigidité importante de la couche et le fait que cette couche contient peu d'eau. L'eau serait alors expulsée au fur et à mesure que les chaînes réticulent et que l'espace accessible aux molécules

d'eau entre les chaînes *PDMAEMA* se réduit. À la fin de ce processus tous les couples  $Cl^-/DMAEMA$  sont condensés et les chaînes *PDMAEMA* sont pratiquement figées.

### 3. Expériences de radiolyse de la solution micellaire de **PS – PDMAEMA** à différentes concentrations en $AuCl_4^-$

Nous avons effectué les expériences de radiolyse sur la ligne de lumière D2AM à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF). Sur cette expérience, deux configurations sont possibles permettant de sonder les gammes de  $q$ : de  $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  à  $8 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  et de  $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $2 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ . Le passage d'une configuration à l'autre prenant plusieurs heures il est impossible de suivre une même expérience de radiolyse avec les deux configurations. Nous avons donc choisi d'utiliser la première gamme pour suivre les expériences de radiolyse car les modifications du signal SAXS se situent principalement dans cette gamme.

L'utilisation de cette gamme ne nous permettra pas de suivre l'évolution de la conformation des chaînes au cours de la radiolyse ; cependant au vu de la vitesse de radiolyse observée (quelques minutes) il était impossible d'avoir des temps de comptage suffisants pour mesurer convenablement le facteur de forme des chaînes.

#### 3.1. Rôle du **PDMAEMA** et de $NO_3^-$ lors de la radiolyse

Le fait d'effectuer la radiolyse de l'eau dans le volume plutôt qu'en surface lors de cette expérience est une opportunité pour mieux comprendre le rôle du *PDMAEMA* lors de la réduction des ions  $AuCl_4^-$ .

#### Radiolyse de solution d' $AuCl_4^-$ sans micelles :

Nous avons donc irradié dans un premier temps des solutions témoins sans *PDMAEMA* pour tester les effets d'autres paramètres physico-chimiques sur la radiolyse (concentration d'ions  $AuCl_4^-$ , rôle des acides, présence d'éthanol).

La première solution testée est une solution d'eau non deutérée contenant  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d' $H AuCl_4$ . Aucun acide fort ( $HCl$  ou  $HNO_3$ ) n'est ajouté dans cette solution; le *pH* est donc fixé par l'ajout d' $H AuCl_4$  à 1.3. Cette solution d' $AuCl_4^-$  ne présente pas d'évolution visible de l'intensité diffusée avec l'irradiation. Ceci était attendu puisque pour former des nanoparticules d'or par radiolyse de l'eau il faut usuellement ajouter un alcool en solution tel l'éthanol comme nous l'avons vu au chapitre 2 de cette thèse.

Nous avons donc effectué deux nouvelles irradiations avec cette fois un ajout de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d'éthanol (*EtOH*) en solution pour la même concentration en ions  $AuCl_4^-$ . ( $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  d' $H AuCl_4$ ). Le signal SAXS obtenu pour chacune de ces irradiations est tracé en Figure 139, soit

au début de l'irradiation, soit après 30 minutes d'irradiation. La première irradiation (marqueurs bleus) a été effectuée sans traitement supplémentaire de la solution. La solution a été soumise à un barbotage au  $N_{2(g)}$  pendant 5 minutes avant la seconde irradiation (marqueurs rouges). Au début de l'irradiation, l'intensité diffusée par ces deux solutions est similaire et de l'ordre du bruit de fond; après 30 minutes on observe une remontée de l'intensité diffusée aux petits  $q$  dans les deux cas en loi de puissance avec  $q \propto q^{-4}$  (loi de Porod). Cette remontée peut être attribuée à la formation de nanoparticules d'or dans la solution dans les deux cas. Elle est bien plus intense dans le cas de la solution avec barbotage à l'azote avant l'irradiation, ce qui montre que la surface spécifique de l'ensemble de ces nanoparticules est plus importante. Ces nanoparticules sont donc soit plus grosses, soit en plus grand nombre dans le cas de la solution avec barbotage à l'azote. Le fait que ces objets sont des nanoparticules d'or est confirmé par l'apparition de pics de diffraction sur le détecteur à grand angle (Figure 140) à la position des pics de Bragg (111) et (200) de l'or observés lors de la radiolyse de surface.

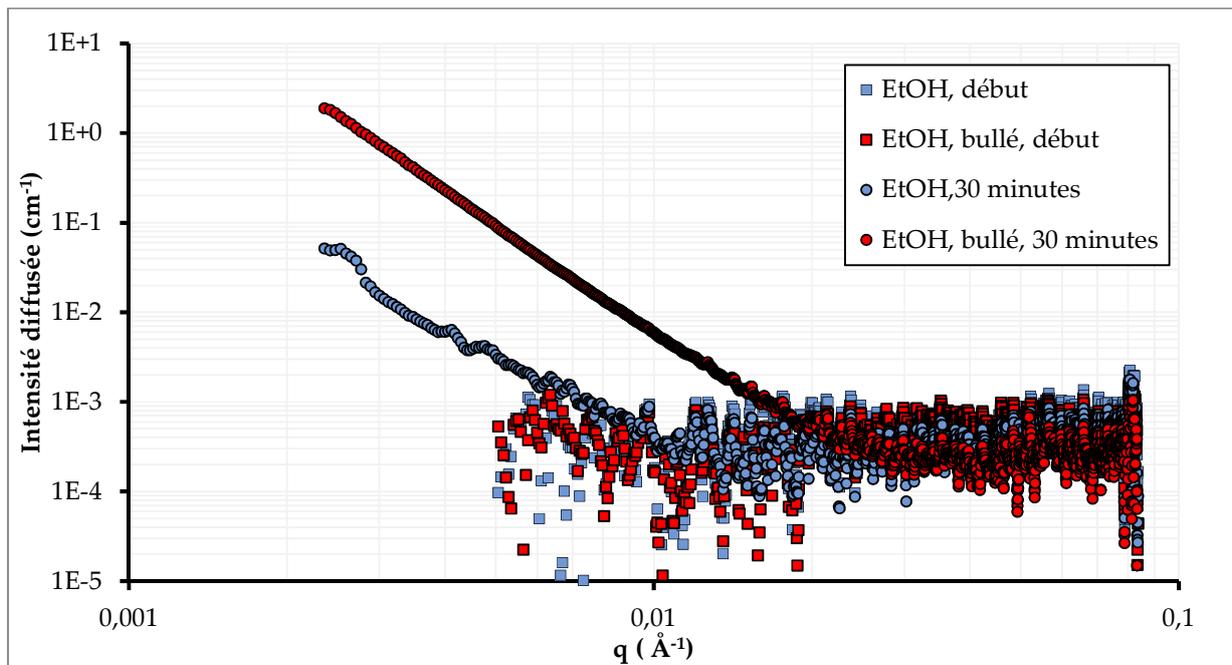


Figure 139 : Intensité diffusée par des solutions contenant  $5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{AuCl}_4^-$  et  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d' $\text{EtOH}$ , sans barbotage (marqueurs bleus) et avec barbotage à l'azote de 5 minutes (marqueurs rouges) au début de l'irradiation (marqueurs carrés) et après 30 minutes d'irradiation (marqueurs ronds).

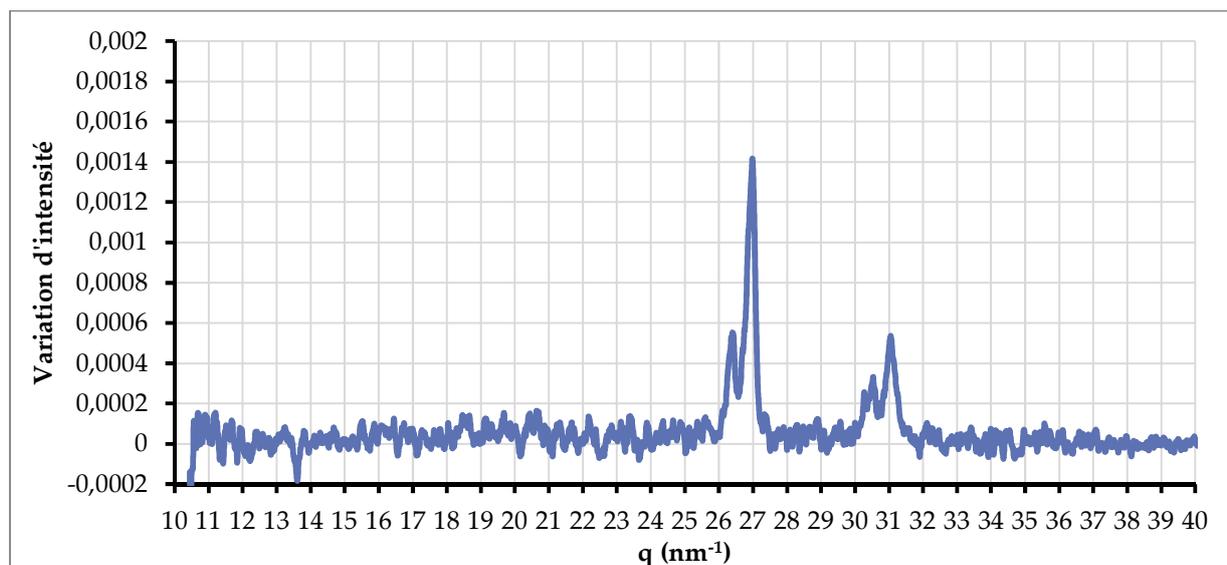


Figure 140 : Variation de l'intensité diffusée par la solution à grand angle entre le début de l'irradiation et la fin de l'irradiation.

Le barbotage au  $N_2$  de la solution permet de réduire la quantité de  $O_2$  dissous dans la solution qui est un inhibiteur de la radiolyse, ce qui explique que l'on forme plus de nanoparticules d'or dans la solution avec barbotage que dans la solution sans.

#### **Radiolyse de solution d' $AuCl_4^-$ avec micelles de *PS - PDMAEMA* :**

Comme nous allons le voir, les solutions micellaires de *PS - PDMAEMA* permettent de former des nanoparticules d'or sous irradiation en grande quantité dans des conditions physico-chimiques beaucoup plus simples (sans ajout d'un alcool, sans bullage de la solution et pour les concentrations en  $AuCl_4^-$  qui peuvent être plus faibles). En effet, la présence des micelles permet de concentrer suffisamment les ions  $AuCl_4^-$  dans la couronne des micelles (ou la monocouche en radiolyse de surface) pour former des nanoparticules d'or avec peu d'ions en solution. La concentration de ces ions  $AuCl_4^-$  dans les micelles, induite par les interactions entre les ions  $AuCl_4^-$  et les chaînes *PDMAEMA*, permet également de se passer du bullage de la solution : puisque les ions  $AuCl_4^-$  sont très concentrés dans les micelles, une fois un électron solvaté ou un  $H^\bullet$  formé dans ou à proximité de la couronne, la probabilité de rencontrer un ion  $AuCl_4^-$  avant de rencontrer un molécule de  $O_2$  solvatée est beaucoup plus grande que dans la solution sans micelles où  $AuCl_4^-$  et  $O_2$  sont équitablement répartis dans toute la solution.

Enfin le fait que l'ajout d'alcool ne soit pas nécessaire est plus complexe à expliquer ; en effet, l'ajout d'alcool a pour but de réagir avec les radicaux  $HO^\bullet$  formés lors de la radiolyse de l'eau. Une hypothèse possible est que les ions  $NO_3^-$  sont suffisamment concentrés dans la couronne des micelles pour que dans celles-ci la radiolyse de ces ions forme suffisamment d'électrons solvatés pour contrebalancer les radicaux oxydants  $HO^\bullet$  oxydants. Une telle radiolyse

des ions  $NO_3^-$  a été observée par R. Nagaishi, P-Y Jiang et Y. Katsumura sur des solutions concentrées d'acide nitrique[137]. Lors de cette expérience, la radiolyse de l'eau était utilisée pour réduire des atomes  $Ce^{IV}$  mais la présence importante d'ions  $NO_3^-$  se traduisait par une réduction plus importante d'atomes  $Ce^{IV}$  à partir d'une concentration de  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $HNO_3$ . Il est donc possible qu'une radiolyse comparable des ions  $NO_3^-$  ait lieu dans les couronnes des micelles se traduisant par une réduction plus importante des  $Au^{III}$ .

### 3.2. Couronnes étendues en solution : concentration de $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Abordons à présent l'irradiation des solutions micellaires, en commençant par la radiolyse de la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , à  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$  et avec une concentration de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $AuCl_4^-$ . À cette concentration en  $AuCl_4^-$ , il n'y a pas assez d'ions  $AuCl_4^-$  pour provoquer l'effondrement des chaînes sur le cœur et les chaînes  $PDMAEMA$  de la couronne se comportent comme en absence d'or, c'est-à-dire comme des chaînes de polymère en bon solvant. La Figure 141 présente les mesures de SAXS effectuées au cours de l'irradiation. La couleur des courbes dépend du temps d'irradiation au moment de la mesure ; du rouge au jaune pour les mesures effectuées dans les deux premières minutes, du jaune au bleu pour les mesures effectuées de la 3<sup>ème</sup> à la 30<sup>ème</sup> minute et du bleu au violet pour les mesures subséquentes (au-delà d'une demi-heure).

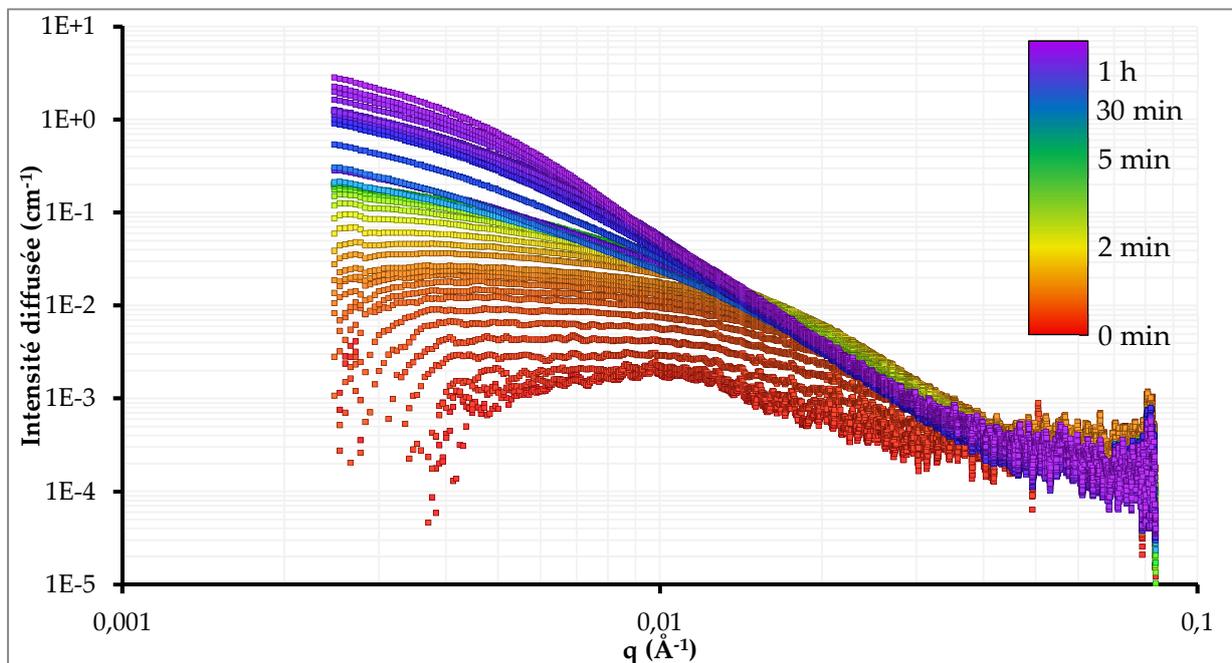


Figure 141 : Intensité diffusée en SAXS par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , de  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$ , pour une concentration de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $AuCl_4^-$  en fonction du temps d'irradiation (équivalence échelle de couleur/temps d'irradiation en haut à droite, échelle non linéaire).

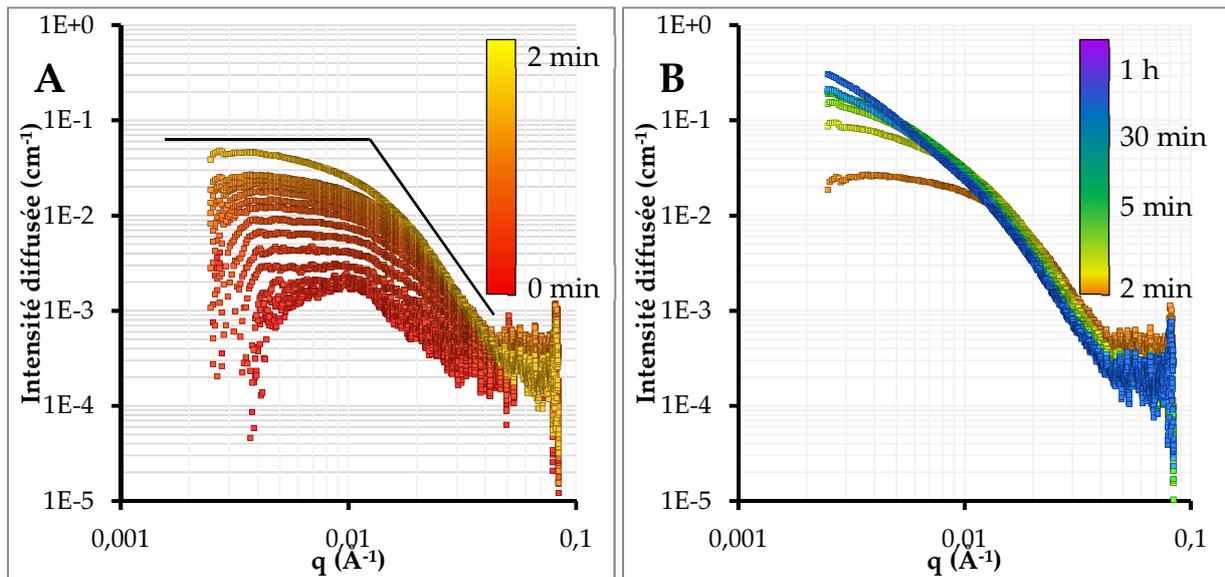


Figure 142 : Reproduction de la Figure 141 en ne traçant que les mesures effectuées dans les deux premières minutes (A à gauche) et de la deuxième à la trentième minute (B à droite).

L'évolution du signal SAXS peut être divisée en trois phases successives : les deux premières minutes d'irradiation (Figure 142, gauche), de 2 à 30 minutes (Figure 142, droite) et le reste de l'irradiation.

Au cours de la première phase on observe une augmentation rapide de l'intensité diffusée sans modification du facteur de forme de la micelle qui peut s'expliquer de deux façons :

- Une augmentation de la quantité de diffuseurs dans la couronne par la formation de clusters d'or de petite taille et la diffusion de nouveaux ions  $AuCl_4^-$  de la solution vers la couronne.
- La formation et croissance rapide de nanoparticules d'or de grande taille, à quantité constante d' $AuCl_4^-$  dans la couronne.

La première explication est la plus probable puisque la formation de nanoparticules d'or de grande taille se traduirait par l'apparition d'un plateau d'intensité diffusée à grands  $q$  dû au facteur de forme des nanoparticules elles-mêmes. Le changement de loi de puissance repéré sur la Figure 142 correspond, à  $t = 0 \text{ min}$ , au facteur de forme de la micelle ; les clusters d'or formés et les ions  $AuCl_4^-$  supplémentaires gardent la taille caractéristique de la micelle gelée, ils sont donc équitablement répartis dans la couronne de la micelle tout au long de cette phase (Figure 143, ligne A). Il apparaît en outre que les répulsions s'atténuent progressivement dans ce régime puisque le pic de corrélation disparaît progressivement, sans que le système bascule en régime attractif puisque les courbes présentent un plateau de Guinier. La radiolyse a donc diminué progressivement la charge des micelles.

Au cours de la seconde phase l'intensité diffusée continue de croître mais le changement de loi de puissance se décale progressivement vers les  $q$  plus petits. La réduction de l'or se poursuit donc mais les particules d'or formées ne sont plus restreintes aux couronnes des micelles gelées (voir Figure 143, ligne **B**).

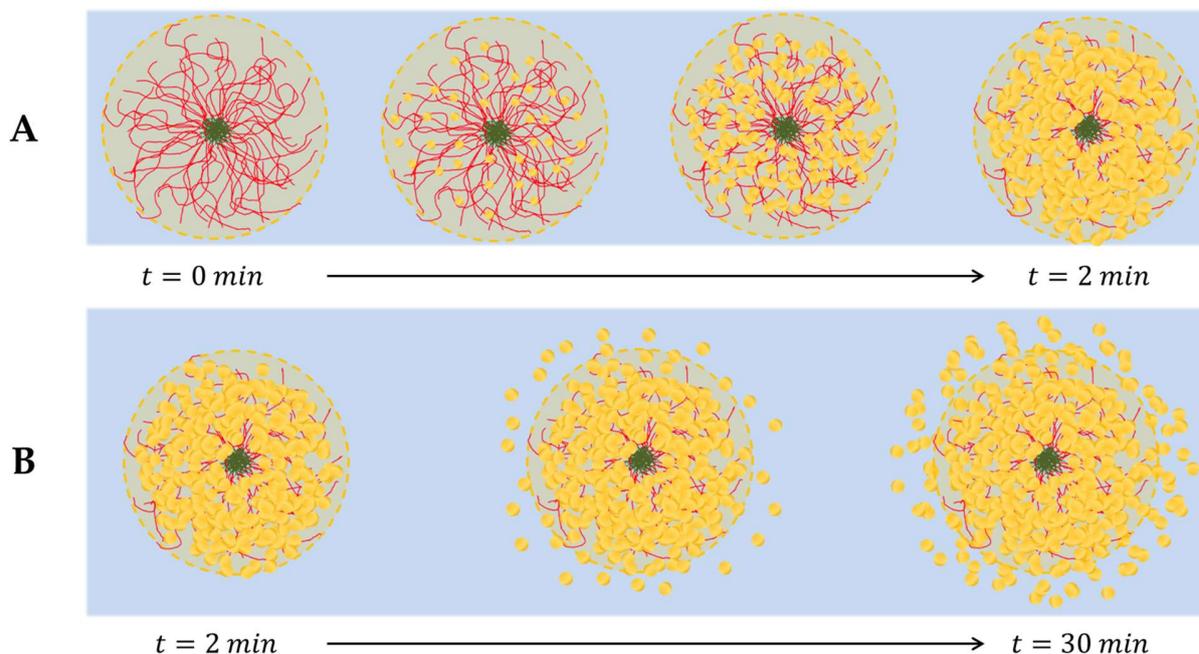


Figure 143 : Représentation schématique de la formation de clusters d'or (en jaune) dans la couronne des micelles et de leur croissance et multiplication en fonction du temps d'irradiation.

Au-delà d'une demi-heure d'irradiation l'évolution de l'intensité diffusée ralentit. Il est possible qu'une grande partie de l'or en solution ait été réduit dans le volume irradié, cependant au-delà d'une demi-heure des phénomènes de convection prennent place dans le capillaire de mesure, on observe ainsi des variations erratiques du signal SAXS en fonction du déplacement des micelles radiolysées depuis la trace du faisceau vers le reste du capillaire (chute d'intensité diffusée) ou un retour vers celle-ci (augmentation d'intensité). Après une longue irradiation (plus de 10 heures) le capillaire prend une coloration rouge homogène, indiquant la présence de nanoparticules d'or dans l'ensemble de la solution et en quantité suffisante pour colorer la solution. Une telle coloration homogène ne se retrouve pas dans les capillaires dont l'irradiation est stoppée après quelques heures d'irradiation. Les mouvements de convection dans la solution permettent donc à une plus grande proportion des micelles en solution de passer dans la trajectoire du faisceau.

Nous avons sondé le capillaire de la solution irradiée plus de 10 heures avec le SAXS du LLB *a posteriori*. Les représentations en  $I(q)$  et  $Iq^4(q)$  sont tracées en Figure 144, l'intensité diffusée est similaire à l'intensité mesurée sur D2AM après plus d'une heure d'irradiation et on observe

une oscillation nette, que l'on peut associer à un facteur de forme de boule, de minimum  $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , et donc à un rayon de  $450 \text{ \AA}$  pour les micelles gelées entourées d'or. Les objets formés au cours de l'irradiation sont donc légèrement plus grands que les micelles gelées mais on ne forme pas de gros objets et la taille de ces objets est raisonnablement homogène.

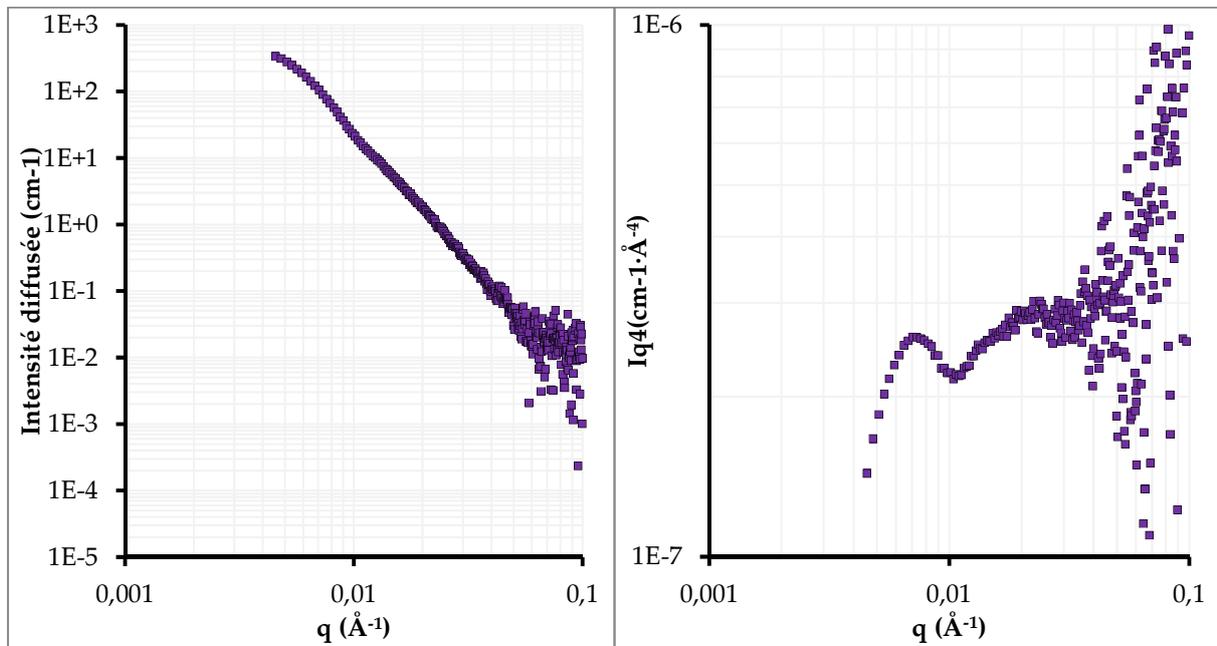


Figure 144 : Intensité diffusée en SAXS par la solution micellaire de  $\text{PS}_{30}^d - \text{PDMAEMA}_{100}$  dans  $\text{D}_2\text{O}$ , de  $\text{pH} = 1$  fixé par  $\text{HNO}_3$ , pour une concentration de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en  $\text{AuCl}_4^-$  et irradiée plus de 10 heures. Représentation  $I(q)$  à gauche et  $Iq^4(q)$  à droite.

### 3.3. Couronne effondrée sur le cœur : concentration de $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Abordons maintenant les mesures effectuées sur la même solution micellaire mais à une concentration en  $\text{AuCl}_4^-$  de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . À cette concentration les chaînes *PDMAEMA* sont effondrées sur le cœur de  $\text{PS}^d$  et forment une phase contenant une grande quantité d'ions  $\text{AuCl}_4^-$  mais très peu d'eau.

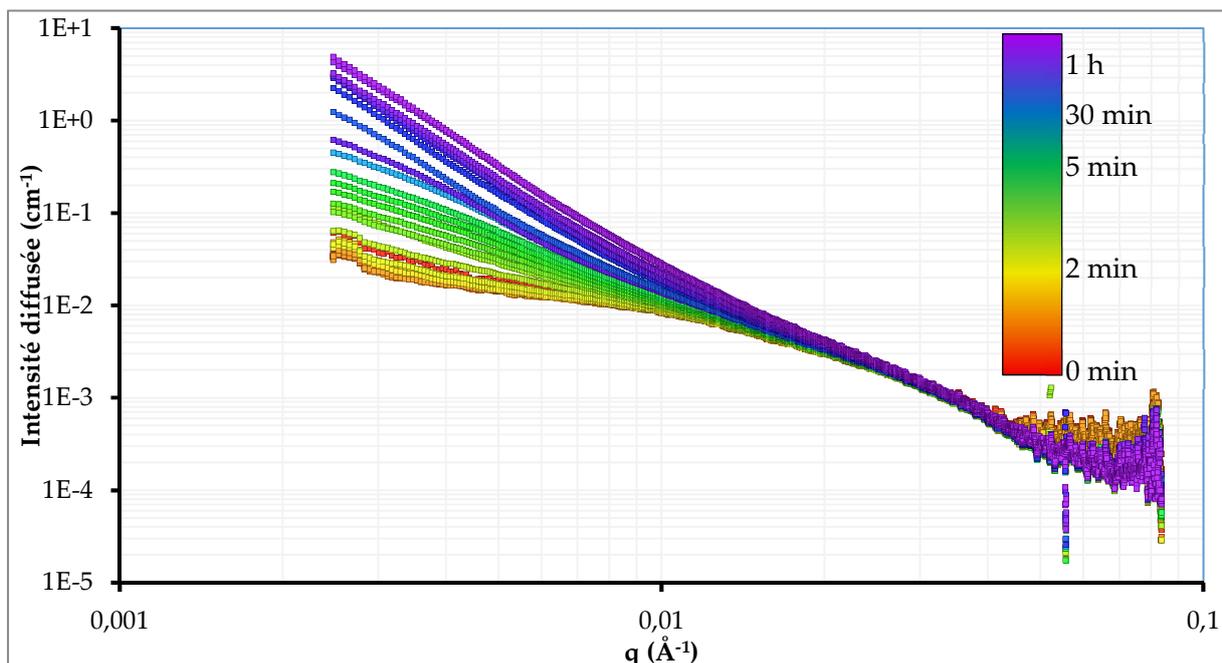


Figure 145 : Intensité diffusée en SAXS par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , de  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$ , pour une concentration de  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$  en fonction du temps d'irradiation (équivalence échelle de couleur/temps d'irradiation en haut à droite, échelle non linéaire).

L'intensité diffusée lors des premières mesures au début de l'irradiation est similaire à celle mesurée sur le SAXS du LLB pour cette concentration. Contrairement à l'irradiation de la solution à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  en  $AuCl_4^-$  on n'observe pas d'évolution de l'intensité diffusée lors des 2 premières minutes. À partir de 2 minutes d'irradiation le signal mesuré évolue pour les  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$ , ceci traduit la formation d'objets diffusants plus grands que la micelle. De même que pour l'irradiation précédente, au-delà de 30 minutes les mesures sont plus erratiques (Figure 145).

Dans le cas de la solution micellaire à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  la couronne de *PDMAEMA* et d' $AuCl_4^-$  contient peu d'eau. Pour réduire les ions or, il faut donc soit que l'irradiation provoque une radiolyse du peu d'eau contenue dans la coquille des micelles, ce qui est beaucoup plus lent que dans le cas de la solution micellaire à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  où la couronne des micelles contient à la fois de l'eau et des ions  $AuCl_4^-$ , soit que la radiolyse de l'eau se produise à proximité des micelles et que les électrons solvatés aillent réduire les ions  $AuCl_4^-$  à la surface de la coquille de *PDMAEMA*.

Dans le premier de ces deux cas les nanoparticules d'or formées se situeraient à l'intérieur de la coquille de la micelle, l'intensité diffusée par celle-ci devrait donc augmenter de façon similaire à l'évolution observée durant les premières minutes de l'irradiation de la solution à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Le fait qu'il n'y ait aucune évolution de l'intensité diffusée sur la gamme des  $q > 0.02 \text{ \AA}^{-1}$  permet de conclure que très peu de nanoparticules se forment dans la coquille et que celles-ci restent inchangées au cours de l'irradiation.

La formation des premières nanoparticules d'or à l'interface entre la coquille et la solution, comme proposé dans le second cas, permet par contre d'expliquer convenablement l'évolution observée en Figure 145. En effet le fait que les premières réductions nécessitent la migration d'un électron solvaté, formé en solution, vers la coquille expliquent pourquoi on observe une période d'induction de 2 minutes avant d'observer l'intensité diffusée augmenter.

On a vu dans le chapitre 2 de cette thèse que l'étape déterminante pour la réduction de  $Au^{III}Cl_4^-$  en  $Au^0$  est le passage de  $Au^I Cl_2^-$  à  $Au^0$ . Cette étape est rendue plus favorable par la présence de clusters d'or déjà réduits sur lesquels les complexes  $Au^I Cl_2^-$  peuvent s'adsorber. Dans le cas de l'irradiation de la solution micellaire contenant  $10^{-3} mol \cdot L^{-1}$  d' $AuCl_4^-$ , de nombreux clusters d'or réduits sont produits simultanément dans toutes les couronnes des micelles puisqu'elles contiennent toutes à la fois de l'eau, des chaînes *PDMAEMA* et des ions  $AuCl_4^-$ . Ces clusters croissent ensuite en parallèle ce qui explique que la taille des objets diffusants soit d'abord la taille des micelles puis augmente progressivement.

Dans le cas de la solution concentrée la formation des premiers clusters est lente, les premiers clusters formés sont donc moins nombreux et la concentration en ions en solution est plus importante. Ces clusters croissent donc vite et deviennent rapidement volumineux. C'est ce que l'on observe sur la Figure 145 où l'intensité diffusée est la somme du signal des micelles initiales auquel on ajoute un profil en  $q^{-4}$  dû aux nanoparticules d'or de grande taille. Une représentation schématique de la croissance des nanoparticules d'or en fonction du temps d'irradiation pour la solution à  $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$  est présentée en Figure 146. Le fait que les nanoparticules deviennent rapidement volumineuses dans le cas de la solution concentrée s'explique par leur nombre réduit et le fait que la concentration en ions  $AuCl_4^-$  en solution soit plus importante ce qui favorise l'adsorption sur les quelques nanoparticules en solution et donc la vitesse de croissance de celles-ci.

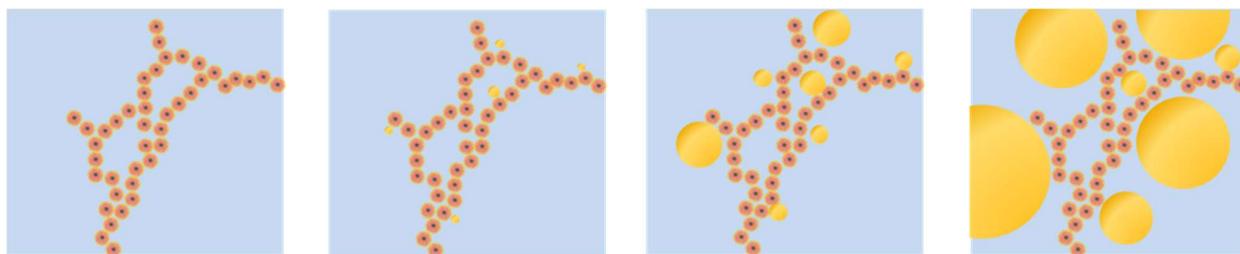


Figure 146 : Représentation schématique de l'apparition et de la croissance des nanoparticules d'or au cours de l'irradiation pour la solution de concentration en  $AuCl_4^-$  de  $10^{-2} mol \cdot L^{-1}$  à 0, 2, 5 et 30 minutes d'irradiation.

### 3.4. Concentrations intermédiaires

Deux solutions micellaires de concentrations en  $AuCl_4^-$  intermédiaires ont également été testées :  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . À ces concentrations l'effet des ions commence à se faire sentir ce qui se traduit par des chaînes *PDMAEMA* moins étendues. Cependant la couronne contient encore une grande quantité d'eau contrairement aux micelles gelées à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Les évolutions des intensités diffusées en fonction du temps d'irradiation pour ces deux solutions sont présentées en Figure 147 avec un code couleur associé au temps d'irradiation au moment de la mesure en encart.

Les mesures effectuées pendant les 2 premières minutes ont été tronquées des valeurs obtenues pour les  $q$  inférieurs à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ . En effet on observe une remontée aux petits  $q$  discernable en dessous de  $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  due à des problèmes de soustraction de bruit de fond et de sommation de multiples spectres courts. Ce problème n'était pas présent pour la solution à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  dans le cas de la solution à  $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  du fait de l'intensité diffusée initiale plus élevée et présent mais se traduisant dans ce cas par une chute de l'intensité diffusée aux petits  $q$  en début d'irradiation.

L'évolution est la même dans le cas de ces deux concentrations. Tout d'abord une augmentation de l'intensité diffusée à taille d'objet constant pendant les deux premières minutes d'irradiation, assez similaire à la solution micellaire à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ . Cette augmentation est visible légèrement plus tard dans le cas de la solution micellaire à  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ , ce qui s'explique par l'intensité diffusée initiale plus importante des micelles gelées chargées en  $AuCl_4^-$ .

La principale différence se situe dans la gamme de 2 à 30 minutes d'irradiation, on observe à ce moment une loi de puissance constante en  $q^{-1.2}$  pour  $q < 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  et une concentration en  $AuCl_4^-$  de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  (respectivement  $q^{-1}$  pour  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) puis un changement de loi de puissance aux alentours de  $q = 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  vers une loi de puissance en  $q^{-4}$ .

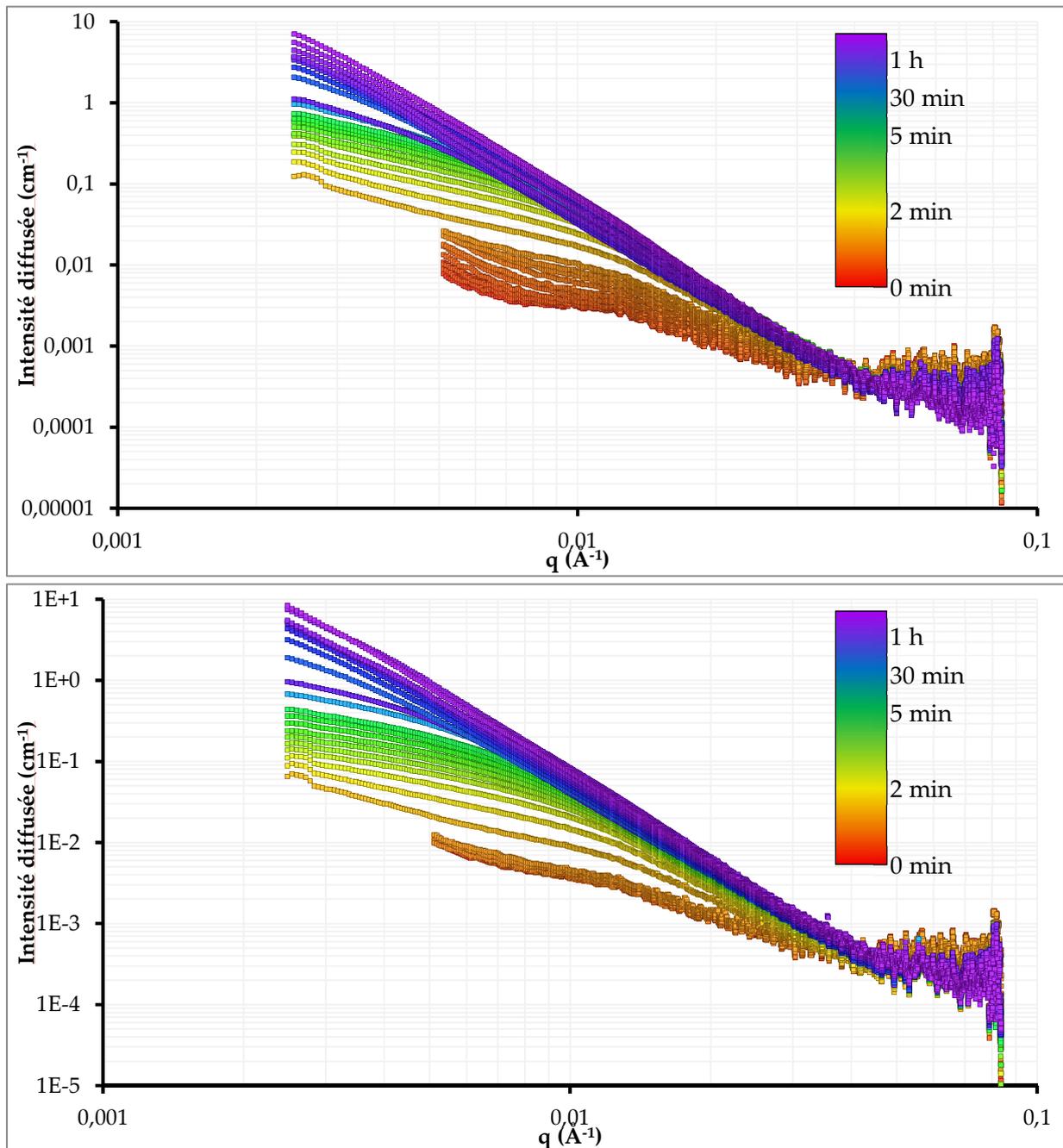


Figure 147 : Intensité diffusée en SAXS par la solution micellaire de  $PS_{30}^d - PDMAEMA_{100}$  dans  $D_2O$ , de  $pH = 1$  fixé par  $HNO_3$ , pour des concentrations en  $AuCl_4^-$  de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  (graphe du haut) et de  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  (graphe du bas) en fonction du temps d'irradiation (équivalence échelle de couleur/temps d'irradiation en haut à droite de chaque graphe, échelle non linéaire).

La position de ce changement de loi de puissance correspond initialement à la taille caractéristique de la micelle puis se décale vers les grandes aires avec le temps d'irradiation avant de sortir de la gamme de  $q$  sondées à 30 minutes d'irradiation. Les mesures effectuées au-delà de 30 minutes ne révèlent qu'une loi de puissance en  $q^{-4}$  et donc des objets diffusants denses de taille caractéristique grande.

Revenons aux mesures effectuées sur les solutions micellaires. Le fait que le changement de loi de puissance corresponde initialement à la taille caractéristique d'une micelle est une indication que ces objets diffusants quasi-cylindriques ont initialement le même rayon que les micelles. L'intensité diffusée par les micelles augmente donc à facteur de forme constant. La longueur des objets est par contre trop grande pour que le changement de loi de puissance  $q^0 \rightarrow q^{-a}$  puisse être observée ce qui indique que cette longueur est grande devant la taille d'une micelle dès 2 minutes d'irradiation.

Par analogie à l'hypothèse faite pour les solutions à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , pendant les deux premières minutes l'or est réduit dans les couronnes des micelles et les nanoparticules formées restent dans celles-ci (augmentation de l'intensité diffusée à taille caractéristique constante). À ces concentrations intermédiaires les micelles ne sont plus totalement répulsives et on avait observé la présence de lois de puissance à petits  $q$  dues à un début de floculation à ces concentrations. L'apparition loi de puissance en  $q^{-a}$  pourrait être ainsi une augmentation de l'intensité diffusée par ces agrégats floculés initialement présents en solution à mesure que la réduction de l'or se poursuit et que le contraste des micelles et donc des agrégats avec la solution augmente. Après 2 minutes d'irradiation la réduction des ions  $\text{AuCl}_4^-$  se poursuit mais n'est plus limitée aux couronnes des micelles, ce qui se traduit par une augmentation progressive du rayon des cylindres similaire à l'augmentation en taille observée pour les objets diffusants de la solution micellaire à  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Ce processus est schématisé en Figure 148.

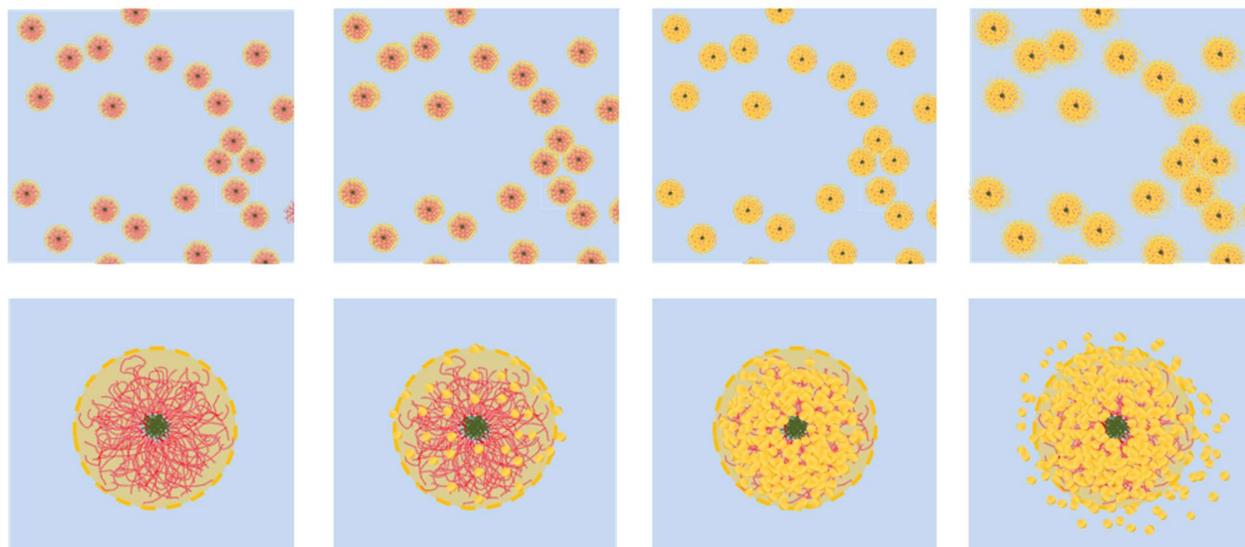


Figure 148 : Représentation schématique de l'apparition et de la croissance des nanoparticules d'or au cours de l'irradiation pour les solutions de concentration en  $AuCl_4^-$   $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  avant l'irradiation (gauche) et, de gauche à droite, pendant les 2 premières minutes d'irradiation, de la 2<sup>ème</sup> à la 5<sup>ème</sup> minute d'irradiation et de la 5<sup>ème</sup> à la 30<sup>ème</sup> minute d'irradiation.

### 3.5. Bilan de l'irradiation des solutions micellaires

La concentration initiale en  $AuCl_4^-$  a un effet important sur les nanoparticules d'or formées. Lorsque la concentration en  $AuCl_4^-$  est suffisamment faible pour avoir peu d'impact sur la conformation de la couronne des micelles gelées ( $10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), les nanoparticules se forment dans la couronne des micelles puis croissent jusqu'à former des objets plus grands que les micelles initiales.

Aux concentrations intermédiaires ( $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  et  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ) où la conformation des chaînes de *PDMAEMA* est modifiée par la présence d'ions mais pas suffisamment grande pour provoquer un effondrement complet des chaînes, on forme tout d'abord les nanoparticules dans la couronne des micelles. Ces micelles étant légèrement agrégées en début d'irradiation, on forme de courtes chaînes de micelles agrégées décorées de nanoparticules d'or pendant les 5 premières minutes d'irradiation. Après 5 minutes les nanoparticules forment des objets plus grands que les micelles initiales ce qui se traduit par une augmentation du rayon des chaînes de micelles.

Enfin lorsque la concentration en  $AuCl_4^-$  est suffisante pour provoquer l'effondrement des chaînes *PDMAEMA* sur le cœur de *PS<sup>d</sup>* ( $10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ), les nanoparticules formées ont directement une grande taille vis-à-vis de la taille des micelles et ne se forment pas dans la couronne des micelles. Ce comportement est conforme aux résultats des expériences de radiolyse

de surface. On a une période d'induction plus longue que dans les autres cas du fait de l'absence d'eau dans la couche *PDMAEMA* et le contrôle de la taille des objets formés est complexe à mettre en œuvre.

Il est donc possible de contrôler la forme des nanoparticules d'or obtenues avec la concentration en  $AuCl_4^-$  initialement en solution. Les tailles et la structures des nanoparticules obtenues sont initialement contrôlée par la conformation des micelles gelées ce qui ouvre la voie à un contrôle fin des nanoparticules formées. En variant la taille des différents blocs du copolymère on pourrait obtenir diverses conformations de micelles gelées (taille du cœur *PS*, de la couronne). On devrait donc pouvoir obtenir des nanoparticules décorant des structures organiques de formes différentes (début d'irradiation) ou des nanoparticules d'or de grande taille dont la forme est contrôlée initialement par les micelles (fin d'irradiation). En irradiant un temps défini, par exemple 2 minutes pour la concentration de  $10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , on devrait pouvoir former des coquilles d'or autour des micelles gelées.

D'un point de vue plus général, en allant au-delà de la seule conformation micelle gelée, on pourrait mettre à profit la multitude de phases des copolymères *PS – PDMAEMA* (phases lamellaires, émulsions multiples, phases éponges, etc) et décorer ces différentes structures de nanoparticules ou s'en servir comme moule pour faire croître des nanoparticules de grande taille.

## Conclusions

Le but de cette thèse était de former par radiolyse des nanoparticules d'or de tailles et morphologies contrôlées par les conformations de copolymères à blocs *PS – PDMAEMA* en surface et en volume. Après la synthèse de ces copolymères à bloc par polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP, nous avons ainsi déterminé leurs conformations en l'absence d'ions  $AuCl_4^-$  respectivement en surface, sous forme de monocouche à l'interface air-eau, ou en volume, sous forme de micelles gelées. Puis nous avons observé l'évolution de ces conformations en surface et en volume en présence d'ions  $AuCl_4^-$  et la nature des nanoparticules d'or formées dans chacun des cas. Les principaux résultats obtenus sont présentés en Figure 149.

Les conformations en surface des copolymères à blocs *PS – PDMAEMA* synthétisés en absence d'ions  $AuCl_4^-$  ont pu être déterminée de façon précise en fonction notamment du taux de charge de la chaîne *PDMAEMA* (contrôlé par le *pH*) et de leur taille, grâce notamment aux mesures de réflectivité de neutrons effectuées sur l'expérience FIGARO à l'ILL. Ils forment une monocouche avec le bloc *PS*, qui reste au-dessus de la surface, ancrant le copolymère à l'interface air-eau. Cette couche *PS* a une épaisseur de l'ordre de 0.5 nm. Le comportement des chaînes *PDMAEMA* dépend principalement du *pH* de la solution.

En *pH* acide (*pH* = 2), ces chaînes sont chargées et bien solvatées dans la sous-phase. Elles forment une couche de 20 nm d'épaisseur. Cette dernière ainsi que la fraction volumique en *PDMAEMA* augmentent avec la compression de la monocouche ; la fraction en eau reste néanmoins toujours supérieure à 70%. Cette évolution est en bon accord avec une transition d'une conformation champignon à une conformation brosse comme attendu pour ce type de copolymère.

En *pH* basique (*pH* = 10), les chaînes *PDMAEMA* ne sont pas chargées et sont donc moins hydrophiles. Elles adoptent une conformation pancake et forment alors une couche d'une épaisseur proche d'1 nm et de fraction volumique en *PDMAEMA* plus grande qu'en *pH* acide. Lorsque cette couche est comprimée la fraction volumique en *PDMAEMA* augmente jusqu'à ce qu'il ne reste plus que 50% d'eau dans la couche. On observe alors une transition de phase et une partie des chaînes *PDMAEMA* commencent à s'étendre dans la sous-phase en conformation de brosse. Cette brosse reste néanmoins moins étendue que dans le cas des chaînes chargées.

L'ajout des ions  $AuCl_4^-$  dans la sous-phase n'a aucun effet dans le cas d'une sous-phase basique. Par contre, dans le cas des sous-phases acide, les ions  $AuCl_4^-$  se comportent alors comme des réticulants se liant à plusieurs monomères *DMAEMA* chargés positivement. Cela provoque l'effondrement des chaînes *PDMAEMA* sur l'interface air-eau dans une phase sèche contenant une

grande quantité d'ions  $AuCl_4^-$ . Les copolymères forment alors des îlots à l'interface avec les blocs *PS* dans l'air et une phase *PDMAEMA*/ $AuCl_4^-$  dans l'eau. La compression de la monocouche conduit irréversiblement à la formation d'une couche rigide par coalescence des îlots indépendants.

La radiolyse de surface de ces monocouches de *PS* – *PDMAEMA*, effectuée sur la ligne de lumière SIRIUS à SOLEIL, induit la formation d'un filament d'or macroscopique à l'interface. Autour de ce filament on forme deux familles de nanoparticules : des nanoparticules sphériques nanométriques et des nanoplaques d'or orientées parallèlement à l'interface, de taille micrométrique et d'épaisseur nanométrique. Le contrôle de leur synthèse est encore perfectible, notamment en limitant le déplacement de la monocouche au cours de l'irradiation, mais quelques pistes d'amélioration ont été proposées (réduction de la concentration de dépôt, compression de la monocouche avant irradiation et réduction de la concentration en  $AuCl_4^-$  dans la sous-phase).

Dans le cas du volume, les conformations des micelles gelées ont été déterminées grâce aux mesures de diffusion de neutrons sur le spectromètre PAXY du LLB. Les copolymères *PS* – *PDMAEMA* forment des micelles gelées avec un cœur *PS* sphérique, à partir duquel les chaînes *PDMAEMA* s'étendent dans la solution. En *pH* acide sans ions  $AuCl_4^-$ , les chaînes *PDMAEMA* sont en bon solvant et s'étendent dans la solution de façon similaire à la monocouche sur sous-phase acide. L'ajout des ions  $AuCl_4^-$  en volume permet de contrôler plus finement le ratio entre le nombre d'ions  $AuCl_4^-$  et de monomères *DMAEMA*. Cela nous a permis d'observer l'effondrement progressif des chaînes *PDMAEMA* de chaînes en bon solvant en l'absence d'or jusqu'à une phase sèche chargée en or, similaire à celle observée pour la monocouche à haute concentration en or. Cet effondrement des chaînes s'accompagne d'une floculation progressive des micelles gelées. Nous avons déterminé que ce phénomène dépend principalement du rapport entre le nombre de complexes  $AuCl_4^-$  et le nombre de monomères *DMAEMA*.

La radiolyse de ces solutions micellaires, effectuée sur la ligne de lumière D2AM à l'ESRF, permet de former différents types de nanoparticules d'or. Le choix de la concentration en ions  $AuCl_4^-$  et le temps d'irradiation permet de contrôler le type de nanoparticules formées et leur localisation. Lorsque cette concentration ne provoque pas l'effondrement des chaînes *PDMAEMA*, on forme des clusters dans la couronne de la micelle au début de l'irradiation puis ces clusters fusionnent et forment des nanoparticules de la taille de la micelle. Ces objets croissent ensuite avec le temps d'irradiation. À l'inverse lorsque la concentration en  $AuCl_4^-$  est grande on retrouve un comportement similaire à celui observé lors de la radiolyse de surface avec des nanoparticules de grande taille formée à proximité des micelles mais à l'extérieur des couronnes. Grâce aux concentrations intermédiaires on peut contrôler la taille des couronnes et donc la forme des nanoparticules formées. Il est également possible de former des objets de taille supérieure à la

micelle seule on se servant de la concentration en  $AuCl_4^-$  pour contrôler l'état de floculation de la solution.

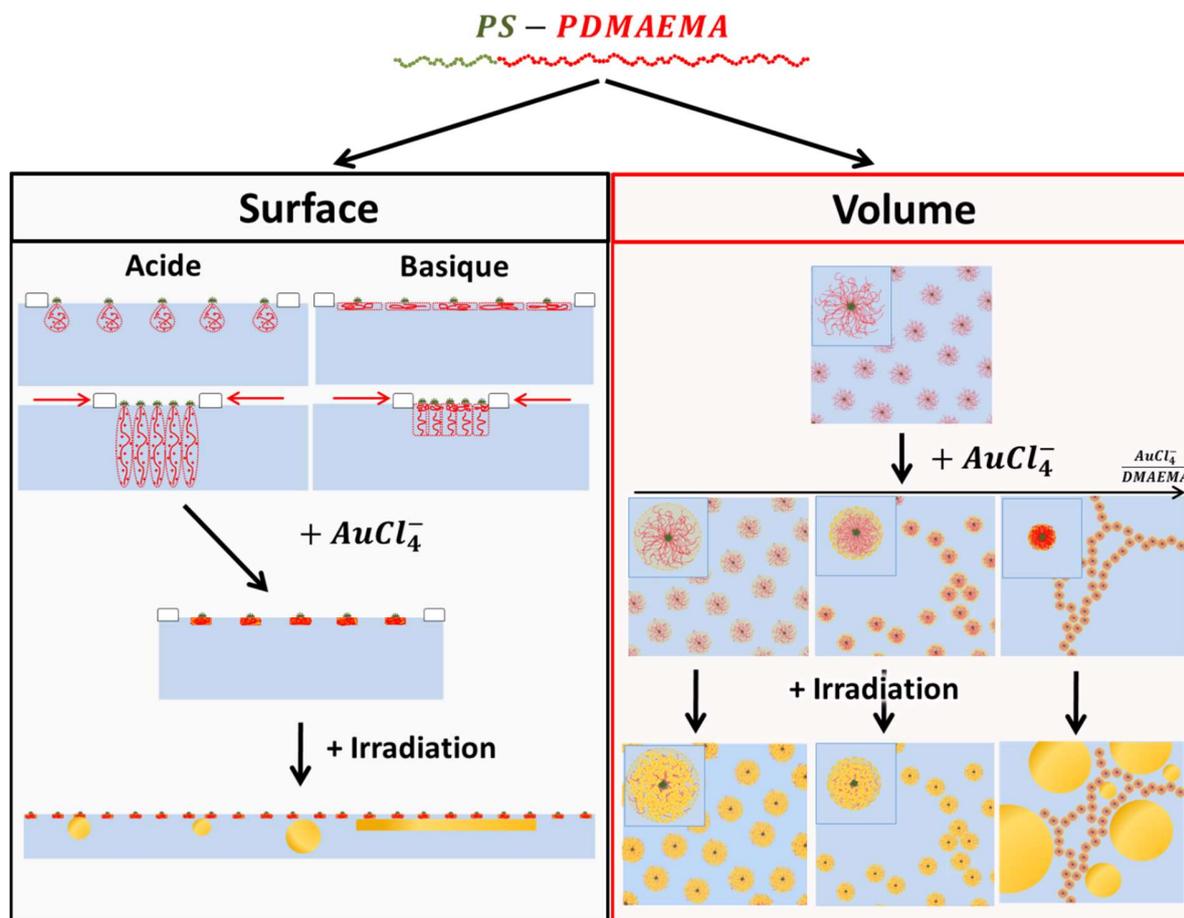


Figure 149 : Représentation synoptique des principaux résultats de la thèse, les encarts de la partie volume sont des agrandissements sur la conformation des micelles.

## Perspectives

Ces résultats sont prometteurs et, avec une vue assez complète du système *PS – PDMAEMA/AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>*, certaines pistes d'études futures sont discernables sur ce système et des systèmes proches. Nous présenterons ces pistes en commençant par celles qui semblent être les plus proches des résultats déjà obtenus et en allant vers les possibilités à plus long terme.

Tout d'abord nous avons obtenu un bon contrôle des nanoparticules formées dans le cas des micelles gelées. Ces micelles nous ont aussi permis de constater que les ions *AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>* pénètrent dans la couronne même à faible concentration en or, et cela sans modifier les conformations des chaînes *PDMAEMA*. Il devrait être possible d'arriver à un contrôle équivalent en surface en utilisant des concentrations plus faibles en or et ainsi décorer les monocouches d'ions *AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>* avant irradiation comme nous avons décoré les micelles.

Il pourrait être intéressant de se passer d'acide fort et d'utiliser uniquement *HAuCl<sub>4</sub>* pour fixer le *pH*. En effet, dans le cas des monocouches à l'interface air-eau, il y a de l'ordre de  $10^{-3}$  mol monomères *DMAEMA* dans la monocouche complète (dans le cas d'un dépôt classique sur l'une de nos cuves) et le *pK<sub>a</sub>* du *PDMAEMA* se situe autour de 6. Si l'on utilise une sous-phase de 500 mL, sans acide fort et de concentration  $2 \cdot 10^{-4}$  mol · L<sup>-1</sup> d'*HAuCl<sub>4</sub>*, on obtient alors un *pH* de 3.7, inférieur au *pK<sub>a</sub>* du *PDMAEMA*. Cela signifie que ces acides seront quasi-quantitativement consommés pour charger les chaînes *PDMAEMA*. Cependant la quantité de matière en *HAuCl<sub>4</sub>* n'étant que de  $10^{-4}$  mol, la protonation des chaînes ne sera pas totale. Dans le cas présenté par exemple, 1 monomère sur 10 serait chargé et aurait comme contre-ion *AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>*. Si les chaînes s'effondrent bien en présence d'*AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>* du fait de la capacité de ces ions à se lier à plusieurs monomères chargés, il sera alors possible, en contrôlant la proportion de monomères *PDMAEMA* chargés, de mieux contrôler et peut-être même d'éviter l'effondrement des chaînes *PDMAEMA*. De plus, se passer d'acide fort devrait permettre d'éviter la compétition entre contre-ion de l'acide fort et *AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>* et donc permettre de mieux charger la brosse de *PDMAEMA* aux faibles concentrations en *AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>* (typiquement moins de  $10^{-5}$  mol · L<sup>-1</sup>).

Nous avons observé, dans le cas de l'irradiation des micelles gelées à  $10^{-3}$  mol · L<sup>-1</sup> en *AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>*, que des clusters d'or se formaient dans la couronne des micelles pendant des deux premières minutes d'irradiation. Notre dispositif ayant été pensé dans le but d'observer et de caractériser les différents types de nanoparticules formés au cours de l'irradiation, il n'est pas optimisé pour produire, à temps d'irradiation donné, une grande quantité de micelles décorées. Cependant il pourrait être intéressant d'irradier un capillaire dans lequel passe un flux de solution micellaire à vitesse contrôlée, par un dispositif microfluidique par exemple. En contrôlant la

vitesse de passage dans la zone irradiée, on pourrait contrôler le temps d'irradiation de chaque micelle et donc le type de nanoparticules formées. Un tel dispositif permettrait de former une quantité plus importante de micelles décorées identiques à même d'être étudiées *a posteriori* par d'autres techniques comme la spectroscopie UV-visible ou la microscopie électronique à transmission (TEM).

L'étude de l'irradiation des monocouches pourrait quant à elle être transposée à des chaînes *PDMAEMA* greffées sur un substrat solide. En effet, si les monocouches permettent d'étudier facilement les différentes conformations de chaîne, une surface greffée permettrait potentiellement d'éviter l'agrégation des chaînes *PDMAEMA* au moment du dépôt sur des sous-phases contenant des ions  $AuCl_4^-$  et de contrôler plus finement l'aire moléculaire disponible à chaque chaîne.

Enfin la façon dont les complexes  $AuCl_4^-$  peuvent se lier à plusieurs monomères *DMAEMA* comporte encore de nombreuses inconnues et mériterait d'être étudiée plus avant. En effet si un complexe remplace le contre-ion de deux monomères *DMAEMA* chargés, la conservation de la charge implique soit que le contre-ion remplacé reste à proximité du monomère, soit que ce monomère perde sa charge. Peut-être que l'un des monomère est lié plus faiblement par une interaction hydrogène entre l'un des  $Cl^-$  du complexe et son  $H^+$  sans remplacement complet du contre-ion ou peut-être qu'une partie des azotes perdent leur charge et se comportent comme l'azote de ligands classiques (tels que les *PMDETA* et *HMTETA* utilisés lors de la synthèse) partageant son doublet non liant avec l'atome d' $Au^{III}$  et libérant un  $H^+$  et un  $Cl^-$  dans la solution. Une description fine des mécanismes de complexation devrait en effet permettre de gérer finement le comportement des blocs *PDMAEMA* en présence de ces complexes  $AuCl_4^-$  aussi bien en surface qu'en volume, en particulier l'état d'hydratation des brosses qui a un impact déterminant sur la radiolyse, et ce afin d'obtenir un contrôle parfait de la synthèse des nanoparticules d'or.

Pour finir, il serait intéressant d'étudier comment les résultats obtenus sur le système *PS – PDMAEMA/AuCl\_4^-* se généralisent à d'autres métaux. En effet la radiolyse permettant de réduire un grand nombre d'ions métalliques, il pourrait être intéressant de voir si le comportement d'ions métalliques similaires à  $AuCl_4^-$ , tels que le  $PtCl_4^-$  et  $PtCl_6^{2-}$  par exemple, se comportent de façon similaire. Dans le cadre de la thèse de Zineb Guennouni [34], un effondrement comparable d'une monocouche contenant une chaîne polyélectrolyte chargée négativement (*PS – PAA*) en présence d' $Ag^+$  avait été observé. Le comportement du *PDMAEMA* et d' $AuCl_4^-$  est peut-être moins spécifique qu'il n'y paraît et des complexes métalliques chargés négativement très différents pourraient produire les mêmes effets. Cela pourrait ouvrir la voie à la formation de nanoparticules de nombreux éléments par cette technique ou même d'alliages métalliques.

## Liste des produits utilisés

### Synthèse :

**Bromo – éthylbenzène** : Sigma-Aldrich 97%

**HMTETA** : Sigma-Aldrich 97%

**PMDETA** : Sigma-Aldrich 99%

**Cu<sup>I</sup>Br** : Sigma-Aldrich 99.999%

**Cu<sup>I</sup>Cl** : Sigma-Aldrich 99.995%

**DMAEMA** : Sigma-Aldrich 98%

**Styrène** : Acra organics 98%

**THF** : Sigma-Aldrich >99.9%

**Méthanol** : Sigma-Aldrich >99.9%

**Ether de Petrole** : Sigma-Aldrich >99.9%

### Dépôts :

**KCl** : Normapur VWR - poudre

**HCl** : Normapur VWR 37%

**HNO<sub>3</sub>** : Normapur VWR 69%

**Chloroforme** : Carla Erba Reagents >99%

**HAuCl<sub>4</sub>** : Alpha Aesar – Fisher Scientific 99.9%(metals basis), Au 49% min

## Table des figures

Figure 1 .....	19
Figure 2 .....	20
Figure 3 .....	21
Figure 4 .....	22
Figure 5 .....	23
Figure 6 .....	24
Figure 7 .....	25
Figure 8 .....	26
Figure 9 .....	26
Figure 10 .....	27
Figure 11 .....	29
Figure 12 .....	30
Figure 13 .....	30
Figure 14 .....	30
Figure 15 .....	34
Figure 16 .....	35
Figure 17 .....	35
Figure 18 .....	42
Figure 19 .....	45
Figure 20 .....	45
Figure 21 .....	50
Figure 22 .....	52
Figure 23 .....	55
Figure 24 .....	56
Figure 25 .....	57
Figure 26 .....	58
Figure 27 .....	66
Figure 28 .....	67
Figure 29 .....	68
Figure 30 .....	70
Figure 31 .....	71
Figure 32 .....	72
Figure 33 .....	74
Figure 34 .....	75
Figure 35 .....	76

---

Figure 36 .....	78
Figure 37 .....	79
Figure 38 .....	79
Figure 39 .....	81
Figure 40 .....	82
Figure 41 .....	84
Figure 42 .....	84
Figure 43 .....	86
Figure 44 .....	87
Figure 45 .....	88
Figure 46 .....	90
Figure 47 .....	90
Figure 48 .....	91
Figure 49 .....	91
Figure 50 .....	93
Figure 51 .....	94
Figure 52 .....	98
Figure 53 .....	99
Figure 54 .....	104
Figure 55 .....	105
Figure 56 .....	106
Figure 57 .....	107
Figure 58 .....	109
Figure 59 .....	109
Figure 60 .....	110
Figure 61 .....	111
Figure 62 .....	112
Figure 63 .....	113
Figure 64 .....	116
Figure 65 .....	117
Figure 66 .....	121
Figure 67 .....	122
Figure 68 .....	122
Figure 69 .....	125
Figure 70 .....	126
Figure 71 .....	127
Figure 72 .....	129
Figure 73 .....	130

---

Figure 74 .....	131
Figure 75 .....	132
Figure 76 .....	133
Figure 77 .....	135
Figure 78 .....	136
Figure 79 .....	137
Figure 80 .....	138
Figure 81 .....	139
Figure 82 .....	141
Figure 83 .....	143
Figure 84 .....	144
Figure 85 .....	145
Figure 86 .....	149
Figure 87 .....	150
Figure 88 .....	152
Figure 89 .....	153
Figure 90 .....	158
Figure 91 .....	160
Figure 92 .....	160
Figure 93 .....	161
Figure 94 .....	162
Figure 95 .....	163
Figure 96 .....	164
Figure 97 .....	166
Figure 98 .....	167
Figure 99 .....	168
Figure 100 .....	169
Figure 101 .....	170
Figure 102 .....	170
Figure 103 .....	171
Figure 104 .....	172
Figure 105 .....	173
Figure 106 .....	174
Figure 107 .....	177
Figure 108 .....	179
Figure 109 .....	179
Figure 110 .....	180
Figure 111 .....	182

---

Figure 113 .....	183
Figure 112 .....	184
Figure 114 .....	185
Figure 115 .....	185
Figure 116 .....	190
Figure 117 .....	191
Figure 118 .....	194
Figure 119 .....	198
Figure 120 .....	198
Figure 121 .....	200
Figure 122 .....	202
Figure 123 .....	203
Figure 124 .....	204
Figure 125 .....	207
Figure 126 .....	208
Figure 127 .....	209
Figure 128 .....	210
Figure 129 .....	211
Figure 130 .....	212
Figure 131 .....	212
Figure 132 .....	215
Figure 133 .....	217
Figure 134 .....	220
Figure 135 .....	221
Figure 136 .....	222
Figure 137 .....	223
Figure 138 .....	224
Figure 139 .....	226
Figure 140 .....	227
Figure 141 .....	228
Figure 142 .....	229
Figure 143 .....	230
Figure 144 .....	231
Figure 145 .....	232
Figure 146 .....	233
Figure 147 .....	235
Figure 148 .....	237
Figure 149 .....	241

# Table des tableaux

Tableau 1 .....	20
Tableau 2 .....	21
Tableau 3 .....	23
Tableau 4 .....	24
Tableau 5 .....	25
Tableau 6 .....	27
Tableau 7 .....	31
Tableau 8 .....	32
Tableau 9 .....	46
Tableau 10 .....	76
Tableau 11.....	100
Tableau 12.....	102
Tableau 13 .....	103
Tableau 14 .....	118
Tableau 15 .....	145
Tableau 16 .....	146
Tableau 17 .....	196
Tableau 18 .....	199
Tableau 19 .....	200
Tableau 20 .....	206
Tableau 21 .....	214

# Bibliographie

- [1] F. Monroy, H. M. Hilles, F. Ortega, and R. G. Rubio, "Relaxation dynamics of Langmuir polymer films: a power-law analysis," *Physical review letters*, vol. 91, no. 26, p. 268302, 2003.
- [2] O. Pluchery and M. Carrière, "Nanoparticules d'or," 2011.
- [3] G. C. Bond, P. A. Sermon, G. Webb, D. A. Buchanan, and P. B. Wells, "Hydrogenation over supported gold catalysts," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, no. 13, pp. 444b-445, 1973.
- [4] G. Bond and C. Louis, "C.; Thompson, DT, Catalysis by Gold," ed: Imperial College Press: London, 2006.
- [5] R. Meyer, C. Lemire, S. K. Shaikhutdinov, and H.-J. Freund, "Surface chemistry of catalysis by gold," *Gold Bulletin*, vol. 37, no. 1-2, pp. 72-124, 2004.
- [6] A. Corma and H. Garcia, "Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 9, pp. 2096-2126, 2008.
- [7] V. Ray, R. Subramanian, P. Bhadrachalam, L.-C. Ma, C.-U. Kim, and S. J. Koh, "CMOS-compatible fabrication of room-temperature single-electron devices," *Nature nanotechnology*, vol. 3, no. 10, p. 603, 2008.
- [8] A. Iwakoshi, T. Nanke, and T. Kobayashi, "Coating materials containing gold nanoparticles," *Gold Bulletin*, vol. 38, no. 3, pp. 107-112, 2005.
- [9] I. D. M. Herold, CC Stobbe, RV Iyer, JD Chapman, D, "Gold microspheres: a selective technique for producing biologically effective dose enhancement," *International journal of radiation biology*, vol. 76, no. 10, pp. 1357-1364, 2000.
- [10] J. F. Hainfeld, D. N. Slatkin, and H. M. Smilowitz, "The use of gold nanoparticles to enhance radiotherapy in mice," *Physics in Medicine & Biology*, vol. 49, no. 18, p. N309, 2004.
- [11] E. B. Dickerson *et al.*, "Gold nanorod assisted near-infrared plasmonic photothermal therapy (PPTT) of squamous cell carcinoma in mice," *Cancer letters*, vol. 269, no. 1, pp. 57-66, 2008.
- [12] C. Alric *et al.*, "Gadolinium chelate coated gold nanoparticles as contrast agents for both X-ray computed tomography and magnetic resonance imaging," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130, no. 18, pp. 5908-5915, 2008.
- [13] J. N. Anker, W. P. Hall, O. Lyandres, N. C. Shah, J. Zhao, and R. P. Van Duyne, "Biosensing with plasmonic nanosensors," in *Nanoscience And Technology: A Collection of Reviews from Nature Journals*: World Scientific, 2010, pp. 308-319.
- [14] P. K. Jain, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, "Au nanoparticles target cancer," *nano today*, vol. 2, no. 1, pp. 18-29, 2007.
- [15] S. Berciaud, L. Cognet, P. Tamarat, and B. Lounis, "Observation of intrinsic size effects in the optical response of individual gold nanoparticles," *Nano letters*, vol. 5, no. 3, pp. 515-518, 2005.
- [16] B. Palpant, Y. Guillet, M. Rashidi-Huyeh, and D. Prot, "Gold nanoparticle assemblies: Thermal behaviour under optical excitation," *Gold Bulletin*, vol. 41, no. 2, pp. 105-115, 2008.

- [17] V. Juvé *et al.*, "Cooling dynamics and thermal interface resistance of glass-embedded metal nanoparticles," *Physical Review B*, vol. 80, no. 19, p. 195406, 2009.
- [18] J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, "Gold nanorods: synthesis, characterization and applications," *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 249, no. 17-18, pp. 1870-1901, 2005.
- [19] R. Sardar, A. M. Funston, P. Mulvaney, and R. W. Murray, "Gold nanoparticles: past, present, and future," *Langmuir*, vol. 25, no. 24, pp. 13840-13851, 2009.
- [20] M. Treguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, and S. Ravaine, "Synthesis of non-spherical gold nanoparticles," *Gold Bull*, vol. 41, no. 2, pp. 195-207, 2008.
- [21] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 11, pp. 55-75, 1951.
- [22] G. Frens, "Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions," *Nature physical science*, vol. 241, no. 105, p. 20, 1973.
- [23] X. Ji, X. Song, J. Li, Y. Bai, W. Yang, and X. Peng, "Size control of gold nanocrystals in citrate reduction: the third role of citrate," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 129, no. 45, pp. 13939-13948, 2007.
- [24] M. Wirtz and C. R. Martin, "Template - fabricated gold nanowires and nanotubes," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 5, pp. 455-458, 2003.
- [25] K. G. Thomas, S. Barazzouk, B. I. Ipe, S. S. Joseph, and P. V. Kamat, "Uniaxial plasmon coupling through longitudinal self-assembly of gold nanorods," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 35, pp. 13066-13068, 2004.
- [26] G. Hornyak *et al.*, "Gold clusters and colloids in alumina nanotubes," *Chemistry—A European Journal*, vol. 3, no. 12, pp. 1951-1956, 1997.
- [27] E. Gachard, H. Remita, J. Khatouri, B. Keita, L. Nadjjo, and J. Belloni, "Radiation-induced and chemical formation of gold clusters," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 11, pp. 1257-1265, 1998.
- [28] A. Henglein, "Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles," *Chemical Reviews*, vol. 89, no. 8, pp. 1861-1873, 1989.
- [29] A. Dawson and P. V. Kamat, "Complexation of Gold Nanoparticles with Radiolytically Generated Thiocyanate Radicals ((SCN) 2•-)," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 50, pp. 11842-11846, 2000.
- [30] D. Alloyeau *et al.*, "Unravelling kinetic and thermodynamic effects on the growth of gold nanoplates by liquid transmission electron microscopy," vol. 15, no. 4, pp. 2574-2581, 2015.
- [31] F. Ksar *et al.*, "Palladium nanowires synthesized in hexagonal mesophases: application in ethanol electrooxidation," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 8, pp. 1612-1617, 2009.
- [32] S. Remita *et al.*, "X-ray radiolysis induced formation of silver nano-particles: A SAXS and UV-visible absorption spectroscopy study," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 263, no. 2, pp. 436-440, 2007/10/01/ 2007.

- [33] W. Abidi, B. Pansu, R. Krishnaswamy, P. Beaunier, H. Remita, and M. Imperor-Clerc, "Gold nanoparticles confined in lamellar mesophases," *RSC Advances*, vol. 1, no. 3, pp. 434-439, 2011.
- [34] Guennouni and Zineb, "Etude des films de Langmuir de copolymères diblocs et formation de nanostructures inorganiques par réduction des ions argent à leur voisinage.," UPMC, 2014.
- [35] F. Muller, P. Fontaine, S. Remita, M.-C. Fauré, E. Lacaze, and M. Goldmann, "Synthesis of Nanostructured Metal-Organic Films: Surface X-ray Radiolysis of Silver Ions Using a Langmuir Monolayer as a Template," *Langmuir*, vol. 20, no. 12, pp. 4791-4794, 2004.
- [36] P. Fontaine, M.-C. Fauré, S. Remita, F. Muller, and M. Goldmann, "X-ray surface radiolysis: Kinetics of the metal-organic interface formation," *The European Physical Journal Special Topics*, vol. 167, no. 1, pp. 157-162, 2009.
- [37] L. Y. Li *et al.*, "Thermal and pH - sensitive gold nanoparticles from H - shaped block copolymers of (PNIPAM/PDMAEMA) - b - PEG - b - (PNIPAM/PDMAEMA)," vol. 48, no. 22, pp. 5018-5029, 2010.
- [38] H. Sun, Z. Gao, K. Hou, X. Han, J. Li, and L. Gao, "PH-tuned synthesis of gold nanoplates using star CD-PDMAEMA," in *Nanoelectronics Conference (INEC), 2010 3rd International*, 2010, pp. 574-575: IEEE.
- [39] Z. Yenice, S. Schön, H. Bildirir, J. Genzer, and R. J. T. J. o. P. C. B. von Klitzing, "Thermoresponsive PDMAEMA brushes: effect of gold nanoparticle deposition," vol. 119, no. 32, pp. 10348-10358, 2015.
- [40] A. Roudot, "Emulsions et solutions aqueuses de micelles gelées de copolymères diblocs poly[styrène-bloc-poly(styrène-statistique-méthacrylate de diméthyle aminoéthyle)] synthétisés par polymérisation radicalaire par transfert d'atome," SIMM, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- [41] L. Besnard, "Mécanismes d'inversion dans les émulsions stimulables et réversibles," SIMM, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [42] M. Protat, "Formation d'émulsions multiples stimulables en une seule étape d'émulsification : effet du sel et évolution vers des architectures biocompatibles," SIMM, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [43] P. Nesvadba, "Radical Polymerization in Industry," 2012.
- [44] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, and B. Charleux, "Nitroxide-mediated polymerization," *Progress in Polymer Science*, vol. 38, no. 1, pp. 63-235, 2013.
- [45] G. Moad, E. Rizzardo, and S. H. Thang, "Radical addition-fragmentation chemistry in polymer synthesis," *Polymer*, vol. 49, no. 5, pp. 1079-1131, 2008/03/03/ 2008.
- [46] P. Cacioli, D. G. Hawthorne, R. L. Laslett, E. Rizzardo, and D. H. Solomon, "Copolymerization of  $\omega$ -Unsaturated Oligo(Methyl Methacrylate): New Macromonomers," *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, vol. 23, no. 7, pp. 839-852, 1986/07/01 1986.
- [47] K. Matyjaszewski, S. Gaynor, and J.-S. Wang, "Controlled Radical Polymerizations: The Use of Alkyl Iodides in Degenerative Transfer," *Macromolecules*, vol. 28, no. 6, pp. 2093-2095, 1995/03/01 1995.

- [48] J. Chiefari *et al.*, "Living Free-Radical Polymerization by Reversible Addition–Fragmentation Chain Transfer: The RAFT Process," *Macromolecules*, vol. 31, no. 16, pp. 5559-5562, 1998/08/01 1998.
- [49] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, and T. Higashimura, "Polymerization of Methyl Methacrylate with the Carbon Tetrachloride/Dichlorotris-(triphenylphosphine)ruthenium(II)/Methylaluminum Bis(2,6-di-tert-butylphenoxide) Initiating System: Possibility of Living Radical Polymerization," *Macromolecules*, vol. 28, no. 5, pp. 1721-1723, 1995/02/01 1995.
- [50] J.-S. Wang and K. Matyjaszewski, "Controlled/"living" radical polymerization. atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, no. 20, pp. 5614-5615, 1995/05/01 1995.
- [51] K. Matyjaszewski, "Controlled radical polymerization," *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, vol. 1, no. 6, pp. 769-776, 1996/12/01/ 1996.
- [52] C.-H. Peng, J. Kong, F. Seeliger, and K. Matyjaszewski, "Mechanism of Halogen Exchange in ATRP," *Macromolecules*, vol. 44, no. 19, pp. 7546-7557, 2011/10/11 2011.
- [53] C. a. Z. X. a. H.-E. T. E. a. W. J.-S. Keary, "Towards a one-pot synthesis of a polystyrene–PMMA block copolymer via atom-transfer radical polymerization," *Polymer International*, vol. 51, no. 7, pp. 647--652, 2002.
- [54] J. T. G. Overbeek, "The Dissociation and Titration Constants of Polybasic Acids," *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, vol. 57, no. 4 - 6, pp. 252-261, 1948.
- [55] S. M. Gerald, "Limiting Laws and Counterion Condensation in Polyelectrolyte Solutions. III. An Analysis Based on the Mayer Ionic Solution Theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 51, no. 8, pp. 3249-3252, 1969.
- [56] F. Oosawa, "Polyelectrolytes Dekker, New York, 1971," *Google Scholar*.
- [57] R. R. Netz and H. Orland, "Variational theory for a single polyelectrolyte chain," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 8, no. 1, pp. 81-98, 1999.
- [58] J.-L. Barrat and J.-F. Joanny, "Persistence length of polyelectrolyte chains," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 24, no. 5, p. 333, 1993.
- [59] B. Chu, "Molecular forces: Based on the Baker lectures of Peter JW Debye," 1967.
- [60] P.-G. De Gennes, *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press, 1979.
- [61] P. J. Flory, *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1953.
- [62] J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.-L. Marignier, and M.-O. Delcourt, "Radiation-induced synthesis of mono-and multi-metallic clusters and nanocolloids," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 11, pp. 1239-1255, 1998.
- [63] A. Henglein and D. Meisel, "Radiolytic control of the size of colloidal gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 14, no. 26, pp. 7392-7396, 1998.
- [64] S. Remita, P. Fontaine, C. Rochas, F. Muller, and M. Goldmann, "Radiation induced synthesis of silver nanoshells formed onto organic micelles," *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 34, no. 1-3, pp. 231-233, 2005.
- [65] R. Krishnaswamy, H. Remita, M. Impéror - Clerc, C. Even, P. Davidson, and B. Pansu, "Synthesis of Single - Crystalline Platinum Nanorods within a Soft Crystalline Surfactant - PtII Complex," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 7, pp. 1510-1513, 2006.

- [66] J. Marignier, J. Belloni, M. Delcourt, and J. Chevalier, "Microaggregates of non-noble metals and bimetallic alloys prepared by radiation-induced reduction," *Nature*, vol. 317, no. 6035, p. 344, 1985.
- [67] S. Le Caër, "Water radiolysis: influence of oxide surfaces on H<sub>2</sub> production under ionizing radiation," *Water*, vol. 3, no. 1, pp. 235-253, 2011.
- [68] F. Giesel, "Über radium und radioactives Stoffe," *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 35, no. 3, pp. 3608-3611, 1902.
- [69] F. Giesel, "Ueber den Emanationskörper aus Pechblende und über Radium," *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 36, no. 1, pp. 342-347, 1903.
- [70] M. Kernbaum, "Sur la décomposition de l'eau par les rayons  $\beta$  du radium et par les rayons ultra-violetes," *Le Radium*, vol. 6, no. 8, pp. 225-228, 1909.
- [71] M. Debierne, "Recherches sur les gaz produits par les substances radioactives. Décomposition de l'eau," in *Annales de Physique*, 1914, vol. 9, pp. 97-127.
- [72] A. Allen, "Radiation chemistry of aqueous solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 52, no. 3, pp. 479-490, 1948.
- [73] G. Czapski and H. A. Schwarz, "THE NATURE OF THE REDUCING RADICAL IN WATER RADIOLYSIS<sup>1</sup>," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 66, no. 3, pp. 471-474, 1962.
- [74] E. Collinson, D. SMITH, F. DAINTON, and S. Tazuke, "Evidence for unit negative charge on hydrogen atom formed by action of ionising radiation on aqueous systems," *Royal Soc Chemistry*, 1962, pp. 140-&.
- [75] J. Boag and E. J. Hart, "Absorption spectra in irradiated water and some solutions. Part I. Absorption spectra of 'hydrated' electron" *Nature*, vol. 197, 1963.
- [76] E. J. Hart and J. Boag, "Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 84, no. 21, pp. 4090-4095, 1962.
- [77] J. Keene, "Absorption spectra in irradiated water and some solutions. Part II. Optical absorptions in irradiated water," *Nature*, vol. 197, 1963.
- [78] J. Keene, "Kinetics of radiation-induced chemical reactions," *Nature*, vol. 188, no. 4753, p. 843, 1960.
- [79] G. Buxton, "Radiation Chemistry: Principles and Applications, edited by Farhataziz & MAJ Rodgers," *New York: VCH*, pp. 321-348, 1987.
- [80] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, "An introduction to radiation chemistry," 1990.
- [81] W. Abidi and H. Remita, "Gold based nanoparticles generated by radiolytic and photolytic methods," *Recent Patents on Engineering*, vol. 4, no. 3, pp. 170-188, 2010.
- [82] C. Ferradini and J. Pucheault, *Biologie de l'action des rayonnements ionisants*. Masson, 1983.
- [83] C. Ferradini and J.-P. Jay-Gerin, "The effect of pH on water radiolysis: a still open question—a minireview," *Research on Chemical Intermediates*, vol. 26, no. 6, pp. 549-565, 2000.
- [84] H. A. Schwarz, "Free radicals generated by radiolysis of aqueous solutions," ed: ACS Publications, 1981.
- [85] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (-

- OH<sup>-</sup>/O<sup>-</sup> in aqueous solution," *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 17, no. 2, pp. 513-886, 1988.
- [86] G. Dey, A. El Omar, J. Jacob, M. Mostafavi, and J. Belloni, "Mechanism of trivalent gold reduction and reactivity of transient divalent and monovalent gold ions studied by gamma and pulse radiolysis," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 115, no. 4, pp. 383-391, 2010.
- [87] J. Cotton, "DNPA: introduction et variations sur le contraste," *Le Journal de Physique IV*, vol. 9, no. PR1, pp. Pr1-21-Pr1-49, 1999.
- [88] T. Zemb and P. Lindner, *Neutrons, X-rays and light: scattering methods applied to soft condensed matter*. North-Holland, 2002.
- [89] N. Capobianco and G. Roisine, "siècle de la cristallographie : de la diffraction des rayons X à la cristallographie," ed. CultureSciences-Chimie: CultureSciences-Chimie, 2017.
- [90] N. Capobianco and G. Roisine, "Un siècle de cristallographie : de la maille au cristal," ed. CultureSciences-Chimie: CultureSciences-Chimie, 2017.
- [91] O. Glatter and O. Kratky, *Small angle X-ray scattering*. Academic press, 1982.
- [92] D. o. C. a. S. Biology, "Crystallography," ed.
- [93] ESRF, "Diffraction de poudre de l'olivine," ed.
- [94] NCCR, "SANS Model Function Documentation," ed.
- [95] L. Rayleigh, "Measurements of the Amount of Oil Necessary in Order to Check the Motions of Camphor upon Water," *Proceedings of the Royal Society of London*, vol. 47, pp. 364-367, 1889.
- [96] P. Agnes, "Surface Tension," vol. 43, ed. Nature, 1891, pp. 437-439.
- [97] A. Pockels, "Relations Between the Surface-Tension and Relative Contamination of Water Surfaces," *Nature*, vol. 48, p. 152, 06/15/online 1893.
- [98] I. Langmuir, "The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 38, pp. 2221-2295, 1916 1916.
- [99] I. Langmuir, "The Shapes of Group Molecules Forming the Surfaces of Liquids," *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 3, no. 4, p. 251, 1917.
- [100] S. Ramos and R. Castillo, "Langmuir monolayers of C17, C19, and C21 fatty acids: Textures, phase transitions, and localized oscillations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, no. 14, pp. 7021-7030, 1999/04/08 1999.
- [101] L. Auvray and A. Brûlet, "Diffusion de neutrons aux petits angles appliquée aux études d'interfaces et de systèmes confinés," in *Collection de la Société Française de la Neutronique*, 2007, vol. 8, pp. 179-205: EDP Sciences.
- [102] R. Campbell, H. Wacklin, I. Sutton, R. Cubitt, and G. Fragneto, "FIGARO: The new horizontal neutron reflectometer at the ILL," *The European Physical Journal Plus*, vol. 126, no. 11, p. 107, 2011.
- [103] J. Penfold, R. Ward, and W. Williams, "A time-of-flight neutron reflectometer for surface and interfacial studies," *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, vol. 20, no. 11, p. 1411, 1987.
- [104] M. Strobl *et al.*, "BioRef: A versatile time-of-flight reflectometer for soft matter applications at Helmholtz-Zentrum Berlin," *Review of Scientific Instruments*, vol. 82, no. 5, p. 055101, 2011.

- [105] M. James, A. Nelson, S. Holt, T. Saerbeck, W. Hamilton, and F. Klose, "The multipurpose time-of-flight neutron reflectometer "Platypus" at Australia's OPAL reactor," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, vol. 632, no. 1, pp. 112-123, 2011.
- [106] T. Wu, K. Efimenko, P. Vlček, V. Šubr, and J. Genzer, "Formation and Properties of Anchored Polymers with a Gradual Variation of Grafting Densities on Flat Substrates," *Macromolecules*, vol. 36, no. 7, pp. 2448-2453, 2003/04/01 2003.
- [107] P. K. Glasoe and F. Long, "Use of glass electrodes to measure acidities in deuterium oxide1, 2," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 64, no. 1, pp. 188-190, 1960.
- [108] M. Bjorck and G. Andersson, "GenX: an extensible X-ray reflectivity refinement program utilizing differential evolution," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, no. 6, pp. 1174-1178, 2007.
- [109] S. M. Kilbey and J. F. Ankner, "Neutron reflectivity as a tool to understand polyelectrolyte brushes," *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, vol. 17, no. 2, pp. 83-89, 2012/04/01/ 2012.
- [110] S. Sanjuan, P. Perrin, N. Pantoustier, and Y. Tran, "Synthesis and Swelling Behavior of pH-Responsive Polybase Brushes," *Langmuir*, vol. 23, no. 10, pp. 5769-5778, 2007/05/01 2007.
- [111] G. Romet-Lemonne, J. Daillant, P. Guenoun, J. Yang, and J. W. Mays, "Thickness and Density Profiles of Polyelectrolyte Brushes: Dependence on Grafting Density and Salt Concentration," *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 14, p. 148301, 09/27/ 2004.
- [112] F. M. a. G. R.-L. a. M. D. a. J. W. M. a. J. D. a. P. Guenoun, "Salt-induced contraction of polyelectrolyte brushes," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 17, no. 45, p. S3355, 2005.
- [113] M. Faure, P. Bassereau, M. Carignano, I. Szleifer, Y. Gallot, and D. Andelman, "Monolayers of diblock copolymer at the air-water interface: the attractive monomer-surface case," *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, vol. 3, no. 3, pp. 365-375, 1998.
- [114] M. C. Fauré, P. Bassereau, L. T. Lee, A. Menelle, and C. Lheveder, "Phase Transitions in Monolayers of PS-PEO Copolymer at the Air-Water Interface," *Macromolecules*, vol. 32, no. 25, pp. 8538-8550, 1999/12/01 1999.
- [115] C. Peetla, K. Graf, and J. Kressler, "Langmuir monolayer and Langmuir-Blodgett films of amphiphilic triblock copolymers with water-soluble middle block," *Colloid and Polymer Science*, journal article vol. 285, no. 1, pp. 27-37, October 01 2006.
- [116] A. M. Gonçalves da Silva, E. J. M. Filipe, J. M. R. d'Oliveira, and J. M. G. Martinho, "Interfacial Behavior of Poly(styrene)-Poly(ethylene oxide) Diblock Copolymer Monolayers at the Air-Water Interface. Hydrophilic Block Chain Length and Temperature Influence," *Langmuir*, vol. 12, no. 26, pp. 6547-6553, 1996/01/01 1996.
- [117] S. Alexander, "Adsorption of chain molecules with a polar head a scaling description," *Journal De Physique*, vol. 38, no. 8, pp. 983-987, 1977.
- [118] O. Guiselin, "Irreversible adsorption of a concentrated polymer solution," *EPL (Europhysics Letters)*, vol. 17, no. 3, p. 225, 1992.
- [119] "The Chemistry of Gold," in *Modern Supramolecular Gold Chemistry*.

- [120] D. Hoenig and D. Moebius, "Direct visualization of monolayers at the air-water interface by Brewster angle microscopy," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 95, no. 12, pp. 4590-4592, 1991.
- [121] S. Hénon, "Microscopie à l'angle de Brewster: transitions de phases et défauts d'orientation dans des films monomoléculaires," Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 1993.
- [122] M. Born and E. Wolf, *Principles of optics: electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light*. Cambridge university press Cambridge, 1955.
- [123] N. Bonatout, "Study of Langmuir films formed by graphene oxide, ionic liquids and mixed systems," Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017PA066291, 2017.
- [124] S. Harlepp, J. Robert, N. C. Darnton, and D. Chatenay, "Subnanometric measurements of evanescent wave penetration depth using total internal reflection microscopy combined with fluorescent correlation spectroscopy," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 17, pp. 3917-3919, 2004.
- [125] J. A. Bearden, "X-ray wavelengths," *Reviews of Modern Physics*, vol. 39, no. 1, p. 78, 1967.
- [126] V. M. Kaganer, H. Möhwald, and P. Dutta, "Structure and phase transitions in Langmuir monolayers," *Reviews of Modern Physics*, vol. 71, no. 3, p. 779, 1999.
- [127] S. Dietrich and A. Haase, "Scattering of x-rays and neutrons at interfaces," *Physics Reports*, vol. 260, no. 1-2, pp. 1-138, 1995.
- [128] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, and L. Leiserowitz, "Principles and applications of grazing incidence x-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface," *Physics Reports*, vol. 246, no. 5, pp. 251-313, 1994.
- [129] G. Binnig, C. F. Quate, and C. Gerber, "Atomic force microscope," *Physical review letters*, vol. 56, no. 9, p. 930, 1986.
- [130] D. Rugar and P. Hansma, "Atomic force microscopy," *Physics today*, vol. 43, no. 10, pp. 23-30, 1990.
- [131] R. Garcia and R. Perez, "Dynamic atomic force microscopy methods," *Surface science reports*, vol. 47, no. 6-8, pp. 197-301, 2002.
- [132] P. Fontaine, G. Ciatto, N. Aubert, and M. Goldmann, "Soft interfaces and resonant investigation on undulator source: a surface X-ray scattering beamline to study organic molecular films at the SOLEIL synchrotron," *Science of advanced materials*, vol. 6, no. 11, pp. 2312-2316, 2014.
- [133] W. J. P. R. Soller, "A new precision X-ray spectrometer," vol. 24, no. 2, p. 158, 1924.
- [134] PyFAI. *Python Fast Azimuthal Integration*. Available: <https://pyfai.readthedocs.io/en/latest/pyFAI.html>
- [135] Y. Li, A. E. Smith, B. S. Lokitz, and C. L. J. M. McCormick, "In situ formation of gold-“decorated” vesicles from a RAFT-synthesized, thermally responsive block copolymer," vol. 40, no. 24, pp. 8524-8526, 2007.
- [136] M. Zhang, L. Liu, C. Wu, G. Fu, H. Zhao, and B. He, "Synthesis, characterization and application of well-defined environmentally responsive polymer brushes on the surface of colloid particles," *Polymer*, vol. 48, no. 7, pp. 1989-1997, 2007/03/23/ 2007.

- [137] R. Nagaishi, P.-Y. Jiang, Y. Katsumura, and K. J. J. o. t. C. S. Ishigure, *Faraday Transactions*, "Primary yields of water radiolysis in concentrated nitric acid solutions," vol. 90, no. 4, pp. 591-595, 1994.
- [138] J.-F. Gohy, "Block copolymer micelles," in *Block copolymers II*: Springer, 2005, pp. 65-136.
- [139] LLB, "PAXY," ed.
- [140] D. I. Svergun, M. H. Koch, P. A. Timmins, and R. P. May, *Small angle X-ray and neutron scattering from solutions of biological macromolecules*. Oxford University Press, 2013.
- [141] J. S. Pedersen and M. C. Gerstenberg, "Scattering form factor of block copolymer micelles," *Macromolecules*, vol. 29, no. 4, pp. 1363-1365, 1996.
- [142] J. S. Pedersen, "Form factors of block copolymer micelles with spherical, ellipsoidal and cylindrical cores," *Journal of applied crystallography*, vol. 33, no. 3 - 1, pp. 637-640, 2000.
- [143] L. Rayleigh, "Lord Rayleigh (Strutt), Proc. Roy. Soc.(London), A85, 219 (1911)," *Proc. Roy. Soc.(London)*, vol. 85, pp. 25-38, 1911.
- [144] P. Debye, "Molecular-weight determination by light scattering," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 51, no. 1, pp. 18-32, 1947.
- [145] B. Hammouda, "Structure factor for starburst dendrimers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 30, no. 12, pp. 1387-1390, 1992.
- [146] S. Förster, N. Hermsdorf, C. Böttcher, and P. Lindner, "Structure of polyelectrolyte block copolymer micelles," *Macromolecules*, vol. 35, no. 10, pp. 4096-4105, 2002.
- [147] M. Daoud and J. Cotton, "Star shaped polymers: a model for the conformation and its concentration dependence," *Journal de Physique*, vol. 43, no. 3, pp. 531-538, 1982.
- [148] S. Förster and C. Burger, "Scattering functions of polymeric core- shell structures and excluded volume chains," *Macromolecules*, vol. 31, no. 3, pp. 879-891, 1998.
- [149] F. Cousin, "Small angle neutron scattering," in *EPJ Web of Conferences*, 2015, vol. 104, p. 01004: EDP Sciences.
- [150] F. Müller *et al.*, "Ordering of urchin-like charged copolymer micelles: Electrostatic, packing and polyelectrolyte correlations," *The European Physical Journal E*, vol. 3, no. 1, pp. 45-53, 2000.
- [151] J. Gregory and C. R. O'Melia, "Fundamentals of flocculation," *Critical Reviews in Environmental Control*, vol. 19, no. 3, pp. 185-230, 1989/01/01 1989.
- [152] T. K. Bronich, P. A. Keifer, L. S. Shlyakhtenko, and A. V. Kabanov, "Polymer Micelle with Cross-Linked Ionic Core," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 23, pp. 8236-8237, 2005/06/01 2005.
- [153] M. Krumova, D. Lopez, R. Benavente, C. Mijangos, and J. J. P. Perena, "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)," vol. 41, no. 26, pp. 9265-9272, 2000.