

THESE de DOCTORAT de l'UNIVERSITE LILLE I

Spécialité :
Science des matériaux

présentée par Philippe FONTAINE
Ingénieur I.S.E.N.

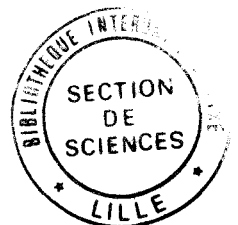
Pour obtenir le grade de DOCTEUR de l'UNIVERSITE LILLE I

Sujet :

POLYMERISATION BIDIMENSIONNELLE DANS
LES COUCHES DE LANGMUIR :
LE CAS DES n -ALKYLTRIALKOXYSILANES.

soutenue le 19 Octobre 1995 devant le jury composé de :

M.	E. CONSTANT	
M.	J.P. BOILOT	Rapporteur
M ^{me}	A.M. LEVELUT	Rapporteur
M.	H. RINGSDORF	
M.	F. RONDELEZ	
M.	D. VUILLAUME	



A la mémoire de mon grand-père

A mes parents

Damas, quand je débarquais en Arabie, ne semblait pas un fourreau pour mon épée. Mais sa prise me révéla la mort des motifs principaux qui m'avaient fait agir. Le plus puissant, d'un bout à l'autre, avait été un motif personnel que je n'ai pas mentionné ici, mais qui me fut présent, je pense, à chaque heure de ces deux années. En ces jours de lutte, les douleurs et les joies de l'action culminèrent, comme des tours; mais, fluide comme l'air, cette pulsion secrète revint sans cesse, presque jusqu'à la fin. Ce motif là était mort avant que nous eussions atteint Damas.

*T.E. Lawrence
Les sept piliers de la sagesse
Un triomphe
(Seven Pillars of Wisdom,
a triumph)
Robert Laffont, 1993*

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physico chimie des Surfaces et Interfaces de l'Institut Curie, dirigé par M. Pagès puis par J. Prost.

Je remercie E. Constant, directeur de L'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord, D. Vuillaume également de l'I.E.M.N., et B. Escaig, responsable de la formation doctorale d'avoir permis à cette thèse «délocalisée» d'exister.

Je remercie F. Rondelez de m'avoir proposé cette thèse malgré ma formation initiale peu adaptée à ce sujet et d'avoir dirigé mes travaux durant ces trois années. J'ai beaucoup apprécié la liberté et les moyens dont il m'a fait profité, ainsi que sa rigueur quant à la présentation et l'agencement des résultats.

Je dois beaucoup à M. Goldmann, d'une part pour l'aide qu'il m'a apporté durant les expériences au LURE et d'autre part pour les nombreuses discussions sur la diffraction des rayons X et sur la physique des systèmes bidimensionnels. Je le remercie également pour sa lecture attentive et critique de ce mémoire.

Je remercie E. Constant de me faire l'honneur de présider ce jury. Je remercie A.M. Levelut et J.P. Boilot d'avoir accepté la tâche de rapporteur ainsi que H. Ringsdorf pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements vont à R.M. Kenn, K. Kjaer, W.G. Bouwman, A. Goudot, I.R. Peterson pour l'aide lors des expériences de diffraction au HASYLAB. Je tiens à associer à ces remerciements N. Cuvillier dont la connaissance de l'expérience de reflectivité des rayons X fut indispensable, ainsi que W.R. Birch, avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau, pour l'analyse des spectres de reflectivité. Je remercie O. Bouloussa pour la synthèse de la molécule fluorescente.

Les discussions que j'ai eues avec J.P. Boilot, H. Ringsdorf et E. Sackmann, nous ont permis de mettre à jour certains aspects des expériences effectuées dans cette thèse.

Ma reconnaissance va aussi à J.P. Pencilé et M. Petit, pour les travaux de mécanique que ce travail expérimental n'a pas manqué d'occasionner.

Ces remerciements vont aussi à : M. Bonnier et J. Davidovits avec qui j'ai partagé certaines expériences et les molécules, à tous les membres du laboratoire et en particulier à C. Andrieu, A. Mourran, et P. Nassoy avec qui j'ai commencé au même moment ma thèse.

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : RAPPELS SUR LES COUCHES DE LANGMUIR ET SUR LA POLYMERISATION :</u>	5
<u>1- Les couches de Langmuir :</u>	7
1-1- Abaissement de l'énergie interfaciale : tensioactifs et molécules amphiphiles :	7
1-1-1- <u>Energie Interfaciale</u>	7
1-1-2- <u>Effet des tensioactifs</u>	8
1-1-3- <u>Les molécules amphiphiles</u>	9
1-2- Paramètres thermodynamiques	10
1-3- La physique :	12
1-3-1- <u>Historique</u>	12
1-3-2- <u>Diagramme de phase : un riche polymorphisme</u>	13
1-3-3- <u>Nature des interactions</u>	15
1-4- Couches monomoléculaires sur substrat solide :	17
1-4-1- <u>Couches de Langmuir Blodgett</u>	17
1-4-2- <u>Couches auto-assemblées</u>	18
<u>2- Polymérisation bidimensionnelle : enjeux et solutions :</u>	19
2-1- Intérêts pour une polymérisation à l'interface eau-air :	19
2-1-1- <u>Intérêts théoriques :</u>	19
2-1-1-1- <u>Polymérisation dans les couches de Langmuir : système modèle pour la percolation de liens</u>	19
2-1-1-2- <u>Couche Langmuir polymérisée : une membrane à liens</u>	20
2-1-2- <u>Intérêts de la polymérisation sur une interface</u>	20
2-1-3- <u>Applications pratiques</u>	21
2-1-4- <u>Système modèle pour l'auto-assemblage</u>	22
2-2- Les systèmes étudiés :	25
2-2-1- <u>Positionnement du groupe réactif dans la molécule</u>	25
2-2-2- <u>Nature chimique du groupe réactif :</u>	26
2-2-2-1- <u>Cas où le groupe est dans la chaîne aliphatique</u>	26
2-2-2-2- <u>Cas où le groupe est dans la tête polaire</u>	28
2-2-2-3- <u>Les n-alkylsilanes à l'interface eau air</u>	30
<u>3- Polymérisation des silanes :</u>	30
3-1- Polymérisation des alkoxydes métalliques et mécanismes sol-gel à trois dimensions	30
3-2- Travaux préliminaires à deux dimensions :	33
3-2-1- <u>Okahata & al : présence de liens siloxanes</u>	33
3-2-2- <u>Barton & al : faisabilité et manifestations macroscopiques de la polymérisation</u>	34
3-2-3- <u>Bourdieu & al : flambage de la monocouche</u>	34
<u>Références</u>	37

CHAPITRE 2 : METHODES EXPERIMENTALES :	41
<u>1- Préparation des couches de Langmuir :</u>	43
1-1- Formation de la monocouche	43
1-2- Environnement de la monocouche	43
1-3- Cuve de Langmuir	44
1-4- Octadécyltriméthoxysilane : caractéristiques et préparation	45
<u>2- Mesure de la pression superficielle</u>	47
<u>3- La microscopie de fluorescence :</u>	49
3-1- Principe	49
3-2- Le marqueur fluorescent : NBD-ODA	49
3-3- Montage expérimental	50
<u>4- La diffraction des rayons X en incidence rasante :</u>	51
4-1- Diffraction d'un rayonnement électromagnétique par un milieu bidimensionnel :	51
4-1-1- Diffusion d'un rayonnement électromagnétique X par une charge libre	52
4-1-2- Diffusion des rayons X par une densité de charges	54
4-1-3- Diffraction par un cristal parfait :	56
4-1-3-1- Facteur de structure et somme de réseau	56
4-1-3-2- Cas du cristal infini	57
4-1-3-3- Cas du cristal de taille finie	59
4-1-3-4- Cas du cristal bidimensionnel de taille finie	60
4-1-3-5- Retour sur le facteur de structure	61
4-1-4- Diffraction dans les phases condensées réelles :	62
4-1-4-1- Ordre à courte portée et fonction de corrélation	62
4-1-4-2- Influence de la portée de l'ordre sur les profils des pics de diffraction	63
4-1-5- Diffraction par une poudre	65
4-1-6- Influence de la résolution expérimentale sur la validité des approximations	66
4-1-7- Cas des couches de Langmuir	66
4-1-8- Facteur de structure moléculaire	66
4-1-9- Expression théorique de l'intensité diffusée	68
4-2- Diffraction X en incidence rasante sur les couches de Langmuir :	69
4-2-1- Géométrie de l'expérience, méthode de l'onde évanescente :	69
4-2-1-1- Réflexion et transmission d'une onde à une interface entre deux milieux non métalliques	69
4-2-1-2- Cas de la réflexion totale, onde évanescente	71
4-2-1-3- Cas des rayons X sur l'interface eau-air	73
4-2-1-4- Géométrie de l'expérience	74
4-2-2- Montages expérimentaux	75
4-2-3- Analyse des spectres de diffraction	80
4-2-3-1- Corrections	80
4-2-3-2- Barres d'erreur de l'intensité	83
4-2-3-3- Extraction des paramètres dans le plan	83
4-2-3-4- Analyse des spectres de diffusion hors du plan	84
<u>5- Réflectivité des Rayons X :</u>	86
5-1- Réflectivité sur la surface libre d'un liquide	86
5-2- Réflectivité d'un milieu stratifié	87

5-3- Interfaces réelles, rugosité.....	90
5-4- Montage expérimental.....	91
5-5- Analyse des spectres de réflectivité spéculaire.....	93
<i>Références</i>	95

CHAPITRE 3 - ETUDE THERMODYNAMIQUE : CINETIQUE D'HYDROLYSE DES ALKOXYSILANES A L'INTERFACE ENTRE L'EAU ET L'AIR :..... 97

1- Considérations générales sur l'hydrolyse en milieu bidimensionnel :..... 99

2- Isothermes de pression superficielle :.....101

2-1- Conséquences de l'hydrolyse des têtes polaires sur les mesures thermodynamiques :	101
2-1-1- Résultats expérimentaux à $\text{pH}=5,5\pm 0,5$	101
2-1-2- Etat initial.....	104
2-1-3- Etat final.....	105
2-1-4- Etat intermédiaire.....	105
2-2- Effet du pH de la sous phase.....	107
2-3- Comparaison avec les acides gras.....	108
2-4- Réversibilité des isothermes.....	109

3- Cinétique d'hydrolyse des groupes méthoxy : évolution de l'aire moyenne par molécule :.....112

3-1- Justification théorique.....	112
3-2- Cinétique d'hydrolyse à $\text{pH}=5,5\pm 0,5$	113
3-3- Forme des cinétiques mesurées :	115
3-3-1- Relaxation mécanique de la monocouche.....	116
3-3-2- Modification de l'environnement de la molécule au cours de la réaction :	117
3-3-2-1- Environnement intra moléculaire.....	117
3-3-2-2- Modification du pH de surface.....	119
3-3-2-3- Intervention du mécanisme de condensation dissymétrique.....	119
3-4- Simulations numériques :	120
3-4-1- Modèle.....	121
3-4-2- Résultats des simulations.....	123
3-5- Influence du pH de la sous phase :	125
3-5-1- pH de surface et pH de volume :	125
3-5-1-1- Approximation de Debye Hückel et équation de Poisson Boltzmann.....	125
3-5-1-2- pH de surface et pH de volume pour un film d'amphiphile.....	126
3-5-2- Evolution du temps pour terminer l'hydrolyse avec le pH ...	127
3-6- Influence de la température :	130
3-6-1- Isothermes π -A.....	130
3-6-2- Cinétiques d'hydrolyse.....	130

4- Discussion sur l'hydrolyse des alcoxysilanes en milieu bidimensionnel :.....132

4-1- Hydrolyse des n-alkyltrialcoxysilanes.....	132
4-2- Signification physique de la pression mesurée.....	133
4-3- Comparaison avec la littérature.....	134

Références.....137

CHAPITRE 4- CONDENSATION DES ALKOXYSILANES A L'INTERFACE ENTRE L'EAU ET L'AIR : ETUDE PAR MICROSCOPIE DE FLUORESCENCE :.....139

<u>1- Condensation des silanes</u>	141
1-1- Mécanismes de condensation.....	141
1-2- Compacité de l'état polymérisé.....	141
1-3- Choix de la méthode d'observation.....	142
<u>2- Suivi de la réaction de condensation</u>	144
2-1- Etat de la couche dans l'état initial.....	144
2-2- Abaissement du pH.....	146
2-3- Détente et compression de la monocouche.....	151
2-4- Variation des conditions de polymérisation :.....	152
2-4-1- Cas d'une expérience effectuée à «petites aire» par molécule.....	152
2-4-2- Cas d'une expérience effectuée à «grande» aire par molécule.....	154
2-4-3- Influence du pH.....	154
<u>3- Analyse de l'évolution :</u>	155
3-1- Nature des grains noirs.....	155
3-2- Croissance et taille des domaines polymérisés.....	156
3-3- Forme des grains.....	157
3-4- Nature du continuum.....	159
<u>4- Condensation en milieu bidimensionnel :</u>	160
4-1- Cinétique de condensation.....	160
4-2- Comparaison avec le cas tridimensionnel :.....	161
4-2-1- Cinétiques.....	161
2-2-2- Structure du «gel».....	161
<u>Référence</u>	163

CHAPITRE 5- STRUCTURE ET EVOLUTION A L'ECHELLE MOLECULAIRE DU FILM POLYMERISE : UNE ETUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X :.....165

<u>1- Influence des têtes polaires polymérisées sur la structure finale :</u>	167
1-1- Etude par diffraction des rayons X en incidence rasante :.....	167
1-1-1- Structure microscopique d'une couche d'OTMS à pH=1,5±0,5 :.....	167
1-1-1-1- Résultats expérimentaux.....	167
1-1-1-2- Structure dans le plan de la couche.....	170
1-1-1-3- Augmentation du nombre de pics pour décrire le spectre.....	172
1-1-1-4- Portée de l'ordre de position.....	174
1-1-2- Variation de la structure finale en fonction de la pression et de la température.....	175
1-1-3- Variation de la structure finale en fonction du pH de la sous phase :.....	177
1-1-3-1- Avant hydrolyse.....	177
1-1-3-2- Après hydrolyse.....	178

1-2- Evolution de l'ordre des chaînes avec les changements de la tête polaire :	180
<u>1-2-1- Conséquences de l'état de la tête polaire sur l'organisation des molécules :</u>	180
1-2-1-1- Cas d'une sous-phase de pH acide.....	180
1-2-1-2- Cas d'une sous-phase de pH neutre.....	181
1-2-1-3- Cas d'une sous-phase de pH basique.....	181
<u>1-2-2- La physique et ses conséquences :</u>	182
1-2-2-1- Modèle des états correspondants	182
1-2-2-2- Condensation chimique des têtes polaires	183
1-3- Influence de la polymérisation du l'organisation des molécules :	183
<u>1-3-1- Arrangement irréversible des molécules</u>	183
<u>1-3-2- Réduction de la portée de l'ordre : comparaison avec les acides gras.....</u>	184
<u>1-3-3- Réduction de la portée de l'ordre : influence du pH de la sous phase.....</u>	184
<u>1-3-4- Origine du signal de diffraction.....</u>	185
1-4- Comparaison avec la littérature :	187
<u>1-4-1- Systèmes bidimensionnels</u>	187
<u>1-4-2- Système tridimensionnel des gels de silice</u>	188
<u>2- Apparition de l'ordre pendant la polymérisation :</u>	188
2-1- Problématique.....	188
2-2- Croissance du pic 10 à pH neutre.....	189
2-3- Discussion.....	193
<u>3- Structure normale au plan de la couche : étude par réflectivité des rayons X:</u>	195
3-1- Structure normale au plan de l'interface eau-air.....	195
3-2- Evolution de la densité électronique de la tête polaire au cours de la polymérisation :	197
<u>3-2-1- Théorie et simulation.....</u>	197
<u>3-2-2- Résultats expérimentaux.....</u>	198
<u>Références.....</u>	201
<u>CONCLUSION.....</u>	203

INTRODUCTION

Le silicium est un des éléments les plus abondants dans la nature.

A trois dimensions, les oxydes de silicium ont été largement étudiés aussi bien du point de vue de leur formation par différentes méthodes physico chimiques, que de leur structure. L'une de ces méthodes, qualifiée de chimie douce, utilise un mécanisme par voie sol-gel, où un précurseur alkoxyde s'hydrolyse pour donner l'acide silicique, qui ensuite polymérise. Dans un premier temps, il se forme une solution colloïdale, puis dans un deuxième temps, un gel de silice. Ce gel, dopé par des molécules actives ou mis en forme avant la gélification, trouve des applications dans différents domaines tels que l'optique non linéaire ou les couches ultra minces.

A deux dimensions, les systèmes à base de silicium ont été beaucoup moins étudiés, car traditionnellement, dans le domaine des couches monomoléculaires à l'interface eau air, les composés entièrement organiques sont rois. Dans ce travail, nous avons utilisé un composé organo-minéral, le n-Octadécyltriméthoxysilane. La partie organique hydrophobe et la partie minérale hydrophile lui confèrent un caractère amphiphile. Il est donc possible de former avec ce composé des couches monomoléculaires stables à l'interface eau-air, dites couches de Langmuir. En outre, cette molécule permet la fabrication d'un polymère bidimensionnel, par un processus chimique identique à celui intervenant dans la formation de la silice par voie sol-gel à trois dimensions : tout d'abord hydrolyse au contact de l'eau des groupes méthoxy qui sont remplacés par des hydroxyles, et ensuite condensation des hydroxyles pour former les liens siloxanes et donc le polymère.

Le but de ce travail est d'étudier la formation et la structure du film polymérisé. L'étude de la formation permettra de contrôler le processus et de connaître la composition du système à tout moment. L'étude de la structure de la couche, permettra de tester le modèle des états correspondants dans ce système bien particulier, où la composition chimique de la molécule amphiphile change au cours du temps, et où dans l'état final, les distances entre têtes polaires peuvent être fixées par la polymérisation.

Le plan de cet ouvrage se divise en cinq parties. Le chapitre 1 va permettre d'introduire tous les concepts en jeu dans les couches de Langmuir. Après avoir donné les intérêts pour l'étude d'un tel polymère bidimensionnel, nous ferons ensuite quelques rappels historiques sur les différents systèmes polymérisés déjà étudiés à deux dimensions. Enfin, les travaux sur les silanes à trois dimensions ainsi que les travaux à deux dimensions seront développés afin de poser le cadre de cette étude.

Dans le chapitre 2, nous détaillerons les méthodes expérimentales utilisées dans ce travail. Nous verrons que toutes ces méthodes d'étude des surfaces, souvent bien connues, présentent des spécificités dans leur application dans les couches monomoléculaires à l'interface eau-air, qu'il convient de détailler.

Au chapitre 3, l'étude du système des n-alkyltrialkoxysilanes débute par une étude de la cinétique d'hydrolyse des groupes alkoxy. Nous montrerons que les mesures de pression superficielle, qui donnent des renseignements sur la thermodynamique du système, permettent de mesurer précisément la cinétique d'hydrolyse. Nous montrerons que le pH de la sous-phase permet de contrôler la cinétique de polymérisation. Ce paramètre de contrôle pourra être utilisé pour découpler l'étude de l'hydrolyse de celle de la condensation, qui va être menée dans la suite.

Dans le chapitre 4, nous montrerons que la technique de microscopie de fluorescence va permettre d'étudier la réaction de condensation dans le système et de déterminer les caractéristiques principales de la cinétique de polymérisation.

Dans le chapitre 5, nous allons nous intéresser à la structure de la couche avant, pendant, et après polymérisation. Nous pourrons alors la relier à la composition de la monocouche et déterminer les différences par rapport au comportement idéal des monocouches. La structure dans le plan sera déterminée par diffraction rasante des rayons X, tandis que le profil hors du plan le sera par réflectivité des rayons X. Cette dernière méthode va nous permettre de compléter les connaissances que nous avons sur la cinétique de formation des liens siloxanes pour la fin de l'étape de condensation.

CHAPITRE 1 :

RAPPELS SUR LES COUCHES DE LANGMUIR ET SUR LA POLYMERISATION.

Ce chapitre va nous permettre d'introduire le concept de couche de Langmuir, ainsi que les phénomènes physiques mis en jeu. Nous poursuivrons par une revue des intérêts théoriques et des applications possibles pour la polymérisation dans un tel système bidimensionnel ainsi que par une brève revue des systèmes existants à deux dimensions. Enfin, la polymérisation des silanes à trois dimensions ainsi que les travaux existants à deux dimensions seront évoqués.

1- LES COUCHES DE LANGMUIR :

1-1- Abaissement de l'énergie interfaciale : tensioactifs et molécules amphiphiles :

1-1-1- Energie interfaciale :

Lorsque deux «corps» non miscibles sont mis en contact, une frontière entre les deux va se former, l'interface. Comme les atomes ou molécules qui s'y trouvent, sont dans une situation énergétique moins favorable que dans le volume, la création de cette interface, ou l'augmentation de sa surface d'une quantité dS , va nécessiter l'apport d'une quantité d'énergie :

$$\delta W = \gamma dS \quad (1-1-1-1)$$

δW est reliée à dS par un coefficient de proportionnalité γ , qui est **appelée tension superficielle, tension interfaciale ou tension de surface**. Son unité est le milliNewton par mètre (mNm^{-1}) (S.I.) ou le dyne par centimètre (c.g.s.). Cette quantité va traduire le coût énergétique de l'interface. La tension interfaciale vaut $72,8 \text{ mNm}^{-1}$ à 20°C , pour l'interface eau-air, et seulement 20 mNm^{-1} pour l'interface alcane-air. Ceci traduit le fait que dans l'eau, l'énergie cohésive, due aux liaisons hydrogènes, est plus forte que dans un alcane, où elle est simplement due aux interactions de Van der Waals : la «frustration» des molécules de surface est plus importante pour l'eau que pour l'alcane.

Un système fermé évolue toujours de manière à atteindre son état de plus basse énergie libre. En tenant compte de l'interface, la différentielle de l'énergie libre s'écrit :

$$dF = dF_v + \gamma dS \quad (1-1-1-2)$$

où le premier terme représente le terme de volume, et le second la contribution de l'interface. La minimisation de l'énergie libre conduit soit à réduire la quantité d'interface à tension superficielle constante*, soit à réduire la tension interfaciale à surface constante. Dans tout ce qui va suivre, nous allons nous intéresser à ce dernier cas.

* Ce qui explique la forme sphérique des gouttes de liquide lorsqu'elles ne sont pas soumises à des forces extérieures comme la gravité.

1-1-2- Effet des tensioactifs :

Pour réduire la tension superficielle entre deux milieux, on peut utiliser des molécules tensioactives, qui sont constituées d'une ou plusieurs chaînes aliphatiques et d'une tête polaire comme le montre la figure 1-1-1-A. La tête permet des interactions avec des liquides polaires tels que l'eau, par contre, la chaîne aliphatique préfère les milieux «gras» tels que les huiles. Dès lors, les molécules d'interfaces interagissant avec le tensioactif, la création d'interface est moins défavorable énergétiquement, et la tension interfaciale est alors plus faible. La figure 1-1-1-B montre le cas d'une émulsion stable, constituée de petites gouttelettes d'un liquide dispersées dans un autre liquide de nature différente. Le tensioactif se met à l'interface entre les deux. Dans un système monophasique polaire, les parties hydrophobes peuvent se regrouper pour s'entourer d'une coque de têtes polaires masquant le milieu ; il y a alors formation de micelles (figure 1-1-1-C) ou de micelles inverses si le milieu est apolaire. Les molécules peuvent aussi former des bicouches (fig. 1-1-2-A) ou des vésicules (figure 1-1-2-B).

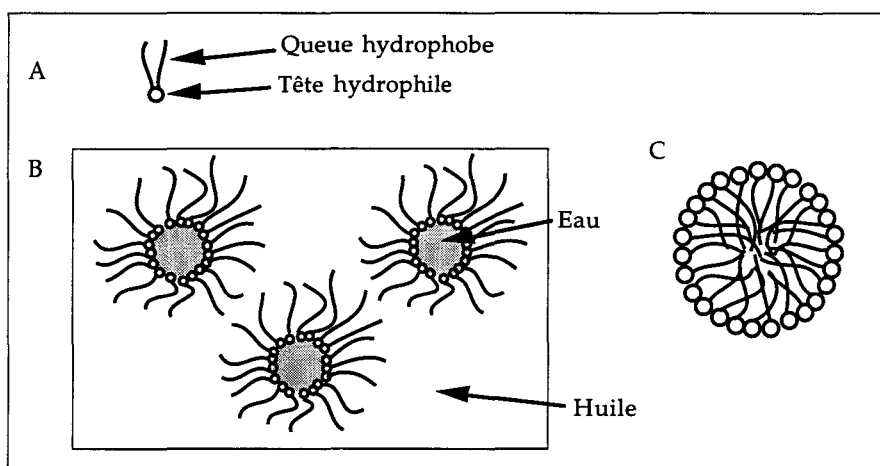


Figure 1-1-1- Illustration des différentes situations d'équilibre pour un tensioactif : A : Molécule tensioactive, B : Emulsion stabilisée par des tensioactifs, C : Micelle.

Lorsque le système est constitué de deux phases non miscibles (e.g. liquide - air), les molécules de tensioactifs vont se concentrer à l'interface avant même de former des micelles ou des bicouches dans le volume. Deux situations peuvent se produire. Si le tensioactif est soluble dans le milieu liquide, il va se répartir entre l'interface et le volume jusqu'à atteindre une situation d'équilibre dynamique (fig. 1-1-2-C). On parle alors de couches de Gibbs. S'il n'est pas soluble, le tensioactif est appelé amphiphile et va se répartir uniquement sur l'interface pour former une couche de Langmuir. Ce cas va être examiné plus en détail dans le paragraphe suivant.

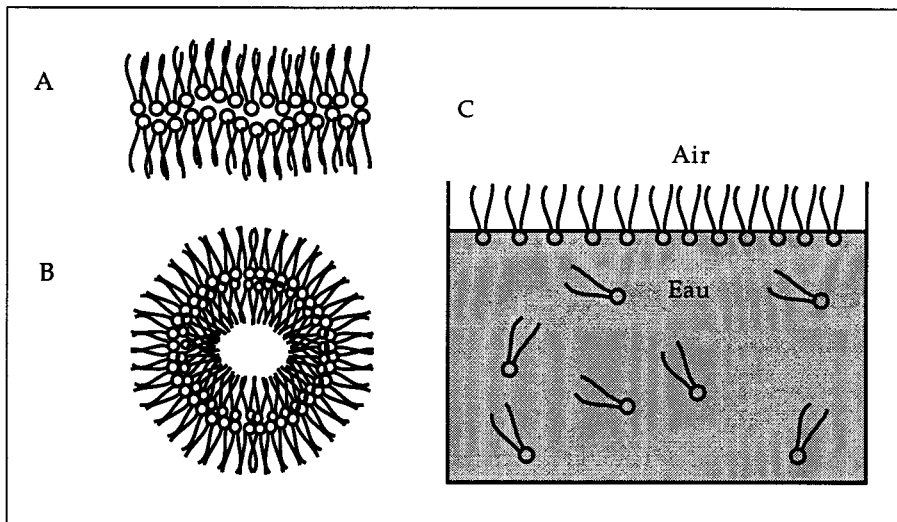


Figure 1-1-2- A : Bicouche lipidique, B : Vésicule ou Liposome, C : Couche de tensioactifs en équilibre à l'interface eau-air.

1-1-3- Les molécules amphiphiles :

Un amphiphile est défini comme une molécule insoluble composée d'une partie hydrophobe fixée à une tête polaire hydrophile. Ce double caractère permet à ces molécules de se mettre à l'interface entre un substrat polaire (dans le cas d'un liquide on parle de sous-phase) et un gaz ou un solvant organique, la tête polaire au contact du substrat, la partie hydrophobe en dehors, limitant la dissolution. La figure 1-1-3 donne quelques exemples de molécules amphiphiles.

Lorsque sur la surface d'un liquide, typiquement de l'eau, un cristal faiblement cohésif ou une goutte de liquide pur d'un amphiphile est déposé, une certaine quantité de molécules va s'étaler sur la surface de manière à former une couche monomoléculaire. Le nombre de ces molécules résulte de la minimisation de l'énergie libre du système total, et la réduction de la tension de surface du liquide due à la présence de molécules est appelée pression d'équilibre d'étalement, E.S.P. (Equilibrium Spreading Pressure). Elle est caractéristique d'un composé^[Gai66].

Si on enlève le cristal, le système thermodynamique que l'on examine n'est plus le même, cependant, tant qu'aucun paramètre thermodynamique du système n'est changé, ce nouveau système est à l'équilibre. Dès qu'un des paramètres thermodynamiques est modifié, la tension superficielle évolue. Si elle croît, la couche monomoléculaire est toujours en équilibre. En effet, pour faire décroître la tension, il faudrait rajouter des molécules, ce qui est impossible. Par contre, si elle décroît, le système n'est plus en équilibre, et pour y retourner un cristal va se former. Cependant, en l'absence de

perturbations, la couche peut rester dans l'état métastable suffisamment longtemps (quelques jours voire plus) pour définir un nouveau système. **Dans tout ce qui suit, on s'intéresse désormais à la couche monomoléculaire, système bidimensionnel plan, en équilibre stable ou métastable par rapport à la troisième dimension. La transition vers la troisième dimension est appelée *collapse* et se traduit par la formation soit de multicouches, soit d'un cristal tridimensionnel. Lorsque l'interface est celle entre un liquide et un gaz (classiquement l'interface eau-air), on parle alors de couche de Langmuir.**

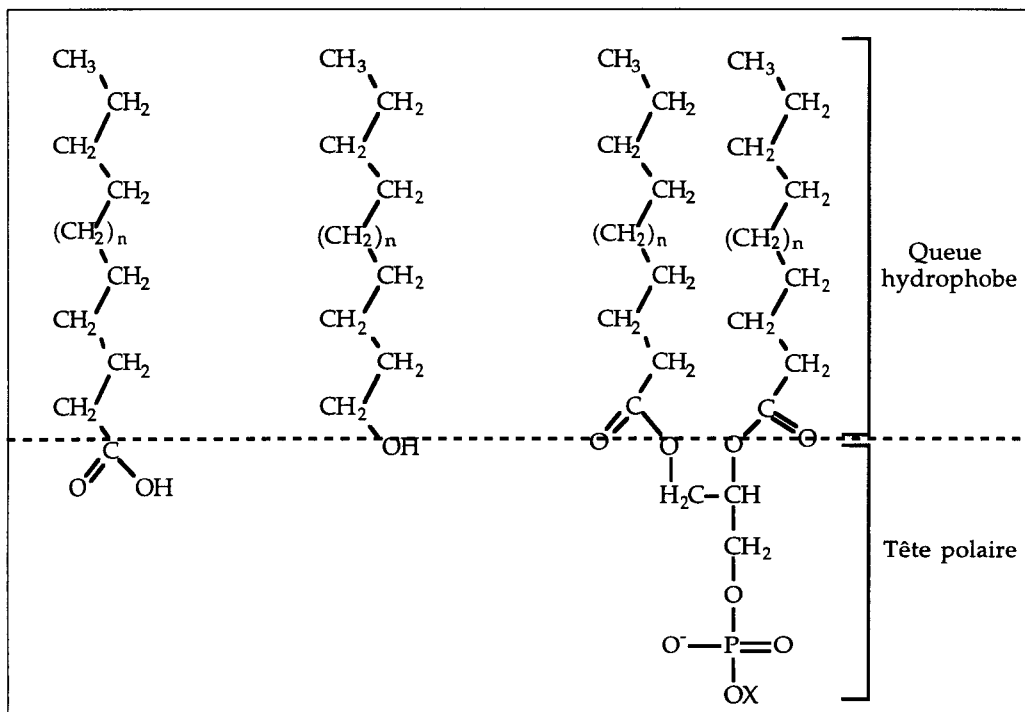


Figure 1-1-3- Différents types de molécules amphiphiles : A : Acide gras, B : Alcool à longue chaîne, C : Phospholipide, la position du pointillé n'est qu'indicative.

1-2- Paramètres thermodynamiques :

Désormais, du point de vue de la thermodynamique, le système est uniquement constitué par la monocouche. Il s'agit d'un système quasi bidimensionnel. La sous-phase et le gaz, interviennent soit comme réservoir (température), soit comme source d'éléments perturbateurs venant modifier les interactions entre molécules (e.g. des contre-ions dans la sous-phase dans le cas de molécules amphiphiles ionisées).

La règle des phases, appliquée dans ce système bidimensionnel à un seul composant, montre que deux variables intensives indépendantes suffisent pour décrire le système.

La première variable intensive est la pression superficielle définie comme la réduction de la tension de surface de l'eau due à la présence des molécules :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (1-1-2-1)$$

γ_0 est la tension de surface de l'eau pure, alors que γ est la tension de surface de l'eau recouverte de la couche d'amphiphiles. Si la surface d'un liquide est séparée par un piston mobile imperméable, et si des molécules amphiphiles sont déposées d'un côté, le piston se déplace de manière à minimiser la surface de tension superficielle la plus élevée, comme le montre la figure 1-1-4. Le piston subit une pression. Quantitativement, quand le piston est déplacé d'une longueur $d\ell$ vers la droite dans la figure 1-1-4, la variation d'énergie dE est donnée par :

$$dE = \gamma_0(a \cdot d\ell) - \gamma(a \cdot d\ell) \quad (1-1-2-2)$$

a étant la largeur du piston. Le premier terme est l'énergie gagnée par le système grâce à la réduction de la surface d'eau libre, tandis que le second terme est l'énergie à fournir pour augmenter la surface d'eau recouverte de la monocouche. Par conséquent, la force exercée sur le piston est :

$$F = \frac{dE}{d\ell} = (\gamma_0 - \gamma) \cdot a \quad (1-1-2-3)$$

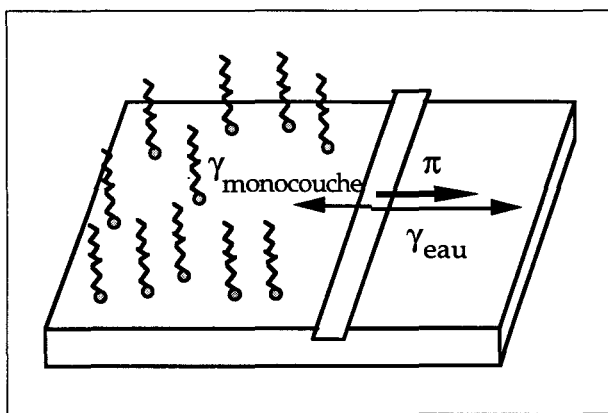


Figure 1-1-4- Effet de pression superficielle sur un piston mobile

A deux dimensions, la pression est une force par unité de longueur. Donc, la pression bidimensionnelle dans le cas des couches de Langmuir est donnée par la réduction de la tension de surface de l'eau due à la présence de monocouche (Eq. 1-1-2-1).

Le deuxième paramètre intensif est la température (T). Celle-ci est fixée par l'environnement (sous-phase et gaz) de la monocouche.

Pour compléter la description du système, le dernier paramètre utilisé est une variable extensive, la surface de la couche, qui est l'équivalent du volume à trois dimensions. En général, on s'intéresse plutôt à sa variable «molaire» associée : l'aire par molécule (A).

Dans ces systèmes, plusieurs phases peuvent exister. Cela donne lieu à un diagramme de phase à trois dimensions : π , A, T. Ses deux représentations classiques sont d'une part, l'isotherme de pression superficielle en fonction de l'aire par molécule ($\pi - A$), qui est une coupe à température constante du diagramme de phase complet, et d'autre part, le diagramme pression température ($\pi - T$), projection du diagramme complet et dont il est toujours question lorsque l'on parle de diagramme de phase.

1-3- La physique :

1-3-1- Historique :

Les premières études des couches monomoléculaires à l'interface liquide gaz remontent au XVIII^{ème} et au XIX^{ème} siècles, avec des noms comme B. Franklin (1774), A. Pockels (1891), et Lord Rayleigh (1899)^[Gai66]. Les premiers travaux systématiques sur ces systèmes bidimensionnels ont été accomplis après la première guerre mondiale sous l'impulsion de Irwin Langmuir, et de sa collaboratrice Katherine Blodgett. Cette première phase de l'étude, qui s'est surtout attachée à une investigation macroscopique du comportement des monocouches, s'est arrêtée dans les années soixante^[Gai66]. Depuis le milieu des années quatre vingts, un nouvel engouement dans l'étude de ces systèmes est apparu grâce à la mise au point de nouvelles techniques de mesures : microscopie optique (microscopie de fluorescence^[VTs83], microscopie à l'angle de Brewster^[Hén91, Hön91]), diffusion des rayons X (reflectivité et diffraction)^[Dut87, Kja87]. Ces techniques ont permis de compléter les observations macroscopiques des monocouches par des études aux échelles de grandeurs plus faible (micron et moléculaire). Ces dernières techniques vont encore subir un renouveau dans les prochains mois grâce aux très bonnes résolutions qui vont pouvoir être atteintes sur les synchrotrons de nouvelle génération comme celui de l'European Synchrotron Radiation Facilities (E.S.R.F.) à Grenoble (FRANCE). Par ailleurs, les techniques d'étude des surfaces solides peuvent être appliquées après transfert de type Langmuir Blodgett (microscopie à force atomique, spectroscopie infrarouge, électronique...)^[Rob90]. Enfin, ces nouvelles techniques ont permis aux théoriciens aussi bien de la physique statistique, que de la physique du solide, de

développer de nouvelles théories dont les propositions peuvent aujourd'hui être contrôlées plus précisément. En effet, les couches monomoléculaires à l'interface eau-air d'épaisseur (20-30Å classiquement), peuvent être considérées comme un système quasi bidimensionnel. Elles permettraient donc de tester la théorie de Kosterlitz, Thouless, Nelson, Halperin, Young^[Kos73] concernant les solides bidimensionnels^[Ber95]. Ce regain d'activité sur le sujet a été aussi provoqué par l'ouverture de nouveaux champs d'applications pour ces systèmes, par exemple en micro-électronique^[Rob90].

1-3-2- Diagramme de phase : un riche polymorphisme :

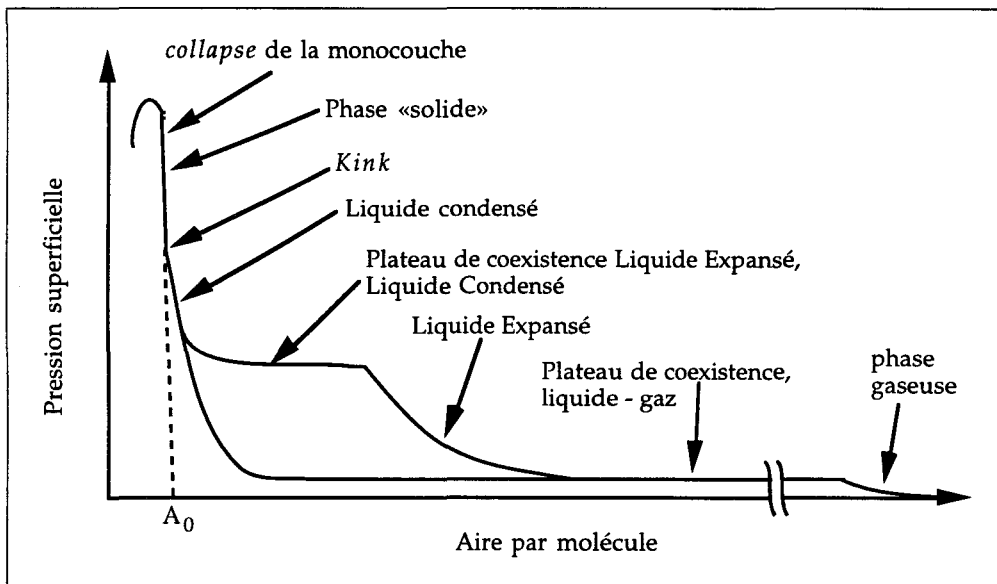


Figure 1-1-5- isothermes $\pi - A$ classiquement rencontrée dans les couches de Langmuir.

Les études thermodynamiques de pression superficielle ont montré que les couches de Langmuir présentent un certain nombre de phases différentes^[Ale42, Gai66]. Deux formes d'isothermes de pression superficielle ($\pi - A$) sont classiquement rencontrées (figure 1-1-5). Aux grandes aires (plus de 100 fois la section transverse de la molécule), on observe une phase dite gaz, par analogie avec la phase gazeuse à trois dimensions. Elle est caractérisée par une absence d'interaction entre les molécules.

Lorsque l'aire par molécule est réduite, on observe un plateau de transition du premier ordre entre la phase gazeuse et une phase soit liquide expansé (LE) soit liquide condensé (LC). Dans le cas où la phase liquide expansé apparaît (à haute température), la transition entre la phase liquide expansé et la phase liquide condensé, caractérisée par un plateau de pression superficielle, est du premier ordre. L'appellation liquide vient essentiellement de l'analogie avec les diagrammes de phase à trois dimensions, qui a été faite au départ, et cache la diversité des phases. Pour une aire par molécule très proche de

la section transverse, une phase dite solide à cause de sa faible compressibilité* apparaît. Une rupture de pente ou *kink* caractérise la transition entre la phase liquide condensé et cette nouvelle phase. Une isotherme se termine toujours par le *collapse* de la monocouche (transition vers la troisième dimension). Il est caractérisé en général par une chute brutale de la pression superficielle, qui finit en principe par atteindre la valeur d'équilibre d'étalement (E.S.P.).

Ce diagramme de phase, et en particulier la nature et l'ordre des transitions, a été confirmé par microscopie de fluorescence, et par microscopie à l'angle de Brewster, qui permettent de visualiser les coexistences de phases. A partir du relevé des isothermes de pression à différentes températures**, les pressions de transition pour les différentes phases sont déterminées et portées sur le diagramme de phase $\pi - T$. La figure 1-1-6, nous donne un exemple du type de diagramme obtenu.

La diffraction des rayons X en incidence rasante (CHP. 2, §4), permet de déterminer la structure microscopique des phases, en examinant l'organisation des molécules dans la monocouche. De plus, cette technique a permis de découvrir de nouvelles phases que les autres méthodes n'avaient pu déceler. Finalement, le diagramme de phase complet, tel qu'il est représenté figure 1-1-6, peut être tracé.

Des études systématiques ont été faites pour différentes classes de composés, essentiellement des amphiphiles à chaînes hydrocarbonées (acides gras, alcools à longue chaîne ...). Elles ont montré que, lorsque l'on fait varier la longueur de la chaîne aliphatique, les diagrammes de phases sont superposables à une translation en température près, dont la valeur est reliée au nombre de carbones dans la chaîne. Cette constatation a conduit Bibo & al à faire l'hypothèse d'un diagramme de phase générique valable pour tous les amphiphiles à longue chaîne^[Bib91, Pet92]. Son existence va être justifiée *infra* dans le paragraphe 1-3-3.

Les différentes phases de ce diagramme peuvent être regroupées en quatre classes : tout d'abord la phase gaz (G), puis la phase liquide expansé, LE ou L₁. Dans les deux premiers cas, il n'y a aucune organisation en position, les chaînes sont totalement désorientées et possèdent de nombreux défauts gauches. Les phases liquides

* La compressibilité à deux dimensions est définie par analogie au cas tridimensionnel de la façon suivante :

$$\chi_T = - \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial \pi} \Big|_T$$

** Pour des raisons évidentes liées à l'eau, la gamme de température étudiée se réduit en général à l'intervalle 5-40 °C

condensées (LC), L_1' , L_2 , L_2' ..., sont assimilées aujourd'hui à des mésophases de type cristaux liquides^[Bib91, Pet92, Kag93]. L'ordre de position est à courte portée, par contre l'ordre d'orientation est à longue portée : les chaînes aliphatiques ont perdu leurs défauts gauches (configuration *all trans*) et tendent à s'orienter suivant une direction unique qui n'est pas nécessairement la normale du plan de la couche (les molécules sont inclinées). Enfin, dans les hautes pressions du diagramme $\pi - T$, on trouve les phases «solides» CS, S, LS, qui correspondent à des phases quasi cristallines où les molécules sont verticales. Dans la phase LS, elles sont toutes organisées sur un réseau hexagonal et les plans des chaînes hydrocarbonées en configuration *all trans* sont orientés de manière aléatoire (phase rotateur). Dans les phases CS et S, l'ordre s'étend même à l'organisation entre ces plans (phases non rotateurs).

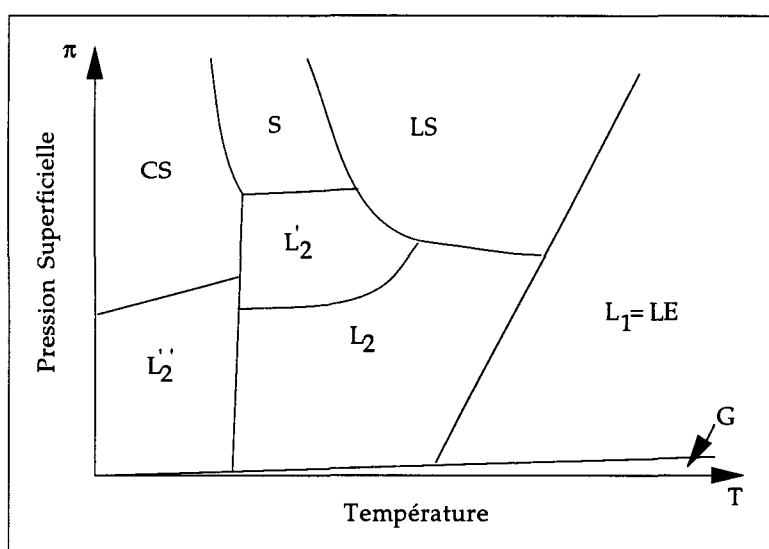


Figure 1-1-6- Diagramme de phase π - T généralisé des monocouches d'amphiphiles^[Pet92].

Les différentes phases du diagramme générique, ont été comparées aux phases trouvées dans les solides des alcanes correspondants où les interactions entre chaînes gouvernent la structure. L'identité entre les phases des deux systèmes souligne l'importance de la chaîne aliphatique dans la conformation des molécules^[Pet94].

1-3-3- Nature des interactions :

A l'intérieur de la monocouche, trois types d'interactions peuvent être distinguées : chaîne - chaîne, tête - tête, et tête - chaîne. Les interactions entre les molécules et le substrat ne rentrent pas en ligne de compte au premier ordre dans la détermination de la structure dans le plan de la monocouche*.

* Par contre, hors du plan, elles sont à l'origine de sa stabilité (interaction d'accrochage à la surface entre tête et sous-phase, interaction répulsive entre chaîne et sous-phase empêchant la dissolution).

L'interaction entre les chaînes est généralement une interaction de type Van der Waals, que l'on décrit par un potentiel de type Lennard Jones. Il est attractif à longue distance et répulsif à courte distance. Un tel potentiel conduit à une distance optimale entre les molécules de typiquement 4,8 Å pour des chaînes hydrocarbonées.

L'interaction entre les têtes est en général une interaction de type dipolaire à longue distance et une répulsion stérique à courte distance. C'est une interaction répulsive. Cependant, dans certains cas, une liaison covalente ou la présence d'ions dans la sous-phase induit une attraction.

L'interaction entre les têtes et les chaînes est plus faible que les deux précédentes. En effet, dans les couches de Langmuir, la distance tête - chaîne est plus grande que les distances tête - tête et chaîne - chaîne. Les interactions étant décroissantes avec la distance, on néglige au premier ordre l'interaction tête - chaîne.

Si l'on tient compte des interactions tête - tête et chaîne - chaîne, le problème est difficile à traiter. Actuellement, de nombreux travaux essayent soit par des modèles^[Kag93, Sch95], soit par des simulations numériques^[Ric91, Kar92], de reproduire quantitativement le diagramme de phase générique. Qualitativement, les phases rencontrées peuvent être décrites par le modèle des états correspondants^[Pet92]. Il considère que la tête polaire apporte une perturbation dans l'organisation, qui est fixée par le critère de maximisation des interactions entre les chaînes.

Dans le cas où la tête polaire est moins «grosse» que la chaîne, l'aire par molécule minimale est identique à la section transversale de la chaîne aliphatique. Pour les hautes pressions superficielles, on obtient l'organisation parfaite hexagonale qui maximise au mieux les interactions de Van der Waals. Les défauts gauches et le désordre de position qui désorganise les chaînes, occasionne un gain en entropie trop faible en comparaison du coût en énergie d'interaction de Van der Waals. Pour des pressions plus faibles, i.e. si on détend la couche, l'aire par molécule est plus importante. Les molécules s'inclinent collectivement pour maximiser leurs interactions de Van der Waals. Pour les mêmes raisons que précédemment, l'apparition de défauts gauche et du désordre de position est peu probable. Pour des pressions encore plus basses, et donc pour une aire par molécule plus importante, l'introduction de défauts gauche ou de position peut coûter moins d'énergie d'interaction que le gain en entropie généré. On a alors une phase liquide (LE ou L₁). Finalement, lorsqu'on éloigne beaucoup les molécules, on finit par atteindre une phase gaz, où les molécules n'interagissent plus.

Dans le cas où la tête polaire est plus «grosse» que la chaîne, son effet va être de fixer une aire par molécule minimale plus grande que la section de la chaîne. Suivant cette distance, les phases les plus condensées vont disparaître. Si la tête est moyenne, la phase la plus condensée sera une des mésophases, où les molécules sont inclinées. Si elle est très grosse, au moins deux fois la section de la chaîne, seule la phase gazeuse et la phase liquide expansé subsiste. Notre système des n-alkylsilanes à l'interface eau-air va fournir un exemple d'une telle molécule (cf. CHP. 3, §1 & 2).

L'apparition des différentes phases est aussi déterminée par d'autres facteurs : la longueur de la chaîne - plus la chaîne est longue plus les interactions de Van der Waals sont importantes défavorisant l'apparition de la phase liquide plutôt stabilisée par l'entropie -, et les conditions thermodynamiques (Température).

Dans le cas de la polymérisation bidimensionnelle, ce modèle des états correspondants reste valable, mais il faut souligner que lorsque la polymérisation des têtes polaires a eu lieu, la distance entre molécule est fixée. Dès lors, la structure adoptée est irréversible, et ne peut être modifiée par variation des paramètres thermodynamiques^[Pet92].

1-4- Couches monomoléculaires sur substrat solide :

Il existe deux autres systèmes monomoléculaires assez proches de celui des couches de Langmuir : les couches de Langmuir Blodgett et les couches auto-assemblées. Dans les deux cas, le substrat n'est plus liquide mais solide.

1-4-1- Couches de Langmuir Blodgett :

Les couches de Langmuir Blodgett sont issues directement des couches de Langmuir. Pour les fabriquer, on part d'une couche à l'interface eau-air, que l'on dépose sur un substrat solide. Dans une première technique de dépôt, le substrat est «tiré» (ou «enfoncé») à travers la couche (figure 1-1-7). Dans une autre méthode, le substrat est déposé horizontalement dans la cuve, puis on étale la couche à l'interface eau-air, enfin le niveau d'eau est abaissé jusqu'à amener la couche en contact avec le substrat. Le dépôt peut aussi être effectué en approchant le substrat horizontalement au dessus de la couche, qui se dépose alors par simple contact (Dépôt de type Langmuir Schaeffer)^[Rob90, Ulm91].

Du point de vue de la physique, à condition que le substrat soit amorphe, il n'y a rien de bien différent par rapport aux couches de Langmuir pour ce qui est de la structure dans le plan^[Ulm91]. Vis à vis du substrat, ou entre les couches successives, les

interactions sont en général assez faibles, du type Van der Waals ou liaisons hydrogènes. Pour accroître la stabilité, on peut inclure des sels dans la sous-phase avant le dépôt. Ces sels fournissent des contre-ions, qui ajoutent des interactions électrostatiques stabilisantes dans le système^[Bou93]. On parle alors de promoteurs d'adhérence. Cependant, la stabilité de telles couches reste faible. En particulier, au dessus de 80 °C, la couche est détruite. Ceci est une forte limitation pour des applications pratiques (électronique, modification de propriétés de surface, etc. ...). C'est pourquoi, après un fort engouement dans les années quatre vingts pour ces systèmes, que le livre de G.G. Roberts résume^[Rob90], le nombre de travaux sur ces sujets a diminué. Aujourd'hui, elles sont essentiellement utilisées pour compléter l'étude des couches à l'interface eau-air : elles permettent après transfert, l'application des techniques d'études des surfaces applicables sur solide : spectroscopie électronique ou infrarouge, microscopie électronique ou à force atomique.

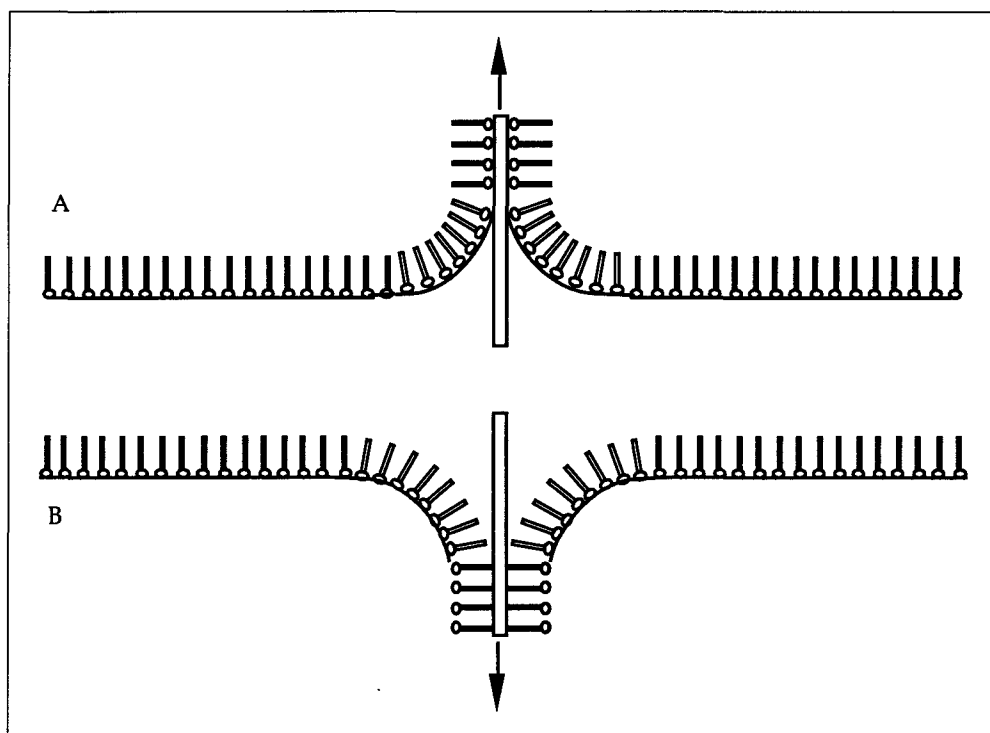


Figure 1-1-7- Dépôt de type Langmuir-Blodgett : A : contact hydrophile - hydrophile, B : contact hydrophobe - hydrophobe.

1-4-2- Couches auto-assemblées :

A la suite de ce relatif échec des couches de Langmuir Blodgett, les couches auto-assemblées ont pris la relève en tant que méthode pour recouvrir une surface solide d'une couche mince organique de quelques dizaines d'Angström d'épaisseur. L'auto-assemblage est un phénomène qui se rencontre beaucoup en physique des systèmes moléculaires complexes. Il consiste en la formation d'un édifice comprenant un grand nombre de molécules, de manière spontanée ou contrôlée par un facteur externe

(composition, irradiation, température ...). La formation des micelles, des vésicules, des liposomes en solution en sont des exemples à trois dimensions.

Pour former une couche monomoléculaire sur substrat solide par auto-assemblage, le substrat à recouvrir est plongé dans une solution des molécules à déposer, qui vont alors s'assembler spontanément pour former une couche monomoléculaire. Cette couche peut être liée au substrat de manière covalente, ce qui lui donne une grande stabilité, en particulier vis à vis d'attaques chimiques ou de traitements thermiques. Les deux cas bien connus sont, d'une part l'assemblage des n-alkyltrichlorosilanes sur les surfaces d'oxyde, appelée silanisation (cf. CHP. 1, §2-1-4), et d'autre part les thiols (molécules du type R-SH) sur l'or^[Liu94]. Une revue de tous ces systèmes est faite dans le livre de A. Ulman^[Ulm91].

2- POLYMERISATION BIDIMENSIONNELLE : ENJEUX ET SOLUTIONS :

Au cours de l'étude sur les couches de Langmuir, il est apparu intéressant d'étudier la formation et la structure d'un polymère fabriqué par réaction chimique à l'intérieur même de la couche. Le paragraphe 2 de ce chapitre va donner les motivations pour une telle étude.

2-1- Intérêts pour une polymérisation à l'interface eau-air :

2-1-1- Intérêts théoriques :

2-1-1-1- Polymérisation dans les couches de Langmuir : système modèle pour la percolation de liens :

La polymérisation dans les couches de Langmuir peut être vue comme un phénomène de percolation. Si on examine le cas de la percolation de liens, des objets sont répartis sur un réseau et ont une probabilité p de former avec chacun de leurs voisins un lien. Au delà d'un seuil de percolation p_c , il existe dans le système un amas infini i.e. qui constitue un «chemin» continu d'un bord à l'autre du réseau. La théorie de la percolation décrit le passage du seuil. Il peut être représenté comme une transition de phase : au passage du seuil de percolation, un certain nombre de fonctions décrivant le système (viscosité, tension de surface, ...) ont un comportement critique en loi de puissance^[Sta85, Dav91].

Dans une couche de Langmuir en cours de polymérisation, on peut considérer que les molécules sont disposées sur un réseau et que chacune peut établir un certain nombre de liaisons avec ses voisines. Ce système se comporte donc de la même manière que le modèle de la percolation de liens. La quantité de liaisons augmentant, il existe un temps caractéristique t_c , où apparaîtra un amas polymérisé infini dans la couche. Le seuil de percolation p_c est alors atteint. Ce sont des exemples de fonctions possédant une singularité en ce point. Ceci montre que **le modèle théorique de la percolation de liens est utile pour décrire la polymérisation en couche de Langmuir.**

2-1-1-2- Couche de Langmuir polymérisée : une membrane à liens :

Les polymères bidimensionnels, issus de la polymérisation d'un monomère possédant au moins trois groupes réactifs, sont une extension à deux dimensions des polymères linéaires^[Kan87, Nel]. La plupart des travaux théoriques ont été effectués sur les membranes à liens (*Tethered Membranes*)^[Kan86]. Elles sont formées de sphères dures de diamètre supérieur ou égal à zéro (on parle alors de membrane «fantômes»), attachées par des liens élastiques d'extension finie et avec une connectivité fixée. Ces sphères définissent une feuille de dimension $D(=2)$ que l'on plonge dans un espace de dimension $d>D$. Il peut s'agir d'une feuille polymérisée d'atomes liés de manière covalente. La principale propriété de ces systèmes est la tension de surface interne à la membrane qui s'annule ou est très faible^[Nel87, Dav91]. Le système est donc essentiellement gouverné par les rigidités de courbure^[Gui88].

A basse température, la membrane présente une phase plate (*flat phase*) : la configuration moyenne est plane avec des fluctuations thermiques. A plus haute température, une phase froissée (*crumpled*) est stabilisée par l'entropie générée : la forme moyenne n'est plus plane et les fluctuations sont beaucoup plus grandes. La transition de froissement (*crumpling transition*) apparaît à une température T_c ^[Kan87, Gui88]. Une autre possibilité pouvant apparaître, c'est le flambage de la membrane lorsque la phase plate subit une contrainte mécanique. La membrane présente alors des fluctuations d'amplitudes périodiques (cf. *infra*, §3-2-3).

2-1-2- Intérêts de la polymérisation sur une interface :

Les réalisations expérimentales des membranes à liens sont assez peu nombreuses. Les vésicules et les systèmes lamellaires (cf. CHP.1, §1-1-2) sont un modèle de membrane à liens puisque d'une part, se sont des objets de dimension deux plongés dans un espace de dimension trois, et d'autre part, leur tension de surface est nulle^[Nel91]. Les couches de Langmuir, peuvent aussi permettre la fabrication de telles

membranes. Celle-ci est tout d'abord fabriquée et polymérisée sur la surface de l'eau. En insérant entre l'eau et la couche un solvant des deux parties (tête hydrophile et queue hydrophobe), la couche peut être extraite de son milieu bidimensionnel et plongée dans le milieu tridimensionnel du solvant^[Nel]. Le principal problème est de trouver un bon solvant des deux parties, qui ne soit pas miscible à l'eau. Ceci a déjà été réalisé sur une autre sous-phase que l'eau par Blumstein & al^[Blu69]. Une autre réalisation expérimentale, directement en couche de Langmuir va être détaillée au paragraphe 3-2-3 de ce chapitre.

La polymérisation des couches de Langmuir possède en elle même un certain nombre d'intérêts. A deux dimensions, et pour un milieu peu dense, la probabilité de rencontre est accélérée puisqu'un degré de liberté a été perdu. Par conséquent, tous les processus limités par la diffusion (agrégation, croissance de domaines ...) vont être accélérés. Il est bien connu que la cinétique de croissance d'un front de solidification influence sa forme. Par conséquent, de nouvelles formes de croissance peuvent apparaître. Les groupes réactifs en polymérisation bidimensionnelle sont forcés à être dans un plan. Cette pré orientation des groupes devrait avantager la polymérisation ou au moins l'accélérer, les groupes ayant une meilleure chance de se rencontrer.

2-1-3- Applications pratiques :

Pour les applications classiques des couches de Langmuir et de Langmuir Blodgett^[Rob90], telles que l'électronique (couches organiques isolantes ou conductrices), les traitements de surface, etc. ..., la polymérisation améliore la stabilité du matériaux vis à vis des différentes contraintes qu'il peut avoir à subir lors de son utilisation.

Une autre application utilise la caractéristique monomoléculaire des couches de Langmuir qui peut permettre la fabrication d'objets eux mêmes monomoléculaires. En particulier, l'utilisation de la tête minérale silane (ou d'autre type : Titane, Zirconium, ...), va donner la possibilité de fabriquer des feuilles bidimensionnelles d'oxydes en supprimant les chaînes aliphatiques après le dépôt sur solide par traitement thermique. Une telle feuille bidimensionnelle d'oxyde présente beaucoup d'intérêts aussi bien pratiques (contrôle à la couche près de la formation d'un oxyde), que théorique (il est prévu théoriquement qu'une feuille 2D de silice soit un conducteur, alors à 3D, c'est un isolant^[Hen94]).

On peut imaginer fixer les positions d'objets. Par exemple, des billes de latex que l'on aura auparavant stabilisées à l'interface peuvent être incorporées dans une couche de Langmuir que l'on polymérise par la suite. De cette manière, tout mouvement Brownien des objets est supprimé. A trois dimensions, l'incorporation de molécules actives dans les

gels de silice (cf. CHP. 1, §3-1), permet de créer de nouvelles propriétés. De la même manière, à deux dimensions, si les objets incorporés ont des propriétés magnétiques, dipolaires, optiques ..., les propriétés du film peuvent être intéressantes à examiner.

La science de la galénique consiste à transporter un médicament du milieu extérieur vers la zone à soigner dans le corps humain. La solution la plus simple consiste à emprisonner la molécule dans un système supra moléculaire, tel qu'un liposome, qui, ingéré par le malade, ira délivrer le médicament au bon endroit. Le principal problème de cette technique est la stabilité du liposome vis à vis, d'une part des anticorps, et d'autre part des contraintes mécaniques et chimiques, qu'il aura à subir dans son transport, du flacon jusqu'à l'organe à soigner. Une stabilisation par polymérisation des molécules formant le liposome peut constituer une solution. De plus, grâce à une dépolymérisation contrôlée, soit par une irradiation (U.V.), soit par des agents chimiques (pH, milieu ionique ...), le médicament est libéré à l'endroit voulu.

Depuis plusieurs années, on cherche un moyen de limiter l'évaporation de l'eau par l'utilisation de couches de Langmuir dont l'effet retardant est prouvé[Rid25, Man59]. Dans une application réelle, la surface à recouvrir est immense, plusieurs dizaines voire centaines de mètres carré, et surtout très exposée aux vents qui ont tendance à repousser les molécules sur un bord du réservoir, laissant la plus grande partie de la surface de l'eau à l'air libre, ce qui réduit l'efficacité de la méthode. L'utilisation d'une couche polymérisée pourrait permettre de palier à cet inconvénient par sa plus grande résistance au cisaillement. De plus, une polymérisation provoquée par le contact avec l'eau (cas des silanes) est un avantage, puisqu'aucun apport d'énergie n'est nécessaire.

2-1-4- Système modèle pour l'auto-assemblage :

Parmi les systèmes monomoléculaires qui se forment par auto-assemblage (cf. *supra* §1-4-2), le greffage de couches d'n-alkylsilanes ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{SiX}_3$ avec X un groupe réactif) sur silice (silanisation) est un de ceux qui ont été le plus étudiés.

Pour former une couche monomoléculaire d'n-alkylsilanes sur la surface d'une pastille de silicium oxydée, le procédé est aujourd'hui bien établi[Brz92]. La surface de silice est tout d'abord nettoyée soigneusement par une solution fortement oxydante (mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée) et par une dégradation photochimique (U.V.). Le but de ce nettoyage est de dégrader toutes les impuretés organiques et d'activer la surface pour le greffage. Le substrat est ensuite plongé dans une solution organique d'n-Octadécyltrichlorosilane ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{17} - \text{SiCl}_3$, OTS) dans l'hexadécane. Au bout d'environ une heure, le substrat est retiré de la solution et rincé au

chloroforme. Sa surface est alors recouverte d'une couche monomoléculaire de chaînes aliphatiques d'épaisseur 28Å. Leur configuration est *all trans* (très peu de défauts gauches) et l'axe des molécules est quasiment orthogonal à la surface^[Tid90, Par94].

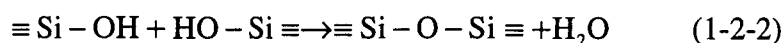
La surface est alors fortement non mouillante aux liquides usuels^[Mao84, Brz92], alors qu'avant traitement, elle était parfaitement mouillante à l'eau. La couche formée est aussi beaucoup plus stable vis à vis de la température que dans le cas des couches de Langmuir Blodgett (450°C au lieu d'environ 100°C sous atmosphère inerte)^[Fon93]. Une autre propriété intéressante de cette couche est qu'elle est électriquement isolante, alors que, toujours avant traitement, l'oxyde natif présent sur la pastille de silicium n'est pas isolant^[Ron95, Fon93].

Un premier mécanisme de formation de la couche, considère que les molécules arrivent individuellement sur la surface de la silice, sur laquelle elles se greffent par réaction chimique entre les atomes de chlore des molécules silanes et les groupes silanols de la silice. Cela conduit à la formation de liaisons siloxanes (Si – O – Si) entre les molécules et la surface. Cependant, dans l'article séminal de la silanisation, Sagiv & al soulignent déjà que *la formation du film d'OTS apparaît beaucoup plus compliquée que la simple image de molécules arrivant une par une de la solution vers la surface pour progressivement construire le film. Un tel mécanisme conduirait alors à une couche dont la densité superficielle serait entièrement déterminée par le nombre de sites réactifs à la surface, ce qui ne conduirait pas à une compacité maximale dans le film telle qu'elle est observée habituellement* ^[Mao84]. Une autre brèche dans ce modèle simple a été ouverte avec la possibilité de former une couche monomoléculaire auto-assemblée de silane sur une surface d'or, qui ne porte pas de groupes réactifs vis à vis de celui-ci. La chimisorption du film n'étant pas possible, une physisorption des molécules doit intervenir dans la formation^[Fin86].

Une étape décisive, pour expliquer la formation des couches de silanes auto-assemblées sur surface solide, a été franchie avec la mise en évidence d'une couche d'eau d'hydratation sur la surface de la silice utilisée dans le procédé de silanisation^[Ang91]. La présence de cette couche est cruciale, puisqu'en l'absence d'eau sur la surface, la formation de la couche de silane se fait mal. Finalement, le mécanisme proposé est le suivant^[Ang91, Brz92] : les molécules s'absorbent physiquement sur la couche d'eau à la surface. Cette eau provoque l'activation chimique des molécules de silanes par hydrolyse des groupes chlores :



Sur la surface de l'eau, ces molécules peuvent diffuser. Lorsque deux molécules se rencontrent, une liaison siloxane (Si-O-Si) peut se former par réaction de condensation entre deux groupes hydroxyles :



Au fur et à mesure que les molécules se physisorbent et réagissent entre elles, un réseau polymérique à deux dimensions se forme sur la surface. Après élimination des molécules d'eau, cette «feuille» bidimensionnelle polymérisée peut ensuite s'ancrer chimiquement, par formation de liaisons siloxane entre des groupes hydroxyles qui n'ont pas réagi et les groupes silanols (Si-OH) de la surface de silice.

Une dernière avancée dans la compréhension de ce mécanisme d'auto-assemblage, a été la mise en évidence d'une température «critique» pour la formation du film. En effet, Au dessus d'une température critique T_c (environ 18°C pour l'OTS), les propriétés de non mouillabilité aux liquides usuels des couches formées se dégradent^[Brz92]. Cet effet a été confirmé par des mesures d'ellipsométrie et de spectroscopie infrarouge, qui montrent qu'au dessus de T_c , d'une part, le taux de couverture dans les films diminue et d'autre part les chaînes alkyles sont plus désordonnées (densité de défauts gauches plus importante)^[Par94].

Outre le moyen de construire de manière reproductible des couches de bonne qualité, cet effet a permis de postuler un mécanisme de formation grâce à une analogie avec les couches de Langmuir. Au fur et à mesure que les molécules se physisorbent sur la surface, la densité superficielle (l'inverse de l'aire moyenne par molécule), augmente. Dès lors, comme les molécules pendant la phase de physisorption ne sont pas liées au substrat, la monocouche de molécules physisorbées se comporte comme un film de Langmuir à la surface de l'eau. Avec l'augmentation de la densité superficielle, le système subit une ou plusieurs transitions de phases. En dessous de la température «critique», comme dans les couches de Langmuir, la seule transition de phase pouvant exister c'est la transition Gaz - Liquide Condensée (G-LC). Par contre, au dessus, le système subit une double transition d'abord la transition Gaz - Liquide Expansé (G-LE), puis la transition Liquide Expansé - Liquide Condensé (LE-LC). C'est au passage par la phase LE qu'est attribuée la mauvaise qualité des couches fabriquées au dessus de T_c ^[Brz92, Par94].

Dans ce mécanisme de formation, le rôle de l'eau est prépondérant : d'une part comme activateur chimique de la réticulation entre molécules, d'autre part, comme «activateur» de la physisorption et agent permettant la diffusion sur la surface des molécules. **Si on en croît l'analogie avec les couches de Langmuir, il est**

donc important d'examiner le comportement des organosilanes à longue chaîne à l'interface eau-air, et en particulier, l'interaction de la tête silane avec la sous-phase aqueuse. Dans un tel système, la densité superficielle (l'inverse de l'aire par molécule), la composition chimique de la sous-phase, et la température peuvent être aisément variées. Cela va permettre de comparer les deux systèmes et peut-être d'extraire des informations utiles pour mieux comprendre le mécanisme d'auto-assemblage. Enfin, l'influence du substrat (eau ou silice) sur la structure finale du film pourra être déterminée.

2-2- Les systèmes étudiés :

2-2-1- Positionnement du groupe réactif dans la molécule :

Dans la molécule, le groupe polymérisable peut être positionné à différents endroits. La figure 1-2-1 illustre ceci de manière schématique. La première possibilité consiste à l'incorporer au niveau de la tête polaire (cas A). Cela présente l'avantage de ne pas altérer la mobilité des chaînes aliphatiques. Nous reviendrons sur ce point dans les chapitres 3 et 5. Les deux autres possibilités sont de positionner le groupe réactif, soit en bout de chaîne (cas B), soit dans la chaîne (cas C). Dans ces deux configurations, la mobilité de la chaîne est fortement réduite par la polymérisation^[Aki81].

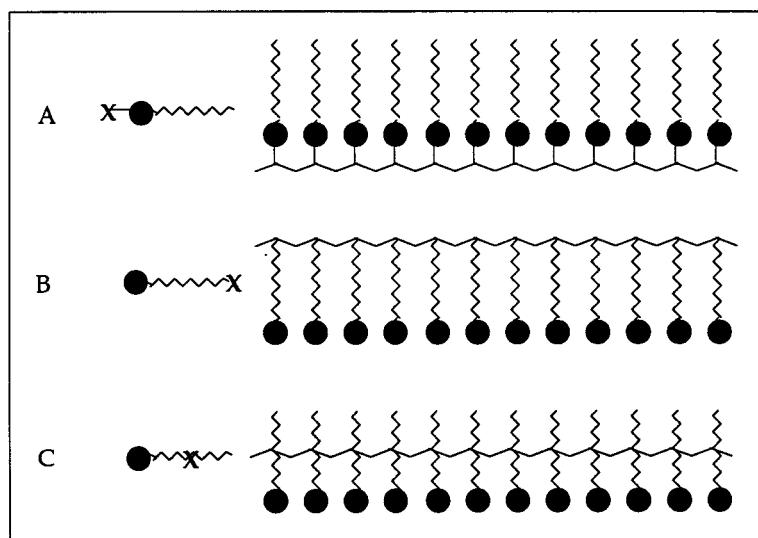


Figure 1-2-1 : Différentes positions du groupe réactif X (d'après Aki81 et Rin88).

Les deux derniers cas nécessitent un état cristallin des chaînes pour que la réaction chimique puisse avoir lieu et créer le lien entre molécules. On parle alors de topochimie. Si les molécules sont trop éloignées ou si elles ont tendance à adopter des configurations désordonnées, cela sera peu favorable à la rencontre des zones réactives.

2-2-2- Nature chimique du groupe réactif :

Nous allons maintenant décrire brièvement quelques exemples de systèmes polymérisables en gardant en tête la classification précédente. Le lecteur pourra consulter avec profit la revue exhaustive de Ringsdorf & al^[Rin88].

2-2-2-1- Cas où le groupe est dans la chaîne aliphatique :

Les liaisons carbone - carbone insaturées dans la chaîne aliphatique sont un premier type de groupes réactifs très largement étudiés. Les deux principales classes sont les butadiènes (fig. 1-2-2-A) et les diacétylènes (fig. 1-2-3-A). Dans les deux cas, la réaction a lieu par irradiation de l'échantillon par un rayonnement U.V. qui ouvre les doubles ou les triples liaisons créant des radicaux libres. Ceux-ci régissent ensemble pour former des liaisons entre les chaînes (fig. 1-2-2-B, fig. 1-2-3-B). En particulier, dans le cas des diacétylènes (fig. 1-2-3), la conjugaison des insaturations le long du squelette du polymère crée une bande d'absorption dans le bleu, qui témoigne visuellement de l'apparition de la polymérisation. Enfin selon qu'il y ait une chaîne ou deux chaînes dans la molécule, le polymère formé sera respectivement un polymère linéaire ou un réseau bidimensionnel.

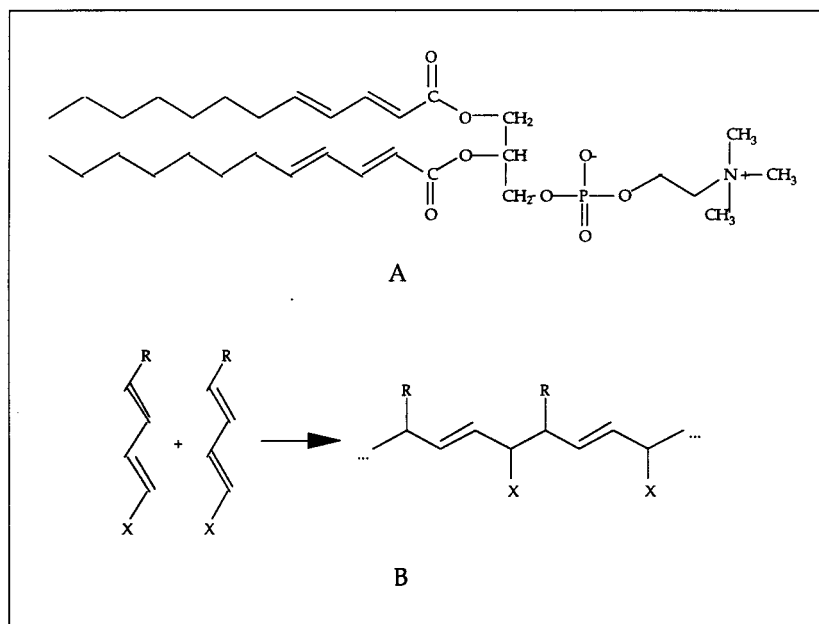


figure 1-2-2- A : Un exemple de butadiène : diénoylphosphatidylcholine (DNP-PC), B : schéma réactionnel de polymérisation des butadiènes.

Ringsdorf, Sackmann et Gaub ont utilisé les butadiènes et les diacétylènes afin de stabiliser des vésicules et des liposomes de phospholipides^[Gau84, Gra90]. Pour mesurer

plus facilement les propriétés d'absorption d'une protéine sur la membrane du liposome, et pour étudier l'influence de l'environnement ionique, ils ont réalisé des monocouches à l'interface eau-air^[Gra90]. Ils ont volontairement limité la polymérisation en mélangeant des lipides polymérisables et non polymérisables. Cela permet : (1) de moduler la perméabilité de la membrane vis à vis de l'environnement ionique^[Gra90], (2) de diminuer les constantes élastiques de courbure pour éviter la destruction de la vésicule lors de la polymérisation^[Sackmann, comm. pers.], (3) de modéliser les membranes biologiques où le polymère formé joue le rôle du cytosquelette et les molécules non polymérisées celui de la membrane elle même^[Sac85].

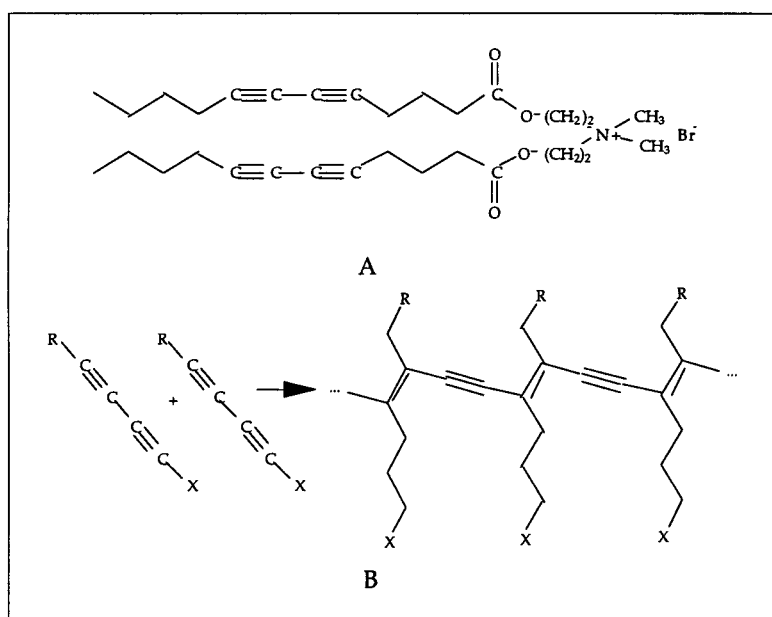


Figure 1-2-3- A: un exemple d'amphiphile diacétylénique ; B : Schéma réactionnel de polymérisation des diacétylènes.

Dans le but, d'obtenir des films très fins et très ordonnés de polymères diacétyléniques photo conducteur, Lieser, Tiecke et Wegner ont polymérisé des couches monomoléculaires d'acide gras présentant la fonction diacétylène dans la chaîne aliphatique. Ces auteurs ont préparé des couches de Langmuir Blodgett du monomère. Les couches sur substrat solide sont ensuite polymérisées par exposition aux U.V.. La structure des multicouches avant et après polymérisation est déterminée par diffraction électronique et diffusion des rayons X aux petits angles. Les auteurs ont montré que l'arrangement cristallin des chaînes aliphatiques est conservé après polymérisation^[Lie89]. De plus, ils soulignent que ce type de composé présente un caractère topo chimique marqué. Pour que la formation des liaisons ait réellement lieu, il faut nécessairement qu'au moment de la création des radicaux libres, les fonctions réactives soient l'une en face de l'autre, sinon, les radicaux libres créés vont se désexciter et la polymérisation n'aura pas lieu.

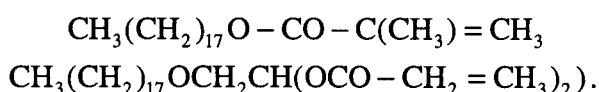
A la suite de Lieser & al, Bourdieu & al ont repris le système des lipides diacétyléniques, mais cette fois-ci en effectuant la polymérisation directement à l'interface eau-air. Ils ont confirmé *in situ* le caractère topo chimique de la réaction de photo polymérisation des diacétylènes. En effet, en phase condensée, ils observent par réflectivité des rayons X (CHP. 2, §5) une augmentation de la densité électronique au milieu des chaînes, qui traduit la formation de liaisons chimiques entre molécules. Par contre, en phase expansée, aucun changement de la densité électronique n'est détectable^[Bou93].

2-2-2-2- Cas où le groupe réactif est dans la tête polaire :

Un grand nombre de têtes polaires polymérisables ont été utilisées. Nous allons en donner quelques exemples.

* Groupe vinylique :

Dubault, Casagrande, et Veyssié^[Dub75] puis Miyano et Veyssié^[Miy87] se sont intéressés aux couches formées par une molécule dont la tête polaire possède un ou deux groupes vinyliques ($-\text{CH} = \text{CH}_2$) :



Par une irradiation U.V., les doubles liaisons sont ouvertes. Les radicaux libres créés se condensent pour former des liaisons carbone - carbone entre les têtes. Cela conduit à la formation d'un polymère linéaire dans la couche (un seul vinyle dans la molécule) ou un réseau (deux vinyliques). Au cours de la réaction de polymérisation, la section de la molécule amphiphile décroît. Cela donne un moyen de mesurer la cinétique de polymérisation grâce à l'évolution de l'aire moyenne par molécule à pression superficielle constante. Les différences de comportement macroscopique entre la molécule à un vinyle par tête et la molécule à deux vinyliques sont importantes. Les isothermes $\pi - A$ sont réversibles pour le cas de fonctionnalité 1 qui donne un polymère linéaire, alors qu'elles ne le sont pas pour celui de fonctionnalité 2 qui donne un polymère bidimensionnel^[Dub75, Miy87]. De même, la viscosité diverge pour le système de fonctionnalité 2^[Dub75]. Ces résultats sont cohérents avec ce qui est attendu d'un réseau de percolation de liens (cf. CHP. 1, § 2-1-1-1).

Ce type de polymérisation présente un inconvénient pour certaines applications citées *supra* (e.g. en électronique). En effet, l'aire finale par molécule est de 31Å^2 . Si on se place dans l'isotherme générique des amphiphiles à longue chaînes (CHP. 1, §1-3-2), pour une telle aire par molécule, les chaînes aliphatiques sont soit désordonnées, soit fortement inclinées. Ce qui peut être gênant lorsque l'on demande une densité de chaînes importante.

* Groupement Styryène

Rolandi & al ont utilisé la molécule représentée dans la figure 1-2-4-A, dans laquelle un groupement styryène tient lieu de tête polaire^[Rol89]. Comme pour Veysié & al, la cinétique de polymérisation a été déterminée par l'évolution de l'aire moyenne par molécule à pression superficielle constante, qui apparaît pendant la polymérisation sous irradiation U.V. Les aires de *collapse* observées dans les isothermes $\pi - A$, inférieures à la section de la molécule, sont expliquées par le «plissage» de la couche pendant la polymérisation^[Rol89]. Une confirmation est venue des observations en microscopie à force atomique après transfert sur substrat solide. La rugosité, la moyenne quadratique des fluctuations de hauteur, mesurée pour les domaines polymérisés est importante^[Lep94].

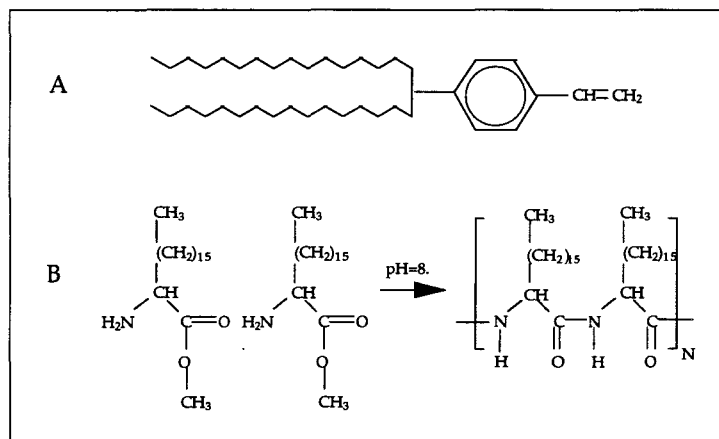


Figure 1-2-4 A : Chlorure de di-n-octadécylméthyl(p-vinylbenzyl)ammonium (DOVAC), B : formation de polyamide à l'interface eau-air en milieu légèrement basique (d'après Tsi93).

* Ester d'acides aminés :

Un exemple de polymérisation plus proche de notre système, est la polymérisation d'esters d'acides aminés suivant le mécanisme de la figure 1-2-4-B. Ce système a été étudié dans le but de fabriquer des films de polypeptides orientés^[Fol82]. Cette condensation, qui n'apparaît qu'en milieu basique, est rendue possible grâce à la situation bidimensionnelle^[Tsi93].

* Contre-ion polymérisable :

Cette fois-ci, un amphiphile non polymérisable est déposé sur une sous-phase de pH où les têtes polaires sont ionisées (pH basique pour un acide gras). La polymérisation est alors assurée par des contre-ions. La polymérisation de ceux-ci aura le même effet qu'une polymérisation des têtes polaires, à la condition que les contre-ions soient liés aux molécules par une interaction électrostatique suffisamment forte. De nombreux exemples existent pour ce type de molécules dans des systèmes micellaires ou vésiculaires. A notre connaissance, le seul exemple en couche de Langmuir est le travail de Fukuda & al : un lipide, le dioctadécyltriméthylammonium est associé avec un contre-ion méthacrylate, qui polymérise sous U.V.^[Fuk86].

2-2-2-3- Les n-alkylsilanes à l'interface eau-air :

Les molécules utilisées dans ce mémoire, sont des n-alkylsilanes : $\text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{SiX}_3$ avec X : Cl (chloro) ou OCH_3 (méthoxy). Il s'agit d'une tête entièrement polymérisable et non plus une fonction rajoutée. La polymérisation se fait entre les têtes polaires, ce qui permet l'utilisation de chaînes aliphatiques saturées classiques. La présence de trois groupes réactifs permet de former un réseau bidimensionnel. La polymérisation des alcoxysilanes étant influencée par le pH de l'eau, la composition chimique de la sous-phase va permettre de contrôler le processus. Par rapport aux systèmes polymérisant par rayonnement U.V., ce système ne nécessite pas d'apport d'énergie supplémentaire, le contact de l'eau suffisant à initier le processus. Nous allons maintenant évoquer en détail les travaux existant déjà sur ce genre de composés.

3- POLYMERISATION DES SILANES :

3-1- Polymérisation des alkoxydes métalliques et mécanismes sol-gel à trois dimensions :

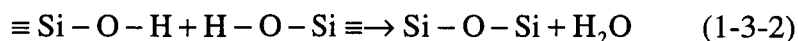
Pour fabriquer des céramiques, la méthode classique est de passer par une fusion à haute température des éléments constitutifs. Par exemple, dans la fabrication du verre, les industriels fondent dans un creuset réfractaire un mélange d'oxydes, essentiellement de la silice, à une température entre 1300 et 1400°C. Récemment, les céramistes ont pris

conscience que ces matériaux pouvaient être obtenus à température ambiante grâce à la polymérisation par voie sol-gel^[Cha93].

Dans cette technique, un précurseur est solubilisé dans une solution d'alcool et d'eau. Une polymérisation en deux étapes conduit à la formation d'un gel au bout d'un temps de une heure à un mois, qui dépend des conditions expérimentales^[Cha93]. Si on prend l'exemple le plus étudié de l'oxyde de silicium, le précurseur est le tétraalkoxysilane (Si(OR)₄ avec R un groupe alkyle généralement éthyle ou méthyle). Aelion & al ont montré qu'**au contact de l'eau, les groupes alkoxy s'hydrolysent par la réaction suivante**^[Ael50] :



Les groupes hydroxyles (-OH) de l'acide silicique (Si(OR)₄) formé, réagissent ensuite pour former des liaisons siloxanes (Si-O-Si) par élimination d'une molécule d'eau. Le schéma réactionnel de condensation est :



Cette étape de condensation a été l'objet de beaucoup d'études. Elles ont montré qu'**il s'agit d'un processus de type sol-gel**^[Ile79, Zer86, Dub89, Dev90, Mar91]. La figure 1-3-1 extraite du livre d'Iler, *The chemistry of silica*, décrit un tel mécanisme^[Ile79]. La polymérisation induit la formation d'une solution colloïdale de petites particules sphériques de silice (1nm – 10µm), le sol. En milieu acide, le sol évolue vers un gel macroscopique par agrégation irréversible des particules. Le gel est ensuite séché à haute température (400°C) pour éliminer le solvant alcoolique et l'eau. On obtient soit un xerogel, lorsque le gel s'effondre sur lui même pour atteindre la densité du verre (1 – 5 g · cm⁻³), soit un aerogel, lorsque la structure lacunaire du gel non séché est conservée après séchage, le volume étant alors d'environ 90% de celui du gel original.

Par cette méthode, les molécules de la famille des alkoxydes métalliques : M(OR)₄ avec M atome métallique (Ti, Zr, Ba, ...) ou métalloïde (Si ...), permettent de fabriquer un grand nombre d'oxydes différents. Cette préparation, outre l'avantage des conditions douces (température ambiante, milieu alcoolique et/ou aqueux, pas d'apport d'énergie supplémentaire), permet de fabriquer des matériaux aux formes complexes en utilisant la viscosité faible du sol. Elle permet une mise en forme aisée avant gélification. Par exemple, en étalant le sol sur une surface à la «tournette», on peut fabriquer des films ultra fins d'oxydes^[Ile73, Mor95]. On peut aussi inclure dans le bain

réactionnel des molécules possédant certaines propriétés magnétiques ou optiques : l'incorporation de molécules optiquement actives permet de fabriquer des lasers à colorants avec d'excellentes caractéristiques de résistance à la fatigue^[Can95].

Les molécules utilisées dans cette thèse sont proches des précurseurs utilisés pour fabriquer des oxydes par voie sol-gel. En effet, pour l'octadécyltriméthoxysilane, comme pour l'octadécyltrichlorosilane, la tête polaire, est constituée par un silicium relié à trois groupes réactifs, qui après hydrolyse, sont capables de former des liens siloxanes.

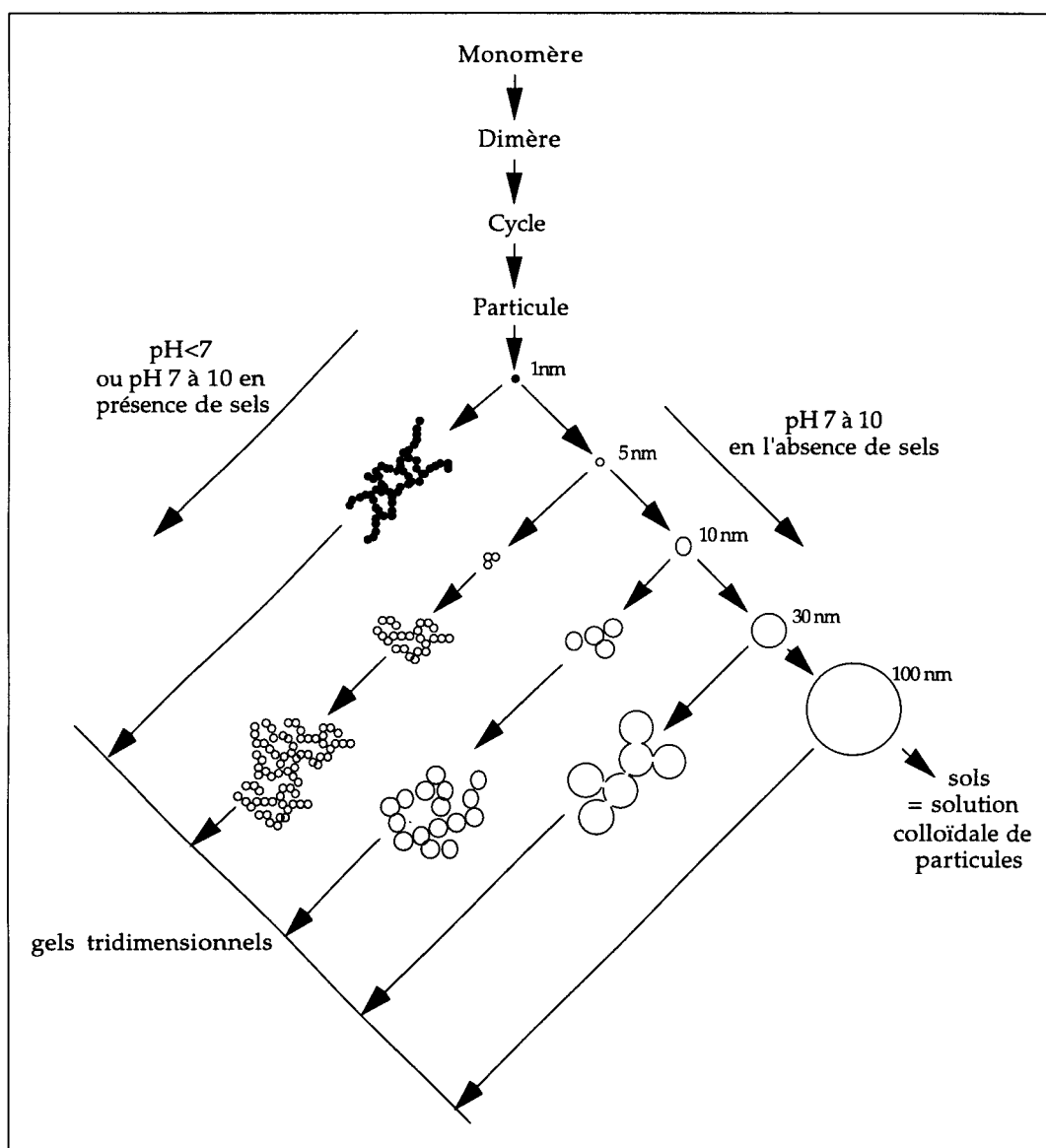


Figure 1-3-1- Mécanisme de polymérisation par voie sol-gel, extrait de The chemistry of silica par R.K. Iler^[Ile79].

3-2- Travaux préliminaires à deux dimensions :

Dans ce paragraphe, nous allons évoquer les travaux antérieurs sur les couches d'n-alkylsilanes à l'interface eau-air. Nous préciserons pourquoi les différents auteurs ont été amenés à utiliser ce système. Nous donnerons ensuite les principaux résultats et leurs interprétations.

3-2-1- Okahata & al : présence de liens siloxanes :

Dans une série de communications^[Oka86], Okahata & al se sont intéressés aux propriétés de perméabilité de membranes lipidiques d'intérêt biologique. Dans ce but, les auteurs se sont tournés vers un système très simplifié constitué d'une couche de Langmuir Blodgett de molécules lipidiques déposée sur un verre poreux. L'ensemble est ensuite placé entre deux milieux de composition différente, et joue alors le rôle d'une frontière perméable. Pour augmenter la stabilité des couches de Langmuir Blodgett grâce à la polymérisation, ils ont utilisé des molécules silane formées d'une, deux, ou trois chaînes aliphatiques hydrophobes à 18 carbones, connectées à une tête polaire triéthoxysilane, $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$, par l'intermédiaire d'un espaceur succinylaminopropyl ($-\text{NHCO}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3-$).

Avant transfert, les mesures d'isothermes $\pi-A$ montrent des différences marquées en fonction du pH de la sous-phase, aussi bien pour les molécules à une chaîne, que pour les molécules à deux chaînes aliphatiques. A $\text{pH} = 5,8$, deux augmentations successives de pression apparaissent pendant la compression, alors qu'à $\text{pH} = 2$, une seule augmentation apparaît. L'interprétation donnée par les auteurs est qu'une transition de phase de type Liquide Expansé, Liquide Condensé apparaît sur la sous-phase neutre et qu'elle n'apparaît pas sur une sous-phase acide. Aucune évolution n'est par contre détectable pour la molécule à trois chaînes.

Après transfert sur solide, les couches ainsi formées ont été caractérisées par Spectroscopie Infrarouge à Transformation de Fourier (F.T.I.R.). Pour les molécules à une et deux chaînes, les bandes caractéristiques de la liaison siloxane (1026 cm^{-1} et 1095 cm^{-1}) sont observées à $\text{pH} = 2$, mais pas à $\text{pH} = 5,8$. Quant aux molécules présentant trois chaînes aliphatiques, dans les deux cas, elles n'apparaissent jamais. Par conséquent, il semble que la polymérisation ne soit possible que sur une sous-phase acide et pour une molécule possédant une ou deux chaînes aliphatiques. L'encombrement provoqué par la partie hydrophobe à trois chaînes empêche les têtes de se rapprocher suffisamment pour former la liaison.

Ce que nous montre ces expériences, c'est qu'une molécule possédant une seule chaîne et une tête trialkoxysilane (ce qui est le cas des molécules utilisées dans cette thèse), polymérise sur la surface de l'eau pour donner des liaisons siloxanes. De plus, le pH de l'eau de la sous-phase joue un rôle important dans le comportement du système. Par contre, nous verrons au chapitre 3 que ces isothermes peuvent être interprétées différemment à la lumière de nos résultats.

3-2-2- Barton & al : faisabilité et manifestations macroscopiques de la polymérisation^[Bar91] :

Indépendamment d'Okahata et al, Barton & al ont montré que l'octadécyltrichlorosilane ($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{17} - \text{SiCl}_3$, OTS), classiquement utilisée dans la silanisation (cf. §2-1-4), forme des couches monomoléculaires stables à l'interface eau-air.

Ils ont noté, tout comme Okahata & al, que les isothermes sur une sous-phase au pH acide et au pH neutre sont radicalement différentes. Le principal argument pour la polymérisation dans cet article est l'absence de relaxation du film lors d'une détente. Cet effet a été visualisé en saupoudrant du talc sur la monocouche et en retirant la barrière de compression. Aucun mouvement du talc n'est alors détectable, indication de la gélification du système due à la polymérisation. Enfin une dernière indication est le comportement de la lame de Wilhelmy, qui semble prise dans la monocouche comme peut l'être un «bateau dans la banquise».

Par diffraction rasante des rayons X (cf. CHP. 2, §4) sur une monocouche dans l'état polymérisé, ils ont montré que les chaînes sont organisées en un réseau hexagonal compact, d'aire par molécule (surface de la cellule unitaire) de $20,3\text{\AA}^2$, sans évidence que les molécules soient penchées. Cependant, les conditions expérimentales (compression de la monocouche par addition successive) et la résolution du montage de diffraction (résolution dans le plan de $0,04\text{\AA}^{-1}$) n'ont pas permis une description précise de la structure microscopique.

3-2-3- Bourdieu et al : flambage de la monocouche polymérisée^[Bou93, Bou94] :

Au paragraphe 2-1-1-2, de ce chapitre, nous avons évoqué la possibilité d'utiliser les films polymérisés à l'interface eau-air pour tester certaines prédictions théoriques sur les membranes à liens. Dans de tels systèmes, il a été montré que les fluctuations de

hauteur sont uniquement déterminées par la rigidité de courbure (cf. *supra*)^[Dav91]. Cette rigidité impose, en l'absence de contrainte extérieure, une phase plate stable ; par contre, sous contrainte (une compression par exemple), un flambage du film, c'est à dire une fluctuation périodique de hauteur, est attendue^[Gui88].

Certaines théories prévoient que le flambage ne peut apparaître que pour des tensions superficielles négatives^[Mil89]. Un tel flambage n'est jamais observé pour des monocouches classiques d'acides gras ou de phospholipides sur l'eau. En effet, de telles pressions bidimensionnelles dépassent les pressions de *collapse* des monocouches ($40 - 50 \text{mNm}^{-1}$). C'est pourquoi, Bourdieu & al se sont tournés vers les systèmes polymérisés et en particulier les monocouches d'Octadécyltrichlorosilane (OTS). Dans de tels systèmes, on s'attend à une rigidité de courbure beaucoup plus grande et donc à l'apparition du phénomène de flambage avant le *collapse*.

Pour mettre en évidence le flambage, les auteurs ont utilisé la technique de réflectivité des rayons X couplée avec la microscopie à force atomique (A.F.M.). Les spectres de réflectivité hors spéculaire* sont sensibles aux fluctuations de hauteurs qui apparaissent dans le plan de la couche^[Dai92]. Ils révèlent un pic de diffusion parasite à $Q_x = 5 \cdot 10^5 \text{m}^{-1}$ dans l'état polymérisé et sous contrainte mécanique. Ce pic correspond à une périodicité dans le plan de $10 \mu\text{m}$. Une telle oscillation peut être due : soit au flambage, soit à des inhomogénéités de structure dans la couche. Cette dernière possibilité a pu être éliminée grâce à une visualisation de la couche par microscopie à force atomique après transfert sur solide.

En marge de cette étude, les mesures de réflectivité spéculaire ont montré qu'il s'agissait bien d'une couche d'épaisseur monomoléculaire avec les chaînes aliphatiques droites en configuration *all trans*. Le module de rigidité de courbure K est compris entre 15 à $30k_B T$. Cette valeur est de manière assez surprenante proche de celle mesurée dans des monocouches d'acide gras non polymérisées. Enfin, des mesures de microscopie de fluorescence (cf. CHP. 2, §3) ont montré que la monocouche était formée de grands domaines polymérisés (de l'ordre du millimètre) eux mêmes formés de petits sous-domaines à peu près rond de diamètre entre 4 et $9 \mu\text{m}$. Enfin, une forte sensibilité des mesures avec la pureté du silane a été mise en évidence.

Pour obtenir un film polymérisé couvrant une surface avec une densité maximale, il est nécessaire de maximiser la densité superficielle avant et pendant la polymérisation afin d'éviter toute compression

* ($I(Q_x)$ à $Q_z = \text{Cste}$, (x,z) étant le plan d'incidence), et z la direction normale au plan de l'interface.

ultérieure qui pourrait provoquer le flambage. Une solution est de maintenir constante la pression superficielle pendant le processus.

Références chapitre 1 :

- Ael50** R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc, 72, (1950) 5705.
- Aki81** A. Akimoto, K. Dorn, L. Gros, H. Ringsdorf, H. Schupp, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 20, (1981) 90.
- Ale42** E. A. Alexander, Proc. Roy. Soc. A, 179, (1942) 486.
- Ang91** D.L. Angst, G.W. Simmons, Langmuir, 7, (1991) 2236.
- Bar91** S.W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, Langmuir, 7, (1991) 1029.
- Ber95** B. Berge, Proc. of the XXX^{èmes} rencontres de Moriond, Condensed Matter Physics, Ed. Frontière, à paraître.
- Bib91** A.M. Bibo, C.M. Knobler, I.R. Peterson, J. Phys. Chem, 94, (1991) 5591.
- Blu69** A. Blumstein, R. Blumstein, T.H. Vanderspurt, J. Colloid and Int. Sci., 31, (1969) 236.
- Bou93** L. Bourdieu, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1993.
- Bou94** L. Bourdieu, J. Daillant, D. Chatenay, A. Braslau, D. Colson, Phys. Rev. Lett., 72, (1994) 1502.
- Brz92** J.B. Brzoska, N. Shahidzadeh, F. Rondelez, Nature, 360, (1992) 719.
- Can95** M. Canva, P. Georges, J. F. Perelgritz, A. Brum, F. Chaput, J. P. Boilot, Appl. Optics, 34, (1995) 428.
- Cha93** F. Chaput, J.P. Boilot, F. Devreux, M. Canva, A. Brun, P. Georges, Pour la Science, 191, (1993) 46.
- Dav91** F. David, S. Leibler, J. Phys. II France, 1, (1991) 959.
- Dai92** J. Daillant, O. Belorgey, J. Chem. Phys., 97, (1992) 5824.
- Dev90** F. Devreux, J. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, Phys. Rev. A, 41, (1990) 6901.
- Dub75** A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssié, J. Phys. Chem., 79, (1975) 2254.
- Dub89** M. Dubois, B. Cabane, Macromolecules, 22, (1989) 2526.
B. Cabane, M. Dubois, F. Lefauchaux, M.C. Robert, J. non-Cryst. Solids, 119, (1990) 121.
- Dut87** P. Dutta, J.B. Leng, B. Lin, J.B. Ketterson, M. Prokash, P. Geogopoulos, S. Ehrlich, Phys. Rev. Lett., 58, (1987) 2228.
- Fin86** H.O. Finklea, L.R. Robinson, A. Blackburn, B. Richter, D.L. Allara, T. Bright, Langmuir, 2, (1986) 239.
- Fol82** T. Folda, L. Gros, H. Ringsdorf, Makromol. Chem., Rapid Comm., 3, (1982) 167.

- Fon93** P. Fontaine, D. Goguenheim, D. Deresmes, D. Vuillaume, M. Garet, F. Rondelez, *Appl. Phys. Lett.*, 62, (1993) 2256.
- Fuk86** H. Fukuda, T. Diem, J. Stefely, F.J. Kezdy, S.L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, (1986) 2321.
- Gai66** G.L. Gaines, *Insoluble Monolayers at Liquid Gas Interfaces*, J. Wiley & sons, New York, 1966.
- Gau84** H. Gaub, E. Sackmann, R. Büschl, H. Ringsdorf, *Biophys. J.*, 45, (1984) 725.
- Gui88** E. Gutter, F. David, S. Leibler, L. Peliti, *Phys. Rev. Lett.*, 61, (1988) 2949.
- Gra90** D.W. Grainger, A. Raichert, H. Ringsdorf, C. Salesses, D.E. Davies, J.B. Lloyd, *Biochim. & Biophys. Acta*, 1022, (1990) 146.
- Hén91** S. Hénon, J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, 62, (1991) 936.
- Hen94** V.E. Henrich P.A. Cox, *The Surface Science of Metal Oxide*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- Hön91** D. Hönig, D. Möbius, *J. Phys. Chem*, 95, (1991) 4590.
- Kag93** V.M. Kaganer, E.B. Loginov, *Phys. Rev. Lett.*, 71, (1993) 2599.
I.R. Peterson, V.M. Kaganer, *Phys. Rev. Lett.*, 73, (1994) 102.
- Kan86** Y. Kantor, M. Kardar, D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett.*, 57, (1986) 791.
- Kan87** Y. Kantor, D.R. Nelson, *Phys. Rev. Lett*, 58, (1987) 2774.
- Kar92** S. Karaborni, S. Toxvaerd, *J. Chem. Phys.* 96, (1992) 5505.
S. Karaborni, G. Verbist, *Europhys. Lett.*, 27, (1994) 467.
- Kja87** K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber, H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.*, 58, (1987) 2224.
- Kos73** J.M. Kosterlitz, D.R. Thouless, *J. Phys. C*, 6, (1973) 1181.
D.R. Nelson, B.I. Halperin, *Phys. Rev. B*, 19, (1979) 2457.
- Ile73** R.K. Iler in *Surface and Colloid Science*, Vol. 6, Ed. E. Matijevic, J. Wiley & sons, N.Y, 1973.
- Ile79** R.K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley, New York, 1979.
- Lep94** S. Leporatti, O. Cavalleri, R. Rolandi, P. Tundo, *Langmuir*, 10, (1994) 1334
- Lie89** G. Lieser, B. Tieke, G. Wegner, *Thin Solid Films*, 68, (1989) 77.
- Liu94** G. Liu, P. Fenter, C.E.D. Chidsey, D.R. Ogletree, P. Eisenberger, M. Salmeron, *J. Chem. Phys.*, 101, (1994) 4301.
- Man59** W.W. Mansfield, *Aust. J. Chem.*, (1959) 382.
- Mao84** R. Maoz, J. Sagiv, *J. of Colloid and Int. Sci.*, 100, (1984) 465.

- Ulm91** A. Ulman, An Introduction to Ultra Thin Organic Films : from Langmuir Blodgett to Self Assembly, Academic Press, Boston, 1991.
- VTs83** V. Von Tschärner, H. McConnell, Biophys. J., 36, (1981) 409.
M. Lösche, E. Sackmann, H. Möhwald, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem, 87, (1983), 848.
- Zer86** T.W. Zerda, I. Artaki, L. Jonas, J. of Non-Cryst. Solids, 81, (1986) 365.

CHAPITRE 2 :

METHODES EXPERIMENTALES.

Nous allons décrire dans ce chapitre l'ensemble des méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Nous discuterons d'abord les conditions de dépôt et de formation d'une couche monomoléculaire à la surface de l'eau, les contraintes imposées par leur manipulation, et les mesures de pression superficielle. Nous décrirons ensuite la technique de microscopie de fluorescence qui permet de visualiser les différentes phases en coexistence dans une couche de Langmuir. La diffraction des rayons X en incidence rasante sera traitée de manière exhaustive, afin de combler le manque de références complètes concernant son application pour la détermination de la structure dans le plan des couches de Langmuir. Enfin, la technique de réflectivité des rayons X sera explicitée de manière à justifier les interprétations qui seront faites au chapitre 5 sur l'étude du profil de la densité de charges suivant la normale au plan de la couche.

1- PREPARATION DES COUCHES DE LANGMUIR :

1-1- Formation de la monocouche :

Dans le chapitre 1, au paragraphe 1, nous avons évoqué la possibilité de créer une monocouche de molécules amphiphiles par dépôt d'un cristal ou d'une goutte de liquide sur la surface de l'eau. Cependant, cette technique ne permet pas de contrôler le nombre de molécules déposées à la surface et par conséquent de connaître l'aire par molécule*.

L'utilisation d'une solution d'étalement va permettre de contourner ce problème. Les molécules amphiphiles sont d'abord dissoutes dans un solvant tel que le chloroforme (CHCl_3), non miscible à la sous-phase (l'eau), et qui s'évapore rapidement à la température de l'expérience (5-40°C). On vient ensuite déposer sur l'eau un volume déterminé de la solution, le plus généralement en laissant éclater de petites gouttes sur la surface. Le solvant s'évapore en quelques minutes et laisse les molécules à l'interface, créant ainsi la couche monomoléculaire. La concentration en molécules (typiquement $1\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$), et le volume de solvant déposé (typiquement quelques dizaines de microlitres) étant connus, le nombre de molécules formant la monocouche est connu.

1-2- Environnement de la monocouche :

Le nombre de molécules déposées pour former la monocouche est typiquement de l'ordre 10^{16} pour une surface de 100cm^2 . Cette quantité est très faible devant la quantité d'eau de l'ordre 10^{22} molécules / cm^3 . Par conséquent, la pureté de l'eau de la sous-phase est cruciale pour faire des mesures fiables sur les monocouches à l'interface eau-air. Pendant longtemps, une dispersion entre les résultats de différents laboratoires était causée par l'utilisation d'une eau bi ou tri distillée de pureté insuffisante. Aujourd'hui, l'utilisation d'eau ultra pure permet une reproductibilité des mesures très satisfaisante sur ces systèmes^[Ale42, Bib91].

Dans cette étude, l'eau utilisée provient d'appareils de purification Millipore ou Elga. Ils fournissent une eau pure exempte de tout corps organique à des taux inférieurs à quelques ppb, et d'ions avec une résistivité supérieure à $18\text{M}\Omega\text{cm}^{-1}$. Le pH de l'eau est ajusté en ajoutant la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de

* Il n'est pas toujours nécessaire de connaître cette variable si la température et la pression sont connues. Mais, sa détermination permet de contrôler ce que l'on fait, en particulier vis à vis du *collapse* partiel ou total de la monocouche.

sodium (NaOH). Ces deux composés sont achetés chez PROLABO avec une pureté de type NORMAPUR.

La verrerie en contact avec l'eau ou avec les molécules amphiphiles, ainsi que la cuve dans laquelle va être étalée la couche, sont nettoyées avec un soin tout particulier pour enlever toute trace d'impuretés organiques. Le nettoyage est fait, soit par l'acide sulfochromique, soit par un détergent spécialisé (Hellmanex). Dans les deux cas, plusieurs rinçages à l'eau pure sont effectués pour éliminer toute trace d'ions ou de détergent.

1-3- Cuve de Langmuir :

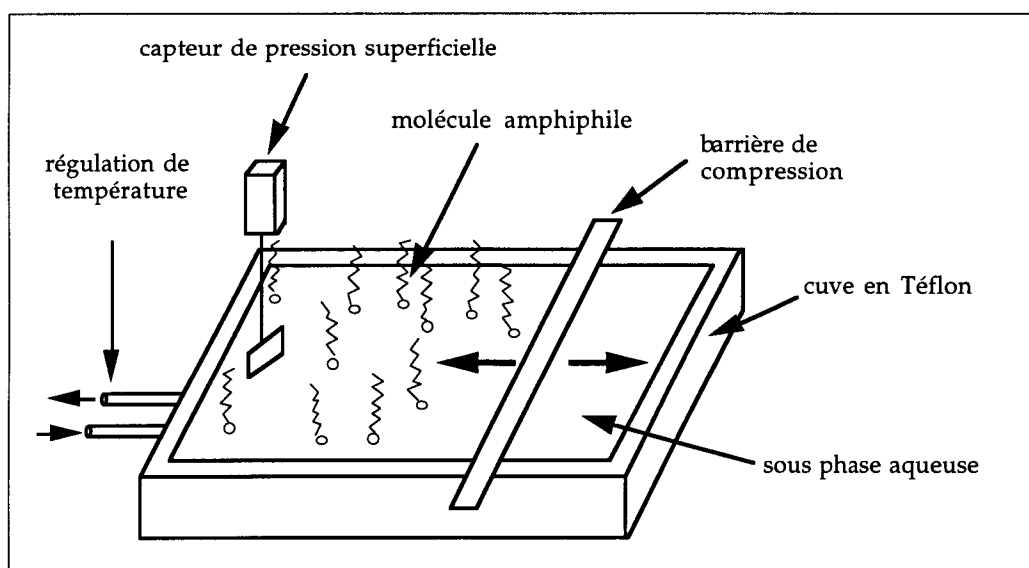


Figure 2-1-1- Représentation schématique d'une cuve de Langmuir permettant le contrôle de la température, la variation de l'aire de la couche et la mesure de la pression superficielle π par la méthode de Wilhelmy.

Pour créer une couche de Langmuir, une surface d'eau pure suffit *a priori*. Cependant, un montage qui permet de relever l'isotherme de pression superficielle en fonction de l'aire par molécule (cf. CHP. 1, fig. 1-1-5) est nécessaire.

La figure 2-1-1 donne la représentation schématique d'une cuve de Langmuir. La cuve ainsi que la barrière sont réalisées en Téflon, matériau non mouillant qui peut-être nettoyé facilement. En général, un capot vient recouvrir l'ensemble pour éviter aux poussières de se déposer sur la surface de l'eau. Pour varier l'aire par molécule, on utilise une barrière qui définit l'un des cotés de la surface occupée par la couche monomoléculaire. Lorsqu'on la déplace, elle agit comme un piston bidimensionnel permettant une compression ou une détente de la monocouche. La barrière est déplacée

par l'intermédiaire d'un moteur pas à pas ou par un moteur continu. Lorsque la précision des mouvements du moteur est insuffisante, sa position est déterminée par un système de mesure de position (règle optique ou potentiomètre). La précision sur l'aire par molécule est déterminée à la fois par l'incertitude sur la mesure de l'aire totale de la couche et par l'incertitude sur le nombre de molécules. En général, cette dernière est la plus forte^[Gou93] et limite la précision de l'aire par molécule à $\pm 1 \text{Å}^2$.

La température de la sous-phase est imposée par un régulateur externe qui fait circuler sous la cuve et parfois dans le capot un liquide à la température désirée. Elle est mesurée par une résistance de Platine (Pt100) avec une précision de $\pm 0,5^\circ\text{C}$.

La pression superficielle est mesurée par la méthode de Wilhelmy, qui va être détaillée *infra* au paragraphe 2.

Le contrôle de l'ensemble est effectué soit de manière analogique*, un système d'enregistrement annexe permet la sauvegarde des données, soit de manière numérique par l'intermédiaire d'un ordinateur, qui va à la fois contrôler l'expérience et enregistrer les mesures. Dans cette étude, il a été nécessaire pour certaines expériences de réguler la pression superficielle à une valeur fixée à l'avance, c'est à dire de compenser les variations de pression par une compression ou une détente de la monocouche. Les deux types de régulations, numérique et analogique, ont donné les mêmes résultats.

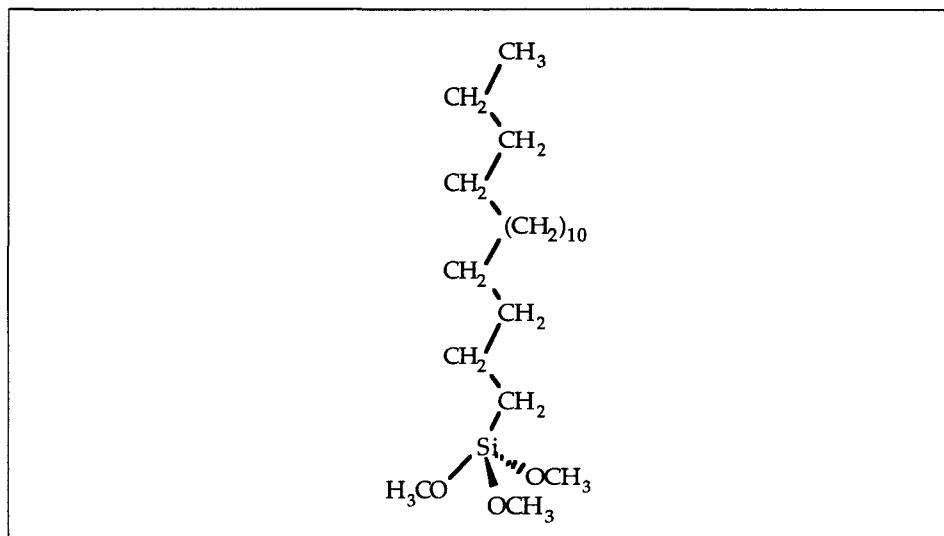
1-4- Octadécyltriméthoxysilane : caractéristiques et préparation :

La figure 2-1-2 donne une représentation de la molécule d'n-Octadécyltriméthoxysilane, de formule brute $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{17} - \text{Si} - (\text{OCH}_3)_3$. Dans la suite du texte, cette molécule sera souvent évoquée par la notation OTMS. Elle possède la structure d'un amphiphile avec une longue chaîne hydrocarbonée saturée, reliée à une tête polaire formée d'un atome de silicium et de trois groupes réactifs méthoxy ($-\text{OCH}_3$). La molécule se trouve à la frontière de deux types de chimie bien différents : d'un côté la chimie organique des composés carbonés représentée par la chaîne aliphatique, et d'un autre côté la chimie minérale représentée par la tête triméthoxysilane.

Le problème des composés organo métalloïdes (Si) ou organo métalliques (Ti, Zr ...), réside dans le greffage de la chaîne organique sur la tête minérale. Pour le cas de l'octadécyltriméthoxysilane, une méthode de synthèse consiste à faire réagir une chaîne aliphatique, terminée par une double liaison à un bout (ici $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{15} - \text{CH} = \text{CH}_2$),

* Riegler & Kirstein GmbH, Wiesbaden, Allemagne.

sur un triméthoxysilane ($\text{H} - \text{Si} - (\text{OCH}_3)_3$). Le groupe $\text{Si} - \text{H}$ et la double liaison vont réagir en présence d'acide hexachloroplatinique (HCPA) pour donner une molécule d'OTMS par la réaction dite d'hydrosilylation^[Was89]. Cette synthèse est suivie d'une purification, qui élimine les chaînes insaturées n'ayant pas réagi, ainsi que le catalyseur.



*Figure 2-1-2- molécule d'*n*-Octadécyl(triméthoxysilane (OTMS) : une longue chaîne hydrocarbonée liée à un atome de Silicium, lié lui même à trois groupes Méthoxy ($-\text{OCH}_3$).*

L'OTMS est un produit commercial. Pour ce travail nous avons utilisé un produit synthétisé par Hüls (USA), commercialisé en Europe par ABCR (Karlsruhe, Allemagne), et disponible chez de nombreux revendeurs de produits chimiques (Interchim, Roth ...). Le produit livré possède une pureté entre 95 et 99 %. Les impuretés sont d'une part des résidus de synthèse que les purifications n'ont pas éliminés, et d'autre part des molécules polymérisées en volume en raison des inévitables traces d'eau dans l'environnement de la molécule. En effet, l'eau provoque l'hydrolyse des groupes méthoxy, qui se condensent ensuite en formant des chaînes de polysiloxanes. L'apparition de grains blancs et l'augmentation de la viscosité sont deux caractéristiques de cette polymérisation parasite. Une ultime purification est donc toujours nécessaire au laboratoire avant utilisation. Comme ce produit est liquide à la température ambiante (température de fusion : environ 15 °C), la purification est faite par distillation à reflux sous un vide primaire d'environ $5 \cdot 10^{-4}$ atm, à une température de $110 \pm 20^\circ\text{C}$. Après refroidissement à la température ambiante, le montage est ramené à la pression atmosphérique par introduction d'argon sec. Le distillat est récupéré ensuite dans une verrerie propre, séchée, et remplie d'argon. L'aspect du produit est alors transparent, homogène et peu visqueux. Nous avons constaté qu'il ne faut jamais utiliser un échantillon d'alkoxysilane qui n'a pas été distillé depuis un mois. Pour les trichlorosilanes, qui sont plus réactifs vis à vis de l'hydrolyse, le temps maximum d'utilisation se réduit à quinze jours^[Bou93].

Pour obtenir une solution d'étalement de concentration millimolaire, 20 à 30 μl d'OTMS pur sont dissous dans 25 ml de chloroforme. Le chloroforme est acheté chez PROLABO, avec le niveau de pureté NORMAPUR, et utilisé tel quel. Il est conservé en bouteille teintée afin d'éviter sa décomposition à la lumière, source d'acide chlorhydrique qui catalyserait l'hydrolyse de l'OTMS. Les solutions d'étalement sont utilisées dans la journée où elles ont été faites, puis jetées. En effet, nous avons constaté une dégradation des caractéristiques (essentiellement de la reproductibilité) avec de «vieilles» solutions.

2- MESURE DE LA PRESSION SUPERFICIELLE :

La grandeur thermodynamique la plus importante dans les couches de Langmuir est la pression superficielle dont nous avons montré au chapitre 1, paragraphe 1-2, qu'elle est donnée par la réduction de la tension superficielle de la sous phase en présence de monocouche.

Une première méthode de mesure consiste à déterminer la force exercée par la monocouche sur une barrière mobile, qui est proportionnelle à la pression superficielle (CHP. 1, §1-2, fig. 1-1-4). Cette technique dite balance de Langmuir est cependant difficile à réaliser techniquement et pose des problèmes pratiques tels que des fuites de molécules vers la surface d'eau libre ou des impuretés piégées sur les bords de la barrière lors du nettoyage, qui peuvent ensuite être relarguées.

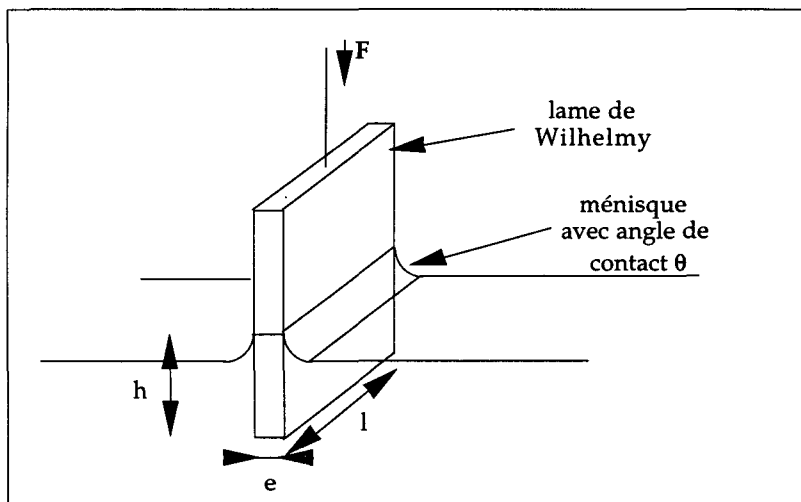


Figure 2-2-1- lame de Wilhelmy plongée dans un liquide.

Une seconde méthode, dite de la lame de Wilhelmy, est de plus en plus employée aujourd'hui. Elle repose sur la mesure de la force exercée par la surface sur une lame partiellement plongée dans la sous-phase par la tranche (fig. 2-2-1) et suspendue à un

système de mesure de force. La lame est soumise à trois forces différentes : son propre poids, la poussée d'Archimède et enfin la force exercée par le ménisque. Cela donne l'expression suivante :

$$F = mg - (\rho_e ehl)g + 2(e + 1)\gamma \cos(\theta) \quad (2-2-1)$$

où m est la masse de la lame, l et e respectivement sa longueur et son épaisseur, t la hauteur de la lame immergée, ρ_e la densité du liquide, γ la tension superficielle, et θ l'angle de contact du liquide sur la lame [Gai66, Gou93].

Lorsqu'une monocouche est déposée à l'interface, le seul terme qui est modifié en première approximation dans l'équation 2-2-1, c'est la tension superficielle γ . En mesurant la force en l'absence de monocouche sur la surface F_0 , et en faisant la différence avec celle en présence de monocouche, F , on obtient une différence ΔF directement fonction des deux tensions superficielles, γ et γ_0 , ainsi que des deux angles de contacts, θ et θ_0 :

$$\Delta F = F_0 - F = 2 \cdot (1 + e) \cdot (\gamma_0 \cos(\theta_0) - \gamma \cos(\theta)) \quad (2-2-2)$$

La contrainte d'avoir à mesurer indépendamment l'angle de contact θ peut-être aisément éliminée en utilisant une lame parfaitement mouillante au liquide mesuré, (lame de platine rendue mouillante par augmentation de sa rugosité ou lame en papier filtre que sa porosité rend mouillante à l'eau). Dès lors, l'angle de contact est nul, et la différence entre les forces est proportionnelle à la réduction de la tension de surface, i.e. à la pression superficielle π (cf. CHP. 1, §1-2) :

$$\Delta F = 2(1 + e) \cdot (\gamma_0 - \gamma) = 2(1 + e) \cdot \pi \quad (2-2-3)$$

Pour mesurer la force, deux méthodes sont possibles. Dans une première méthode, la force est transformée en un déplacement par un ressort. Cette elongation provoque le déplacement du noyau de fer doux d'un solénoïde, qui se traduit par une évolution du signal délivré par le circuit électrique auquel il est relié. Dans une autre méthode, le déplacement est immédiatement compensé par une force qui régule la hauteur de la lame ; on mesure alors le signal électrique à appliquer pour maintenir la hauteur constante. La calibration du capteur est effectuée grâce à une isotherme connue grâce à la littérature, ou grâce à de petites masselottes (moins d'un gramme), qui vont simuler sur le capteur une tension superficielle donnée par la formule d'équivalence suivante :

$$mg = 2 \cdot (1 + e) \cdot \gamma_{eq} \quad (2-2-5)$$

Durant cette étude, différents types de lames et de capteurs ont été utilisés sans que nous ayons remarqué de différences notables dans les résultats obtenus. La précision de la mesure de la pression est meilleure que $0,3\text{mNm}^{-1}$. Elle est limitée essentiellement par les vibrations du support de la cuve de Langmuir.

3- LA MICROSCOPIE DE FLUORESCENCE.^[Aka92]

3-1- Principe :

La microscopie de fluorescence appliquée aux couches de Langmuir, utilise la différence de solubilité d'un marqueur fluorescent amphiphile entre les différentes phases bidimensionnelles du système. Dans les phases gaz et liquide expansé, comme les interactions entre molécules sont faibles, la présence de molécules d'impuretés n'est pas pénalisante énergétiquement. La solubilité sera donc bonne. Par contre, en phase condensée, comme les interactions entre molécules sont fortes, l'introduction de molécules étrangères provoque des contraintes dans l'organisation des molécules. La solubilité sera donc faible.

Dans les régions de coexistence de phases, ces différences de solubilité entre phases vont créer des différences de concentration de surface en molécules fluorescentes et donc des différences d'intensité de fluorescence entre les domaines qui vont permettre de les visualiser. Pour une coexistence gaz - liquide expansé, le gaz apparaîtra beaucoup plus sombre que la phase liquide, puisque la concentration de surface de la sonde est beaucoup plus faible dans le gaz, que dans le liquide (même à fraction de molécules fluorescentes constantes). Pour une coexistence gaz - liquide condensé, le gaz apparaîtra noir et la phase condensée brillante, puisque la concentration de surface est plus élevée dans la phase condensée (malgré que la fraction de sonde y soit faible). Enfin, pour une coexistence liquide expansé - liquide condensé, la phase condensée apparaîtra noire alors que la phase liquide expansé sera brillante, puisque la sonde est beaucoup moins soluble dans le liquide condensé que dans le liquide expansé.

3-2- Le marqueur fluorescent : NBD-ODA :

La sonde fluorescente est le 4-Octadécylamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazole, plus communément appelé NBD-ODA. Elle a été synthétisée au laboratoire par O. Bouloussa à partir d'octadécylamine et de la molécule fluorescente chlorure de NBD^[Bon95]. Sa formule semi-développée est donnée figure 2-3-1. On observe qu'il

possède une structure d'amphiphile, puisqu'une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe est reliée à un groupe polaire hydrophile. L'excitation du groupe fluorescent se fait à la longueur d'onde optique de 460nm, alors que l'émission se fait à 525nm. Il est mélangé dans la solution d'étalement à la molécule amphiphile dans une proportion qui varie de 0,1 à 1 mol%.

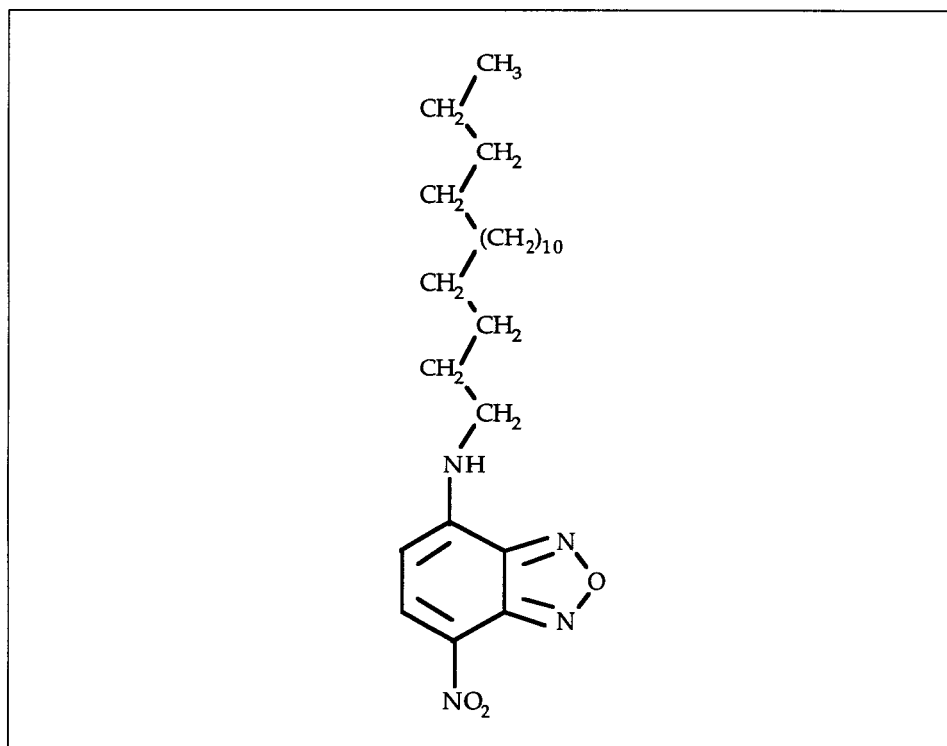


Figure 2-3-1- Molécule fluorescente 4-Octadecylamino-7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazole (*N*(BD-ODA), longueur d'onde d'excitation : 460 nm, d'émission, 525nm.

3-3- Montage expérimental :

Le montage expérimental est décrit figure 2-3-2. Il consiste en un microscope POLYVAR MET (Reichert Jung) équipé pour la fluorescence. Une lampe à vapeur de mercure produit une lumière au spectre large. Un filtre sélectionne la longueur d'onde d'excitation de 460nm. Cette lumière est ensuite dirigée via un miroir dichroïque semi-réfléchissant sur la monocouche à travers l'objectif du microscope (Leica 40X ou 20X), qui focalise le faisceau sur la monocouche. Le champ éclairé est alors de quelques mm². La lumière de fluorescence émise est récupérée par l'objectif puis filtrée par le miroir dichroïque afin d'éliminer la lumière d'excitation réfléchiée par l'eau et le fond de la cuve, et de ne conserver que la longueur d'onde d'émission (525nm). Pour diminuer au maximum cette réflexion parasite, une plaque de verre noire est posée au fond de la cuve sous l'objectif. L'image est ensuite envoyée soit à l'oculaire soit sur une camera SIT Vidicon, système nécessaire au vue de la faible intensité recueillie. Les images sont

enregistrées sur un magnétoscope VHS. La résolution spatiale de cette expérience est de $3\mu\text{m}$. La taille des images obtenues est de $600 \times 500\mu\text{m}^2$ pour l'objectif 20X au plus fort grossissement (1.25) et de $300 \times 250\mu\text{m}^2$ pour l'objectif 40X.

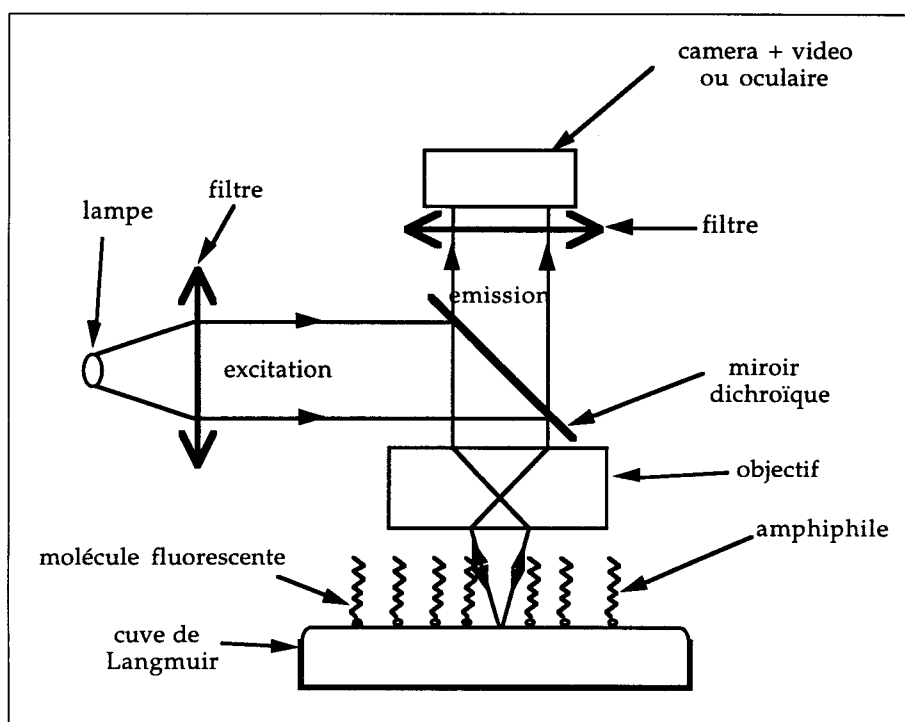


Figure 2-3-2- Schéma du montage de microscopie de fluorescence.

A partir de la cassette vidéo ainsi réalisée, les images sont transférées sur un ordinateur pour binarisation et traitement, essentiellement réduction du bruit, mesure de la statistique des tailles des domaines et de la proportion de noir par rapport au blanc. Nous avons utilisé le logiciel Image* sur ordinateur MacIntosh Quadra 840Av en y ajoutant certaines fonctions spécifiques (statistique des tailles d'îlots, rapports noir sur blanc).

4- LA DIFFRACTION DES RAYONS X EN INCIDENCE RASANTE :

4-1- Diffraction d'un rayonnement électromagnétique par un milieu bidimensionnel :

Lorsqu'un photon $h\nu$ arrive sur un atome, un photon va être émis. Si ce photon possède la même énergie $h\nu$, on parle alors de diffusion cohérente, l'onde émise a la même fréquence que l'onde incidente. Si ce photon possède une énergie $h\nu'$ différente,

* Images : logiciel du domaine public, M. Castle & J. Keller, M.H.R.I., University of Michigan, U.S.A.
e-mail : Mike.Castle@med.umich.edu.

on parle de diffusion incohérente (diffusion Compton, photo émission lorsqu'en plus un électron est émis ...). Dans les expériences de diffusion des rayons X (diffraction, réflectivité ...), l'énergie des photons incidents est de l'ordre de 8keV. Pour une telle énergie, la photo émission ne peut apparaître (énergies de 100eV)^[Aga79]. Quant à la diffusion Compton, pour de telles énergies, la probabilité est plus faible que celle de la diffusion cohérente^[Aga79]. De plus, dans le phénomène de diffraction, seuls les rayonnements cohérents interfèrent. Par conséquent, la théorie de l'électrodynamique classique, bien que décrivant uniquement la diffusion cohérente, sera suffisante pour décrire les phénomènes^[War69]. Dans un premier temps, nous allons étudier la diffusion d'un faisceau de rayons X par une particule chargée^[Lan64].

4-1-1- Diffusion d'un rayonnement électromagnétique X par une charge libre :

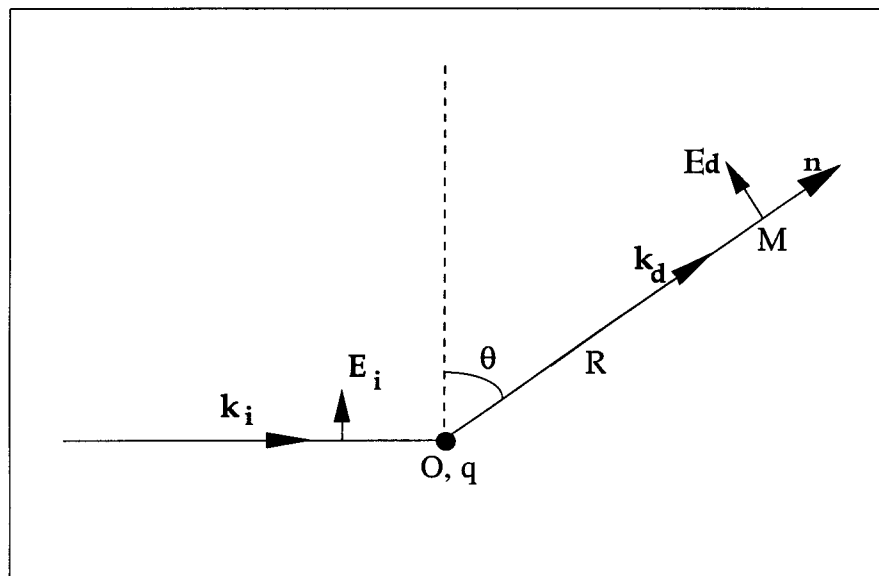


Figure 2-4-1- Diffusion d'un rayonnement X par une particule de charge q.

On envoie une onde électromagnétique plane, polarisée, de haute fréquence (cas des rayons X) sur une charge \$q\$. Sous l'action du champ électromagnétique, la particule va se déplacer. La force qui s'exerce est :

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} + \frac{q}{c}\mathbf{v} \times \mathbf{B} \quad (2-4-1-1)$$

\mathbf{E} représentant le champ électrique et \mathbf{B} le champ magnétique. Puisque la vitesse de la particule est faible devant la célérité de la lumière (cf. plus bas), le déplacement de la charge dû au champ magnétique est négligeable devant celui dû au champ électrique. L'expression de la force se réduit alors à :

$$\mathbf{F} = q\mathbf{E} \quad (2-4-1-2)$$

L'équation classique du mouvement d'une particule de masse m_q , repérée par le rayon vecteur \mathbf{r} , s'exprime alors de la manière suivante :

$$m_q \ddot{\mathbf{r}} = q\mathbf{E} \quad (2-4-1-3)$$

Cette équation est celle d'un oscillateur harmonique. Donc, la particule effectue un mouvement d'oscillation autour d'une position d'équilibre que nous allons prendre pour origine de l'espace dans la suite. Comme la fréquence est élevée* et la vitesse faible**, les oscillations sont petites. Dès lors, le champ auquel est soumis la particule peut être remplacé par celui qui règne à la position d'équilibre :

$$\mathbf{E} \approx \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2-4-1-4)$$

Le problème se ramène alors à celui d'une particule chargée, animée d'un mouvement non uniforme, et que l'on observe à grande distance. La théorie de l'émission dipolaire^[Lan64] peut être appliquée à ce problème. Elle nous apprend que toute particule subissant une accélération émet un rayonnement. L'amplitude du champ créé en un point M, à une distance R, par une particule de moment dipolaire $\mathbf{d} = q\mathbf{r}$ est donnée par :

$$\mathbf{E}_d = \frac{1}{c^2 R} (\ddot{\mathbf{d}} \times \mathbf{n}) \times \mathbf{n} \quad (2-4-1-5)$$

\mathbf{n} étant le vecteur unitaire de la direction OM sur la figure 2-4-1, et c la célérité de la lumière. D'où en combinant les relations 2-4-1-3, 2-4-1-4, et 2-4-1-5, l'expression de l'amplitude du champ électrique de l'onde diffusée E_d par la particule chargée en M (avec les notations de la figure 2-4-1) :

* Le spectre des rayons X s'étend de 0,05Å à 100Å ce qui en fréquence correspond à une plage de $3 \cdot 10^{16}$ Hz à $6 \cdot 10^{19}$ Hz

** La vitesse de la particule s'exprime alors de la manière suivante :

$$\mathbf{v} = \dot{\mathbf{r}} = \frac{q}{m_q} \frac{1}{i\omega} \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}$$

Cette équation nous dit que plus la fréquence est élevée, plus les vitesses en jeu sont faibles. Comme les rayons X sont des ondes de haute fréquence, l'approximation de vitesse faible est justifiée.

$$E_d = \frac{q^2}{m_q c^2} \frac{1}{R} E_0 \sin(\theta) \cdot e^{i(\omega t - k_d R)} \quad (2-4-1-6)$$

k_d est le vecteur d'onde dans la direction d'observation. $q^2/m_q c^2$, qui a la dimension d'une longueur, est appelée longueur de diffusion. **Cette équation (Eq. 2-4-1-6) est appelée formule de Thompson, et donne l'expression du champ diffusé par une particule chargée.**

Dans un atome, il y a deux types de particules chargées en nombre égal : les protons (+e) et les électrons (-e). La formule 4-2-1-6 nous apprend que l'intensité (proportionnelle au module au carré du champ électrique), est inversement proportionnelle au carré de la masse de la particule. D'où le rapport de l'intensité diffusée par les protons sur celle des électrons :

$$\frac{I_p}{I_e} = \left(\frac{m_e}{m_p} \right)^2 \ll 1 \quad (2-4-1-7)$$

Par conséquent, **pour un rayonnement électromagnétique, l'intensité diffusée provient essentiellement de la diffusion par les électrons.** Dans la suite nous allons déterminer l'intensité diffusée par une assemblée de charges, ce qui correspond au cas de la diffusion par un matériau quelconque.

4-1-2- Diffusion des rayons X par une densité de charges :

Puisque le rayonnement X est un rayonnement à fréquence élevée, la période des mouvements dus à l'onde électromagnétique est petite devant celle des mouvements dus aux interactions entre charges^[Lan64]. Cela revient à considérer que la densité est un ensemble de charges libres, pour lesquelles la formule de Thompson (2-4-1-6) est applicable.

Nous considérons une densité de charges $\rho(\mathbf{r})$. Le champ élémentaire de l'onde diffusée à une distance R par un élément de volume dV repéré par le rayon vecteur \mathbf{r} issu de l'origine O, est donné en écrivant la formule de Thompson (2-4-1-6) avec les notations de la figure 2-4-2 :

$$dE_d = \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}) dV}{m c^2} \frac{1}{R'} (E_0 e^{-ik_1 r}) \sin(\theta) e^{i(\omega t - k_d R')} \quad (2-4-1-8)$$

où $E_0 e^{-ik_i r}$ représente l'amplitude de l'onde incidente en $M(\mathbf{r})$. Puisque $\mathbf{R} = \mathbf{r} + \mathbf{R}'$, on obtient finalement :

$$dE_d = \left\{ \frac{e^2 d\nu}{mc^2 R} E_0 \sin(\theta) e^{i(\omega t - \mathbf{k}_d \mathbf{R})} \right\} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \mathbf{r}} \quad (2-4-1-9)$$

avec $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_d - \mathbf{k}_i$, vecteur de diffusion.

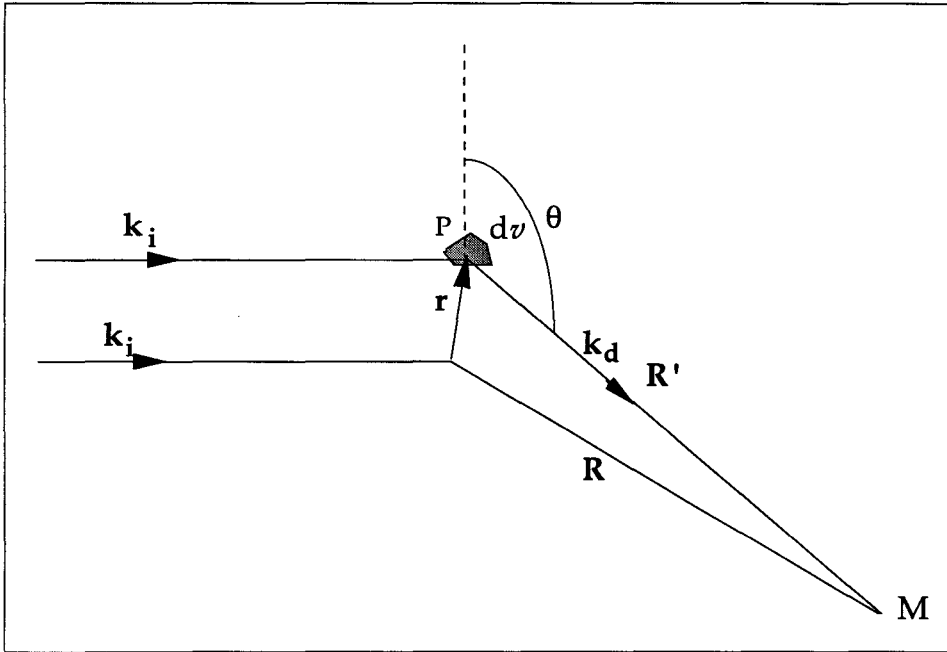


Figure 2-4-2- Diffusion d'un rayonnement X par un élément de volume $d\nu$ d'une densité de charge $\rho(\mathbf{r})$.

En intégrant sur tout le volume, on obtient :

$$E_d = \int_{\nu} dE_d = \left\{ \frac{e^2}{mc^2 R} E_0 \sin(\theta) e^{i(\omega t - \mathbf{k}_d \mathbf{R})} \right\} \int_{\nu} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \mathbf{r}} d\nu \quad (2-4-1-10)$$

On reconnaît dans le terme entre accolades de cette expression la formule de Thompson donnant le champ diffusé par un électron isolé (E_e). L'intégrale représente la transformée de Fourier $\mathbf{TF}\{\rho\}$ de la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$. Nous écrivons finalement que l'intensité diffusée est donnée par :

$$I = E_d E_d^* = |\mathbf{TF}\{\rho\}|^2 \cdot |E_e|^2 \quad (2-4-1-11)$$

En général, l'onde incidente et l'onde réfléchi ne sont pas polarisées, et il faut alors multiplier l'intensité théorique par un terme correctif afin d'obtenir l'intensité qui

sera réellement mesurée. Nous reviendrons plus loin sur les corrections à apporter à l'intensité dans le cas bidimensionnel (CHP. 2, §4-2-3-1).

Une expérience de diffusion des rayons X permet la mesure du module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique dans le matériau. Dans le cas du cristal, cette transformée de Fourier présente des caractéristiques intéressantes dues à la périodicité^[Kit76].

4-1-3- Diffraction par un cristal parfait :

En optique ondulatoire, lorsque un faisceau lumineux est divisé en plusieurs faisceaux cohérents par un réseau de trous de taille inférieure à la longueur d'onde λ et espacés d'une distance de l'ordre de λ , les faisceaux interfèrent de manière constructive pour donner une figure de diffraction. Dans le cas des rayons X, un ensemble de charges crée par diffusion un ensemble de faisceaux cohérents, qui peuvent interférer de manière constructive et donner une figure de diffraction, à condition que les distances caractéristiques entre charges soient de l'ordre des longueurs d'onde X (de l'ordre de l'Angström). Dans la suite, nous allons calculer, par étapes, la diffusion des rayons X par un milieu quelconque puis par un milieu bidimensionnel.

4-1-3-1- Facteur de structure et somme de réseau :

L'état cristallin se caractérise par une répétition périodique dans l'espace d'un motif d'atomes (et donc de charges) plus ou moins compliqué selon les cas. A trois dimensions, cette périodicité peut être décrite par trois vecteurs de base $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, définissant l'ensemble des translations, qui permettent de reconstruire le cristal en les appliquant au motif.

Nous avons établi (CHP. 2, § 4-1-2) que l'interaction de l'onde électromagnétique avec une assemblée de charges quelconque se traduit par une onde diffusée proportionnelle à la transformée de Fourier de la densité de charges. Celle-ci possède évidemment la même périodicité que le cristal. Si le motif contenu dans la maille à l'origine possède une densité électronique ρ_0 , la densité électronique totale du cristal s'écrit, en chaque point, comme la somme des contributions des différents motifs du réseau en tenant compte de la translation :

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \quad (2-4-1-12)$$

avec \mathbf{R}_j le vecteur décrivant la position de la maille j . La transformée de Fourier de cette densité de charge est :

$$\begin{aligned} \mathbf{TF}\{\rho\} &= \int (\sum_j \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} \\ &= \sum_j \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \int \rho_0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) \exp(i\mathbf{Q}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)) d^3\mathbf{r} \end{aligned} \quad (2-4-1-13)$$

L'intégrale est indépendante de la maille considérée et peut être sortie de la somme discrète. Ce qui donne finalement pour la transformée de Fourier, l'expression suivante :

$$\mathbf{TF}\{\rho\} = \mathbf{F}(\mathbf{Q})\mathbf{S}(\mathbf{Q}) \quad (2-4-1-14)$$

$\mathbf{F}(\mathbf{Q}) = \int \rho_0(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{r}) d^3\mathbf{r}$ est le facteur de structure, décrivant uniquement le motif contenu dans une maille et $\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \sum_{j=0}^{\infty} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j)$ la somme de réseau.

Physiquement, le facteur de structure contient la «chimie» du système, i.e. il est fonction de la composition atomique et de la topologie, alors que la somme de réseau ne décrit que l'organisation géométrique du cristal.

4-1-3-2- Cas du cristal infini :

Dans un premier temps, nous allons considérer le cas du cristal infini. Cela revient à sommer jusqu'à l'infini les équations et en particulier la somme de réseau :

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \sum_{j=0}^{\infty} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_j) \quad (2-4-1-15)$$

Soit \mathbf{R}_0 une translation du réseau quelconque. La somme de réseau, puisqu'elle se fait jusqu'à l'infini, lorsque nous lui appliquons le changement de variable $\mathbf{R}_j = \mathbf{R}_m - \mathbf{R}_0$ et en sommant maintenant sur m , devient :

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_0) \sum_{m=0}^{\infty} \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_m) = \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_0) \mathbf{S}(\mathbf{Q}) \quad (2-4-1-16)$$

Et finalement :

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q})(1 - \exp(i\mathbf{Q}\mathbf{R}_0)) = 0 \quad (2-4-1-17)$$

Pour avoir une somme de réseau $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$ non nulle, i.e. une intensité non nulle, et donc une tache de diffraction, l'exponentielle doit être égale à 1 dans l'équation 5-4-1-17, d'où pour le vecteur de diffusion \mathbf{Q} la condition suivante :

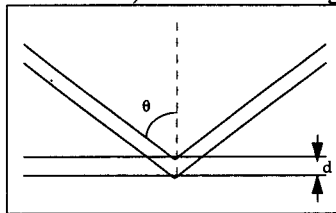
$$\mathbf{Q}\mathbf{R}_0 = 2\pi n \text{ avec } n \text{ entier} \quad (2-4-1-18)$$

Par conséquent, l'intensité de l'onde diffractée est non nulle pour un ensemble discret de vecteurs de diffusion \mathbf{Q} décrit par la condition 2-4-1-18. Cette condition constitue la loi de Bragg dans l'espace des vecteurs de diffusion, dit espace réciproque*. Les différents «points» où l'intensité est non nulle, sont en général appelés pics de diffraction, pics de Bragg ou réflexions. Les vecteurs \mathbf{Q} vérifiant la condition 2-4-1-18 définissent un réseau réciproque du réseau cristallin dont les vecteurs de base à trois dimensions, \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* , sont définis à partir de la même condition appliquée aux vecteurs de base du réseau direct :

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* \mathbf{a}_1 &= 2\pi \\ \mathbf{a}_2^* \mathbf{a}_2 &= 2\pi \\ \mathbf{a}_3^* \mathbf{a}_3 &= 2\pi \end{aligned} \quad (2-4-1-19)$$

A trois dimensions, un ensemble de vecteurs \mathbf{a}_1^* , \mathbf{a}_2^* , \mathbf{a}_3^* réalisant la condition précédente s'exprime de la manière suivante :

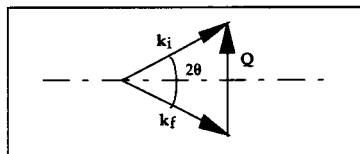
* La véritable formulation de la loi de Bragg peut être retrouvée de la manière suivante : on considère une série de plans (réticulaires dans le cas d'un cristal) comme dans la figure suivante :



On a une interférence entre ondes réfléchies lorsque la différence de marche entre deux rayons consécutifs $2d \sin(\theta)$ est égale à un nombre entier de fois la longueur d'onde λ . D'où la formule de Bragg dans sa forme originale :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda$$

On peut retrouver l'une des expressions à partir de l'autre en écrivant d'après la figure suivante



$$Q = 2 \cdot \frac{2\pi}{\lambda} \cdot \sin \frac{2\theta}{2} \text{ et } d = \frac{Q}{a}$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{a}_1^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\
\mathbf{a}_2^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \\
\mathbf{a}_3^* &= 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}
\end{aligned}
\tag{2-4-1-20}$$

Les vecteurs du réseau direct et du réseau réciproque peuvent alors être décomposés sur les deux bases :

$$\begin{aligned}
\mathbf{R} &= n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \text{ avec } n_1, n_2, n_3 \text{ entier} \\
\mathbf{Q}_{hkl} &= h \mathbf{a}_1^* + k \mathbf{a}_2^* + l \mathbf{a}_3^* \text{ avec } h, k, l \text{ entier}
\end{aligned}
\tag{2-4-1-21}$$

Les trois entiers h, k, l sont caractéristiques d'un pic de diffraction et sont appelés indices de Miller.

4-1-3-3- Cas du cristal de taille finie :

Considérons un cristal d'extension finie, dont le motif est répété respectivement N_1, N_2, N_3 fois dans les trois directions de l'espace $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$. La somme de réseau s'exprime alors :

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{in_1 \mathbf{Q} \mathbf{a}_1} \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{in_2 \mathbf{Q} \mathbf{a}_2} \sum_{n_3=0}^{N_3-1} e^{in_3 \mathbf{Q} \mathbf{a}_3}
\tag{2-4-1-22}$$

Ce qui donne pour l'intensité diffractée l'expression suivante :

$$I(\mathbf{Q}) = I_0 |E_e|^2 |\mathbf{F}(\mathbf{Q})|^2 \prod_{j=1}^3 \left| \frac{\sin\left(\frac{N_j \mathbf{Q} \mathbf{a}_j}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\mathbf{Q} \mathbf{a}_j}{2}\right)} \right|^2
\tag{2-4-1-23}$$

L'intensité diffractée est proportionnelle à des fonctions d'interférence, une pour chaque direction. Comme le montre la figure 2-4-3, l'intensité diffractée présente des maxima pour certaines valeurs bien définies du vecteur de diffusion \mathbf{Q} telles que :

$$\left. \begin{aligned} Q\mathbf{a}_1 &= 2\pi h \\ Q\mathbf{a}_2 &= 2\pi k \\ Q\mathbf{a}_3 &= 2\pi l \end{aligned} \right\} \text{avec } h, k, l \text{ entiers} \quad (2-4-1-24)$$

On retrouve la condition 2-4-1-18 et donc la notion de réseau réciproque définie précédemment. La seule différence consiste en un élargissement du pic : **aux noeuds du réseau réciproque, la forme de l'intensité diffractée n'est plus un pic de Dirac mais une fonction d'interférence avec une largeur non nulle.** Puisque N est très grand, la largeur de ces pics est très faible. Signalons au passage que si on fait tendre N vers l'infini, on retrouve le pic de Dirac du paragraphe précédent.

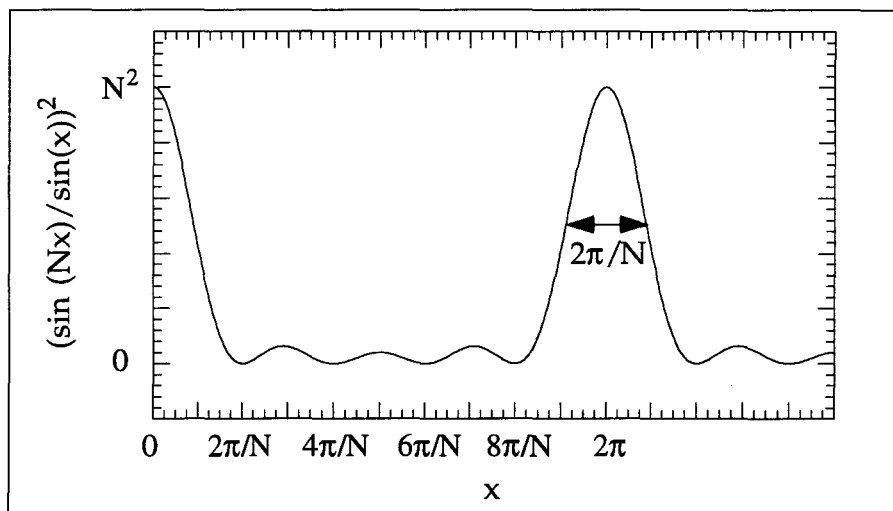


Figure 2-4-3- Fonction d'interférence pour $N=5$.

4-1-3-4- Cas du cristal bidimensionnel de taille finie :

Le raisonnement du paragraphe précédent peut être réécrit à deux dimensions. Si \mathbf{a}_1 et \mathbf{a}_2 , sont les vecteurs de base du réseau bidimensionnel plan et \mathbf{z} un vecteur unitaire normal au plan (cf. fig. 2-4-4-A), les vecteurs de translation du réseau direct s'expriment :

$$\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 \text{ avec } n_1, n_2 \text{ entier} \quad (2-4-1-25)$$

En injectant cette expression de \mathbf{R} dans l'expression de $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$, on obtient :

$$\mathbf{S}(\mathbf{Q}) = \sum_{n_1, n_2} \exp(i\mathbf{Q}(n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2)) = \sum_{n_1, n_2} \exp(2i\pi(Q_1n_1 + Q_2n_2)) \quad (2-4-1-26)$$

De cette équation on tire deux renseignements :

- La somme de réseau $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$ ne dépend pas de Q_z , la composante hors du plan du vecteur de diffusion.

- Les vecteurs d'onde \mathbf{Q} donnant des pics de diffraction sont tels que :

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{Q}\mathbf{a}_1 &= 2\pi h \\ \mathbf{Q}\mathbf{a}_2 &= 2\pi k \end{aligned} \right\} \text{avec } h, k \text{ entier} \quad (2-4-1-27)$$

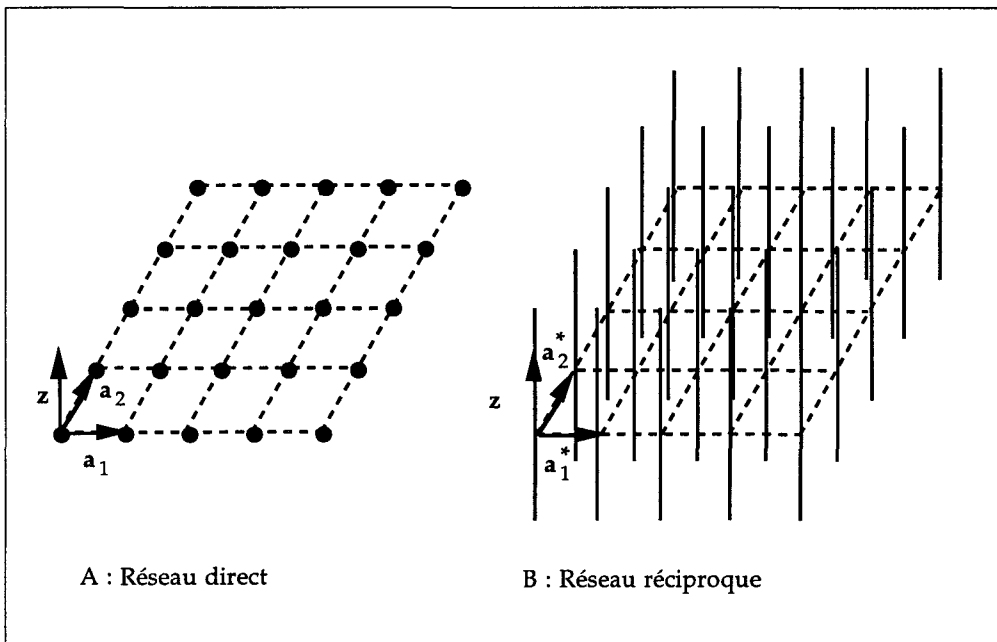


Figure 2-4-4- Représentation schématique d'un cristal bidimensionnel plan (A) et de son réseau réciproque de tiges de Bragg (B).

Donc, l'intensité diffractée est non nulle pour un ensemble de vecteurs de diffusion dans le plan, qui donnent naissance à un réseau réciproque défini par la condition de Bragg. Aux noeuds de ce réseau, et hors du plan de la couche, c'est à dire pour $Q_z \neq 0$, l'intensité est non nulle le long d'une tige orthogonale au plan.

Finalement, à deux dimensions, le réseau réciproque est un réseau de tiges de Bragg (indépendance en Q_z) réparties sur un réseau réciproque contenu dans le plan du cristal (cf. figure 2-4-4-B).

4-1-3-5- Retour sur le facteur de structure :

Pour le moment, la discussion n'a porté que sur la somme de réseau $\mathbf{S}(\mathbf{Q})$ or l'intensité diffractée est aussi fonction du facteur de structure $\mathbf{F}(\mathbf{Q})$. Il en résulte une modulation supplémentaire de l'intensité des pics, qui décrit la structure interne du motif

choisi pour décrire le réseau ; par exemple, il peut conduire à l'extinction (annulation de l'intensité) de certains pics.

En conclusion, l'expérience de diffraction des rayons X sur un cristal, qu'il soit bidimensionnel ou non, permet de déterminer le réseau réciproque du réseau cristallin (direct) permettant ainsi une détermination de la structure.

4-1-4- Diffraction dans les phases condensées réelles :

4-1-4-1- Ordre à courte portée et fonction de corrélation :

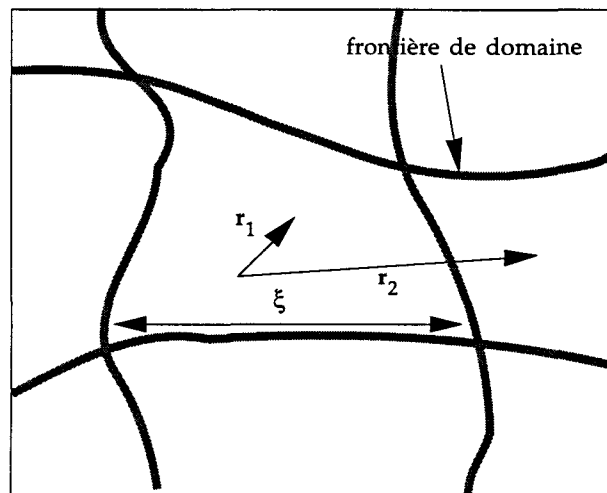
A température nulle, le solide cristallin parfait existe. Dès que la température est différente de zéro, l'agitation thermique crée des défauts dans la structure qui réduisent l'ordre. A trois dimensions, cette agitation thermique n'empêche pas un cristal de taille infini d'exister. Par contre, en dimension deux, théoriquement un ordre cristallin de portée infini est impossible*. **La portée de l'ordre est définie comme la distance sur laquelle on peut prédire l'organisation à partir des translations du réseau.** Par exemple dans le cas d'un ordre de position, cela correspond à la distance sur laquelle, l'application des translations du réseau permet de prédire la position des atomes.

Pour quantifier l'extension d'un ordre, la méthode la plus classique consiste à le décrire par la fonction d'auto corrélation $C(r)$ de la densité. La figure 2-4-5 visualise la signification physique de cette fonction. Le cristal est décrit comme un assemblage de domaines de taille caractéristique ξ , la longueur de corrélation. A l'intérieur d'un domaine, la fonction de corrélation entre charges est asymptotiquement égale à 1 alors qu'entre une charge de ce domaine et une charge extérieure la corrélation est nulle.

La forme exacte de cette fonction de corrélation est un problème complexe à traiter. Pour traiter le problème de façon analytique, deux formes sont généralement admises. Le choix entre les deux dépend du type d'analyse menée.

* Peierls et Landau^[Pei35] ont déterminé le comportement asymptotique de la moyenne de l'amplitude au carré des fluctuations thermiques des positions des atomes dans le cas d'un ordre bidimensionnel à longue portée. Celle-ci diverge logarithmiquement avec la taille du cristal, conduisant à la déstabilisation du cristal.

Si l'on est uniquement intéressé par la position du ou des pics de diffraction mesurés, une forme de pic décrivant bien le sommet de celui-ci est suffisante. Nous avons vu qu'un pic de diffraction a la forme d'un sinus cardinal au sommet assez arrondi pour un cristal de taille finie. Par conséquent, une forme gaussienne du pic et donc une fonction de corrélation gaussienne sera satisfaisante. Par contre, si on s'intéresse à la portée de l'ordre, et donc à la forme des pics de diffraction, il faut utiliser une fonction de corrélation qui présente une signification physique plus nette que la gaussienne. Une fonction de corrélation à décroissance exponentielle $\exp(-r/\xi)$, avec ξ la longueur de corrélation, est prise en général. Cette dernière forme possède une justification physique exacte pour l'ordre de position dans le cas particulier des phases hexatiques^[Kos73].



$$C(r_1) \sim 1 \text{ si } r_1 \ll \xi$$

$$C(r_2) \sim 0 \text{ si } r_2 \gg \xi$$

Figure 2-4-5- Illustration de la fonction de corrélation C^[d'après Rob92].

4-1-4-2- Influence de la portée de l'ordre sur le profil des pics de diffraction :

Pour traiter le problème de la diffraction par une phase condensée présentant un ordre de position à portée finie, il faut reprendre le raisonnement au niveau de l'équation 2-4-1-11 et refaire le calcul de la transformée de Fourier de la densité de charges. Celle-ci peut-être écrite de la manière suivante :

$$\rho(\mathbf{r}) = \rho_p(\mathbf{r}) \cdot C(\mathbf{r}) \quad (2-4-1-28)$$

avec $\rho_p(\mathbf{r})$ la densité électronique du cristal de portée infinie. Il faut prendre garde au fait que cette formule est une approximation de la réalité qui n'est valide que sur un

domaine fini de l'espace réel*. Dans notre expérience, nous explorons un domaine fini de l'espace réciproque. Par conséquent, la validité limitée à des distances inférieures à la longueur de corrélation de cette dernière formule n'est donc pas gênante. L'intensité est alors proportionnelle à :

$$|\mathbf{TF}(\rho_p(\mathbf{r}) \cdot C(\mathbf{r}))|^2 = |\mathbf{TF}(\rho_p(\mathbf{r}))|^2 \otimes |\mathbf{TF}(C(\mathbf{r}))|^2 \quad (2-4-1-29)$$

La première transformée de Fourier est égale au facteur de structure multiplié par la somme de réseau. Comme nous l'avons montré au paragraphe 4-1-3-1, cette somme de réseau est le produit de fonctions d'interférence très fines. Leur transformée de Fourier est donc pratiquement constante. De plus, le facteur de structure est lui aussi pratiquement constant par rapport aux coordonnées dans le plan du vecteur d'onde (cf. §4-1-7) et ceci pour un pic de Bragg donné. Compte tenu de ces deux remarques, pour un pic (h k) donné (i.e. $Q \approx Q_{hk}$), l'intensité est :

$$I_{hk}(Q) \approx |\mathbf{F}_{hk}(Q)|^2 \cdot |\mathbf{TF}(C(\mathbf{r}))(Q)|^2 \text{ avec } \mathbf{F}_{hk}(Q) = \mathbf{TF}(\rho_p(\mathbf{r})) \quad (2-4-1-30)$$

Cette approximation sous-entend que **la fonction d'auto corrélation de la densité de charges impose entièrement la forme des pics dont les positions sont déterminées par la transformée de Fourier de la densité électronique du cristal parfait.**

Pour une fonction de corrélation gaussienne^[Kja89, Ken91, Ken94], la transformée de Fourier est aussi une gaussienne. La forme du pic est alors décrite par la formule suivante :

$$I(Q) \approx \exp\left(-\frac{(Q - Q_{hk})^2 \cdot \xi_g^2}{16 \ln 2}\right) \quad (2-4-1-31)$$

La longueur de corrélation pour gaussienne est donc reliée à la largeur du pic à mi hauteur ΔQ du pic (FWHM en anglais pour Full Width at Half Maximum) par :

$$\xi_g = \frac{0.88 \cdot 2\pi}{\Delta Q} \quad (2-4-1-32)$$

* En effet, dans cette formule, si r tend vers l'infini, la densité tend vers zéro, ce qui n'est pas possible.

Pour une fonction de corrélation à décroissance exponentielle[Ken91, Ken94], la transformation de Fourier conduit à un pic au profil lorentzien :

$$I(Q) \approx \frac{1}{1 + \xi_1^2 (Q - Q_{hk})^2} \quad (2-4-1-33)$$

De la même manière la longueur de corrélation pour la lorentzienne est reliée à la largeur totale à mi-hauteur par :

$$\xi_1 = \frac{2}{\Delta Q} \quad (2-4-1-34)$$

4-1-5- Diffraction par une poudre :

Pour les couches de Langmuir, il est impossible d'obtenir un monocristal de taille supérieure à quelques microns. C'est pourquoi, la plupart des études de diffraction sont menées sur des poudres.

Une poudre est constituée d'un grand nombre de cristallites orientés aléatoirement les uns par rapport aux autres. Dans l'espace réciproque, chaque cristallite est à l'origine d'un réseau réciproque aléatoirement orienté dans le plan. L'ensemble des tiges de Bragg forme alors des anneaux de diffraction de rayon égal au module du vecteur d'onde dans le plan d'une tige du réseau réciproque du monocristal. **Par conséquent, dans un diagramme de diffraction de poudre, pour qu'un vecteur d'onde Q donne une tache de diffraction, il suffit que sa norme soit égale à la norme d'un vecteur du réseau réciproque du monocristal.** Le sens et la direction de ce vecteur sont maintenant indifférents. Ceci peut constituer un avantage pour l'expérience elle même, le problème de l'orientation du cristal pour réaliser la condition de Bragg est toujours résolu sauf dans certains cas particuliers (textures anisotropes).

4-1-6- Influence de la résolution expérimentale sur la validité des approximations :

La validité des approximations faites dans les calculs dépend fortement de la résolution expérimentale. L'approximation qui conduit à l'équation 2-4-1-28 et à ses corollaires, n'est plus valable à très haute résolution où la zone de l'espace réciproque, et donc de l'espace réel, est plus importante.

La forme du pic déterminée est théorique. Elle doit être convoluée avec la fonction de résolution expérimentale. Lorsque la largeur du pic théorique est inférieure à la résolution en Q de l'expérience, la forme du pic mesuré et donc sa largeur est principalement déterminée par la fonction de résolution de l'appareil de mesure ; on parle alors de pic «résolution limitée». Dans le cas contraire, on peut considérer que la largeur mesurée provient essentiellement des caractéristiques de l'échantillon. De plus, la plupart du temps, on se contente de comparer les largeurs entre elles pour différents échantillons, les mesures étant effectuées sur un même instrument où la résolution est évidemment constante et pour une gamme de vecteurs de diffusion identique. Dans ce cas, il est bien évident que toute évolution de la largeur du pic peut raisonnablement être attribuée à des modifications dans la qualité de l'ordre dans l'échantillon. Nous reviendrons plus loin sur les montages expérimentaux utilisés dans cette thèse, mais il faut souligner qu'ils sont tous à résolution moyenne. Actuellement, seul le synchrotron de l'European Synchrotron Radiation Facilities (E.S.R.F.) à Grenoble, France, permet d'atteindre de bonnes résolutions en permettant par son flux important l'utilisation de nouvelles méthodes pour collimater le faisceau incident et l'onde diffractée, ce qui permet de réduire les incertitudes sur les vecteurs d'onde.

4-1-7- Cas des couches de Langmuir :

Dans les couches de Langmuir, deux effets viennent simplifier les expressions théoriques de l'intensité diffractée. Dans un premier temps, les cristallites sont tous dans le même plan. L'étude des spectres de diffraction est simplifiée puisque que l'on a pas besoin de tenir compte des différentes orientations des substrats qui portent le système 2D, contrairement au cas de systèmes où les cristallites sont portés par des surfaces qui ne sont pas toutes parallèles entre elles (e.g. gaz absorbé sur graphite).

Dans un deuxième temps, selon certains auteurs, les phases hexatiques peuvent être identifiées aux mésophases, qui sont rencontrées dans les états condensés des couches de Langmuir^[Kag93]. Par conséquent, la forme des pics devrait être lorentzienne.

4-1-8- Facteur de structure moléculaire :

On prend en général la molécule amphiphile pour motif de la cellule unitaire. Une approximation généralement adoptée, revient à la décrire par un cylindre de densité électronique constante. En effet, dans la direction radiale, il n'y a pas de gradient de densité dans une chaîne hydrocarbonée*. Par ailleurs, dans la direction axiale, la

* Ce n'est pas le cas par exemple pour une chaîne perfluorée.

différence de densité électronique entre tête polaire et chaîne aliphatique est faible*. On travaille en coordonnées cylindriques dans le repère naturel de la molécule. La densité électronique de la molécule est alors la suivante :

$$\rho_0(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & \text{si } r > R = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \\ \frac{Z}{S \cdot h} & \text{si } r < R = \sqrt{\frac{S}{\pi}} \end{cases} \quad (2-4-1-35)$$

Z est le nombre d'électrons dans la molécule, S la section transverse de celle-ci, et h sa hauteur. Le facteur de structure associé est :

$$\mathbf{F}(\mathbf{Q}) = \int_0^h dz \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R \left(\frac{Z}{S \cdot h} \right) \cdot e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} (2r dr) \quad (2-4-1-36)$$

En décomposant le vecteur d'onde \mathbf{Q} sur la base cylindrique, on obtient :

$$\mathbf{F}(\mathbf{Q}) = \left(\frac{2Z}{S \cdot h} \right) \int_0^h e^{iQ_z z} dz \cdot \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^R e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r} \cos(\varphi_Q - \varphi)} r dr \quad (2-4-1-37)$$

La première intégrale est la transformée de Fourier d'une fonction échelon, i.e. un sinus cardinal, tandis que la seconde est une fonction de Bessel cylindrique. On peut simplifier l'expression du facteur de structure en écrivant :

$$|\mathbf{F}(\mathbf{Q})|^2 = \left(\frac{2Z}{S \cdot h} \right)^2 \left| \frac{\sin(Q_z h/2)}{Q_z h/2} \right|^2 \cdot |\mathbf{J}_1(QR)|^2 \quad (2-4-1-38)$$

Pour un pic donné, la fonction de Bessel varie peu, et ne perturbe pratiquement pas la forme dans le plan de la tache de diffraction. Par contre, le sinus cardinal donne la forme de la tige de diffraction hors du plan.

Dans le cas où les molécules sont collectivement penchées d'un angle t par rapport à la verticale, le plan transverse de la molécule n'est pas contenu dans le plan de la monocouche. Pour connaître le facteur de structure dans les coordonnées de l'expérience, il faut faire le changement de variable suivant [Ken91, Ken94] :

* On peut bien sûr trouver des exemples de molécules pour lesquelles ceci n'est pas vrai.

$$\begin{cases} Q'_x = \cos(t) \cdot Q_x + \sin(t) \cdot Q_z \\ Q'_y = Q_y \\ Q'_z = -\sin(t) \cdot Q_x + \cos(t) \cdot Q_z \end{cases} \quad (2-4-1-39)$$

Le facteur de structure est alors proportionnel à :

$$|\mathbf{F}_{hk}(Q)| \propto \left| \frac{\sin((- \sin(t) \cdot Q_x + \cos(t) \cdot Q_z) \cdot h/2)}{(- \sin(t) \cdot Q_x + \cos(t) \cdot Q_z) \cdot h/2} \right|^2 \quad (2-4-1-40)$$

Cette fonction est maximale quand son argument est nul. Pour une valeur donnée de la composante dans le plan du vecteur d'onde, la valeur de Q_z pour laquelle le facteur de structure, et donc l'intensité, est maximal, est donnée par :

$$Q_z = Q_x \cdot \tan(t) \quad (2-4-1-41)$$

En conclusion, lorsque les molécules sont toutes verticales, le maximum de l'intensité diffractée se trouve dans le plan. Dès que les chaînes s'inclinent collectivement par rapport à la verticale, le maximum d'intensité sort du plan de l'interface. Pour un pic donné, déterminer la position du maximum d'intensité hors du plan, donne un moyen efficace de montrer si les molécules sont inclinées.

4-1-9- Expression théorique de l'intensité diffusée :

Compte tenu des calculs qui précèdent, l'intensité théorique diffractée par le système bidimensionnel que constitue les couches de Langmuir s'écrit :

$$I_{hk}(Q) = K \cdot N^2 \cdot I_0 \cdot |\mathbf{J}_1(Q)|^2 \cdot \left| \frac{\sin W}{W} \right|^2 \cdot |\mathbf{S}(Q)|^2 \cdot \mathbf{D} \quad (2-4-1-42)$$

On trouve dans cette expression :

- K : un facteur d'échelle,
- N^2 : le facteur résultant de la somme de réseau, proportionnel au carré du nombre de centres diffusants
- I_0 : l'intensité incidente,

- le facteur de structure composé d'une fonction de Bessel et du sinus cardinal, fonction de $W = -\sin(t) \cdot Q_x + \cos(t) \cdot Q_z$, t étant l'inclinaison par rapport à la verticale des molécules,
- $S(Q)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'auto-corrélation, qui détermine principalement la forme du pic,
- D , le facteur de Debye Waller tient compte des fluctuations des positions des atomes dans le matériau. Son calcul à deux dimensions est compliqué et demande une analyse très fine de l'organisation du cristal. Cependant, comme la gamme de vecteurs d'onde explorée dans cette étude et le nombre de pics obtenus sont faibles, les variations dues à ce terme seront négligées en première approximation, puisqu'elles sont faibles*.

4-2- Diffraction X en incidence rasante sur les couches de Langmuir :

4-2-1- Géométrie de l'expérience, méthode de l'onde évanescente :

Lorsqu'un faisceau de rayons X est dirigé sur un échantillon bidimensionnel porté par un substrat (solide ou liquide), deux signaux diffusés sont recueillis : l'un provient de la diffusion par le substrat, l'autre provient de la diffusion par l'échantillon bidimensionnel. Pour minimiser le signal du substrat et exalter celui de surface, nous allons utiliser le principe de la réflexion totale qui permet de créer une onde évanescente suivant la direction z normale à l'interface et qui se propage dans le plan. Dans une telle géométrie, l'onde est diffusée par la structure en surface sans être diffusée par le substrat puisqu'elle y pénètre peu. On pourra consulter la revue de I.K. Robinson et D.J. Tweet^[Rob92] concernant la diffraction de surface pour plus de renseignements.

4-2-1-1- Réflexion et transmission d'une onde à une interface entre deux milieux non métalliques :^[Fey64]

La figure 2-4-6 représente une onde plane progressive de vecteur d'onde \mathbf{k}_i incidente sur une interface séparant deux milieux diélectriques d'indice n_1 et n_2 . Elle est réfléchiée en une onde de vecteur d'onde \mathbf{k}_r et transmise (réfractée) en une onde \mathbf{k}_t . L'équation de Maxwell-Gauss nous apprend que pour ce type d'interface non métallique, la composante dans le plan du champ électrique total est conservée au passage à travers l'interface. En tout point de l'interface, repéré par \mathbf{r} le rayon vecteur, on peut donc écrire :

* Dans des monocouches d'acides gras fluorés, où trois pics de diffraction ont été mesurés, le facteur de Debye Waller varie d'un facteur 1.2 entre l'intensité mesurée à $1,9 \text{ \AA}^{-1}$ et celle mesurée à $1,4 \text{ \AA}^{-1}$ [Gol94].

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_{i//} \exp\{i(\omega_i t - \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r})\} + \mathbf{E}_{r//} \exp\{i(\omega_r t - \mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r})\} \\ = \mathbf{E}_{t//} \exp\{i(\omega_t t - \mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r})\} \end{aligned} \quad (2-4-2-1)$$

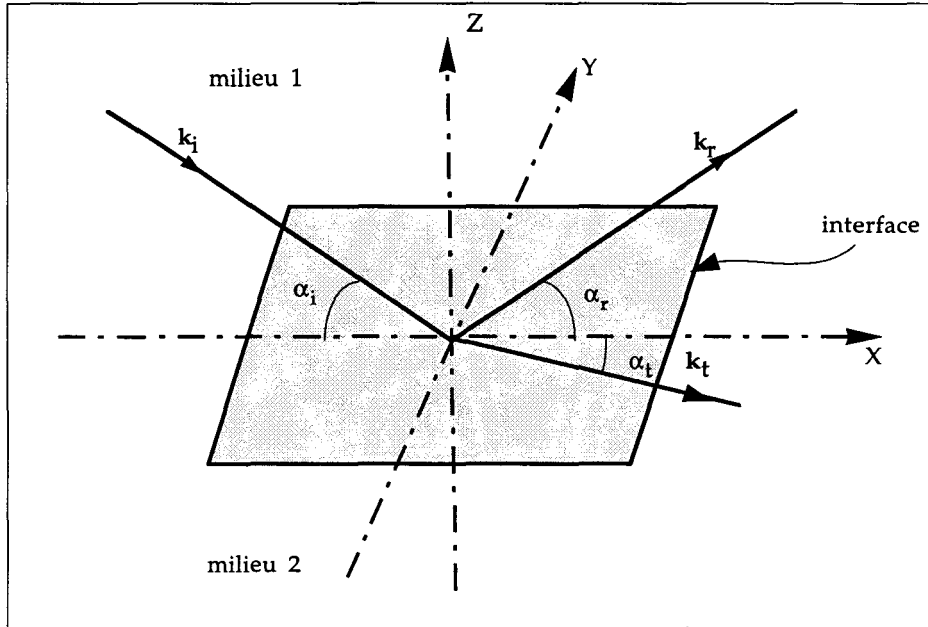


Figure 2-4-6- Réflexion et réfraction d'une onde plane à une interface entre deux milieux.

Pour que cette condition soit vérifiée tout instant, il faut que les trois pulsations soient égales à la pulsation incidente ω :

$$\omega_i = \omega_r = \omega_t = \omega \quad (2-4-2-2)$$

2-4-2-1 peut alors être réécrite :

$$\mathbf{E}_{i//} \exp\{-i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}\} + \mathbf{E}_{r//} \exp\{-i\mathbf{k}_r \cdot \mathbf{r}\} = \mathbf{E}_{t//} \exp\{-i\mathbf{k}_t \cdot \mathbf{r}\} \quad (2-4-2-3)$$

De la même manière, pour que cette relation soit vérifiée en tout point de l'interface, il faut que les trois composantes dans le plan des trois vecteurs d'onde soient égales :

$$\mathbf{k}_{i//} = \mathbf{k}_{r//} = \mathbf{k}_{t//} \quad (2-4-2-4)$$

Par définition, $k^2 = \frac{n^2 \omega^2}{c^2}$, nous pouvons donc réécrire l'équation 2-4-2-2 sous la forme :

$$\frac{k_i^2}{n_1^2} = \frac{k_r^2}{n_1^2} = \frac{k_t^2}{n_2^2} \quad (2-4-2-5)$$

Les deux premiers membres des équations 2-4-2-4 et 2-4-2-5 nous donnent la première loi de Snell-Descartes de la réflexion (réflexion dans le plan d'incidence, égalité des angles d'incidence et de réflexion). Les premier et dernier termes des équations 2-4-2-4 et 2-4-2-5 nous donnent les équations de la réfraction :

$$k_{i//}^2 = k_{t//}^2 \quad (2-4-2-6)$$

$$\frac{k_i^2}{n_1^2} = \frac{k_t^2}{n_2^2} \quad (2-4-2-7)$$

Comme $k^2 = k_{i//}^2 + k_z^2$, en combinant les équations 2-4-2-6 et 2-4-2-7, on arrive finalement à :

$$k_z^2 = k_i^2 \left\{ \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2 - \cos^2 \alpha_i \right\} \quad (2-4-2-8)$$

où α_i est l'angle d'incidence. Lorsque, la composante du vecteur d'onde normale au plan $k_{i//}$ est réelle (Eq. 2-4-2-8), l'équation 2-4-2-4 nous donne d'une part la composante dans le plan et d'autre part la seconde loi de Snell-Descartes par projection des vecteurs d'onde sur l'interface. Elle permet de déterminer l'angle α_t à partir de la formule suivante :

$$n_1 \cos \alpha_i = n_2 \cos \alpha_t \quad (2-4-2-9)$$

où α_t est l'angle de transmission. Cette formule est appelée seconde loi de Snell-Descartes. Lorsque la composante du vecteur d'onde normale au plan est imaginaire, on est en réflexion totale. Ce cas va faire l'objet du paragraphe suivant.

4-2-1-2- Cas de la réflexion totale, onde évanescente :^[Fey64]

Quand $n_2 < n_1$, la seconde Loi de Snell-Descartes (Eq. 2-4-2-9) nous montre que l'angle de réfraction α_t devient nul pour une valeur de l'angle d'incidence α_i appelé angle d'incidence critique α_c donné par :

$$\cos \alpha_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (2-4-2-10)$$

Pour $\alpha_i < \alpha_c$, bien qu'il y ait réflexion totale, une onde transmise subsiste. En effet, pour être réfléchié totalement, l'onde doit au moins pénétrer dans une faible région voisine de l'interface afin d'interagir avec le milieu qui va la réfléchir. Dans la suite, nous allons déterminer la structure de cette onde.

En réflexion totale, les lois de Snell-Descartes de la réfraction, ne s'appliquent plus. Il faut donc revenir plus en amont du raisonnement du paragraphe précédent (4-2-1-1) et reprendre les équations 2-4-2-4 et 2-4-2-8. La première nous donne la valeur de la composante dans le plan du vecteur d'onde de l'onde transmise. Cette valeur est réelle et nous indique qu'une onde transmise se propage bien. Par contre le carré de la composante normale au plan est négatif. Ceci impose la forme suivante pour la composante normale :

$$k_{tz} = ik_i \sqrt{\cos^2 \alpha_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} \quad (2-4-2-11)$$

Finalement, la forme finale pour l'onde transmise est :

$$\mathbf{E}_t = \mathbf{E}_{t_0} \exp\left\{\left[k_i \sqrt{\cos^2 \alpha_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}\right]z\right\} \exp\{i(\omega t - \mathbf{k}_{i//} \cdot \mathbf{r})\} \quad (2-4-2-12)$$

C'est une onde évanescente qui se propage dans le plan de l'interface et dont l'amplitude décroît exponentiellement avec z lorsque l'on s'enfonce dans le milieu 2*. Son intensité est donnée par :

$$I \propto \mathbf{E}^* \cdot \mathbf{E} = I_{t_0} \exp\left(z \cdot \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\cos^2 \alpha_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}\right) \quad (2-4-2-13)$$

La longueur de pénétration pour l'intensité s'écrit :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{4\pi} \frac{1}{\sqrt{\cos^2 \alpha_i - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (2-4-2-14)$$

* z est négatif dans le milieu 2

4-2-1-3- Cas des rayons X sur l'interface eau-air :

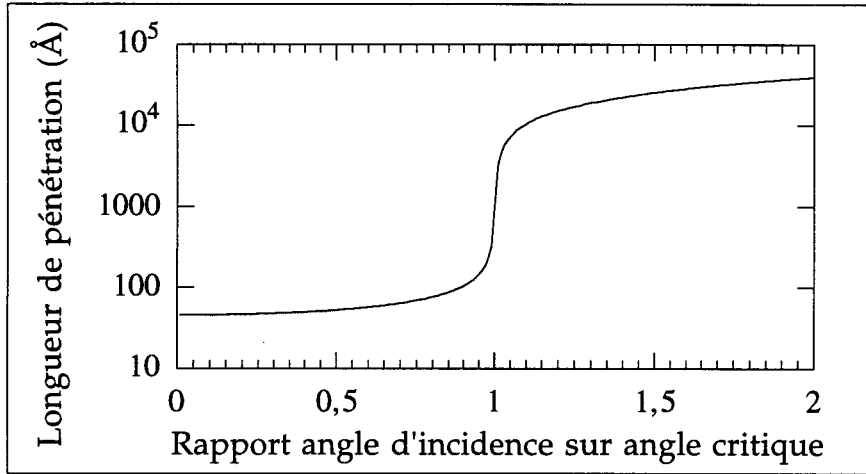


Figure 2-4-7- Longueur de pénétration de l'onde transmise en fonction de l'angle d'incidence pour l'interface eau-air et pour un rayonnement de longueur d'onde $\lambda = 1,36 \text{ \AA}$. Au dessus de l'angle critique, la courbe a été obtenue en tenant compte de l'absorption du milieu 2 dans l'équation 2-4-2-8.

Pour les rayonnements X utilisés en diffusion, ($\lambda = 1,3 - 1,6 \text{ \AA}$), l'indice optique est égal à 1 pour l'air et inférieur à 1 pour l'eau. Cette interface va donc permettre la réflexion totale, si le faisceau de rayons X incident se propage dans l'air et se réfléchit sur la surface de l'eau.

L'indice n_2 de l'eau s'exprime de la manière suivante^[Jac92] :

$$n_2 = 1 - \delta + i\beta \text{ avec } \begin{cases} \delta = \frac{2\pi\rho r_0}{k^2} \\ \beta = -\frac{\mu}{2k} \end{cases} \quad (2-4-2-15)$$

k étant le nombre d'onde $2\pi/\lambda$, ρ la densité électronique du milieu, $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-13} \text{ cm}$ le rayon classique de l'électron, et μ le coefficient d'absorption linéaire du milieu, ce qui donne pour l'eau, $\delta \approx 2,8 \cdot 10^{-6}$. Dans le cas qui nous intéresse, le coefficient β qui représente l'absorption du milieu vaut $\beta \approx 11,1 \cdot 10^{-9} \ll \delta$, et sera négligé en réflexion totale. Dès lors, l'angle critique donné par la formule 2-4-2-10 est de l'ordre de 2,3 mrad.

La figure 2-4-7 représente la longueur de pénétration Λ en fonction de l'angle d'incidence pour une longueur d'onde donnée. Au dessus de l'angle critique, lorsqu'on tient compte de l'absorption du milieu, la longueur de pénétration de l'onde transmise

décroit avec l'angle d'incidence. Au voisinage de l'angle critique, elle chute brusquement de deux ordres de grandeur jusqu'à atteindre une valeur asymptotique Λ_0 , qui, compte tenu de l'équation 2-4-2-14 et en développant la fonction cosinus au second ordre aux angles faibles, est donnée par^[Vin82] :

$$\Lambda_0 = \frac{1}{4 \times \sqrt{\pi r_0 \rho}} \quad (2-4-2-16)$$

Pour l'eau, $\Lambda_0 \approx 45\text{\AA}$, l'onde évanescente sera donc diffractée par toute structure ordonnée dans le plan de l'interface dont l'ordre de grandeur de l'épaisseur est comparable à cette distance. Les couches de Langmuir ont une épaisseur généralement constatée de quelques dizaines d'Angströms. Leur périodicité bidimensionnelle pourra donc être déterminée par cette méthode appelée diffraction X en incidence rasante.

4-2-1-4- Géométrie de l'expérience :

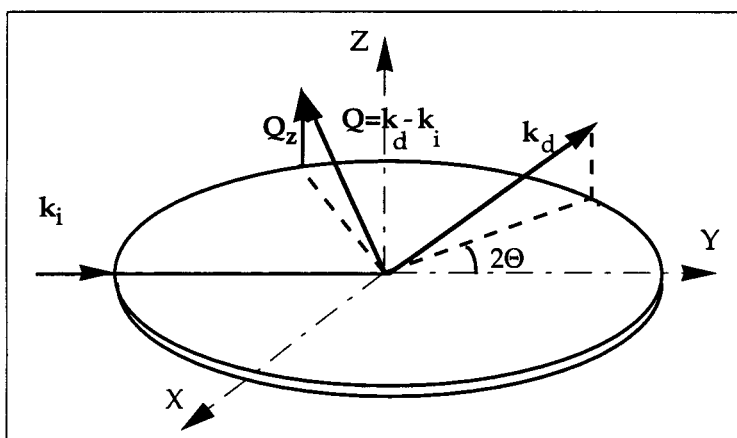


Figure 2-4-8- Géométrie de la diffraction des rayons X en incidence rasante. k_i , onde évanescente incidente, k_d , direction de détection, Q vecteur de diffusion.

Compte tenu de tout ce qui a été dit dans les paragraphes 4-1 et 4-2-1, la géométrie de l'expérience doit être la suivante : un faisceau de rayons X est envoyé sur la surface de l'eau avec un angle d'incidence inférieur à l'angle critique de réflexion totale. Une onde évanescente k_e se propage alors à l'interface. Elle est diffractée par la couche de Langmuir, et on mesure alors l'intensité dans une direction k_d qui fait un angle 2θ avec le vecteur de l'onde incidente k_i (cf. fig. 2-4-8). Les deux vecteurs d'onde définissent le vecteur de diffusion Q (cf. figure 2-4-8). En faisant varier l'angle 2θ dans le plan de l'interface, on fait varier le vecteur de diffusion. Des mesures de diffusion hors du plan suivant l'axe Z vont nous donner des informations sur la forme des tiges de diffraction.

Des exemples de spectres de diffraction sur couches de Langmuir se trouvent au chapitre 5.

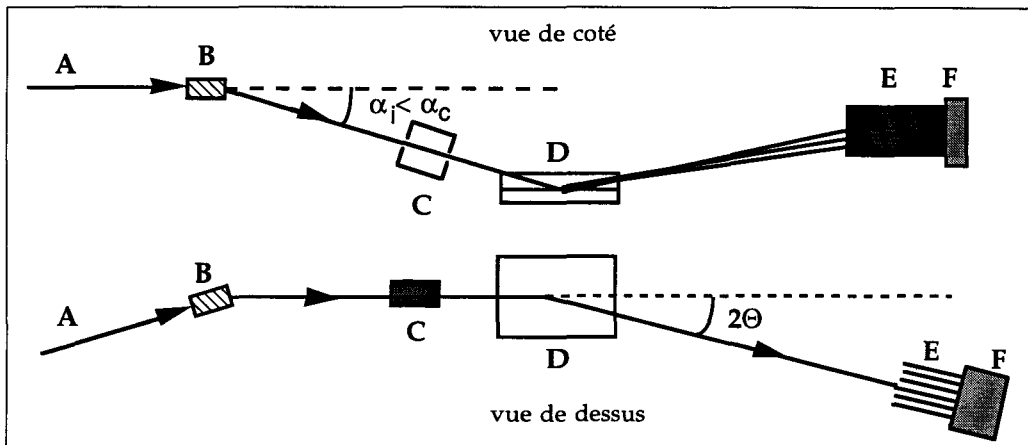
4-2-2- Montages expérimentaux :

Au cours de cette étude, nous avons utilisé deux montages de diffraction sur surface liquide différents. Le premier est monté sur la ligne BW1 de l'anneau synchrotron DORIS au Hamburger SynchronstrahlungLaboratorium (HASYLAB) du Deutchen Electronen Synchrotron (DESY) (Hambourg, Allemagne). Son responsable est K. Kjaer du RISØ National Lab. du Danemark. Le second, est monté au Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique (LURE) à Orsay, France, et utilise la ligne de lumière D24 de l'anneau DCI. Cette expérience est sous la responsabilité de M. Goldmann de l'Institut Curie. Les schémas simplifiés de ces deux montages de diffraction sur surface liquide, sont donnés figure 2-4-9-A et 2-4-9-B. Ils diffèrent essentiellement par la méthode choisie pour incliner le faisceau de l'angle d'incidence.

- Source de rayons X :

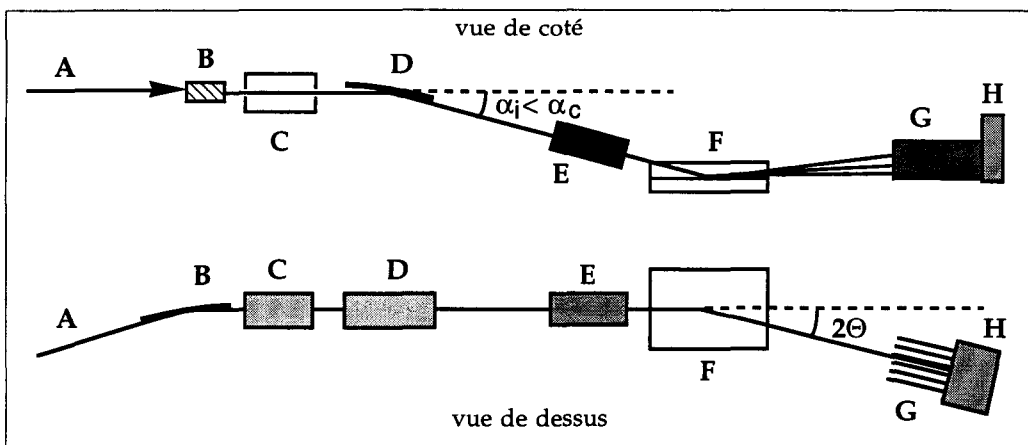
Le faisceau de rayons X est envoyé sous incidence rasante. Il crée une onde évanescente qui est diffractée par la monocouche. La faible intensité de l'onde évanescente, et le faible nombre de centres diffusants (10^{16} molécules/cm²) réduit la quantité de photons diffractés et détectés. Ceci impose l'utilisation du rayonnement synchrotron comme source de rayons X. De plus, la faible divergence du faisceau produit par le synchrotron est un avantage pour bien définir l'angle d'incidence.

Le rayonnement synchrotron est produit par un anneau sous vide, dans lequel des charges (électrons ou positrons) sont en mouvement. Grâce à la courbure naturelle de l'anneau (élément de courbure), ou grâce à des aimants faisant osciller leur trajectoire (Wiggler ou onduleurs), les particules subissent des accélérations. Comme ce sont des particules chargées, elles émettent un rayonnement électromagnétique au spectre large qui contient une grande partie de la gamme X, et qui dépend de l'anneau. Au HASYLAB, la ligne de lumière est issue d'un onduleur, alors qu'au LURE, la ligne est issue d'un élément de courbure.



A : Faisceau X blanc, BW1 DORIS, B : monochromateur monté en transmission, monocristal de Béryllium, C : Fentes d'entrée et moniteur du faisceau direct, D : Cuve de Langmuir, échantillon, E : Fentes de Soller, F : Détecteur 1D PSD monté verticalement

Figure 2-4-9-A- Dispositif expérimental de diffraction X en incidence rasante sur la ligne BW1 au HASYLAB . Anneau synchrotron DORIS à DESY, Hambourg, Allemagne.



A : Faisceau X blanc, D24, DCI, LURE, B : monochromateur courbe en réflexion, Monocristal de Germanium, C : Fentes d'entrée , D : Miroir, E : Moniteur du faisceau incident, F : Cuve de Langmuir, échantillon, G : Fentes de Soller, H : Détecteur de position 1D (PSD) monté verticalement

Figure 2-4-9-B- Dispositif expérimental de diffraction X en incidence rasante sur la ligne D 24 de l'anneau DCI au LURE à Orsay.

- Monochromateur :

Dans le paragraphe 4-1 traitant de la théorie de la diffraction, le rayonnement est monochromatique. Comme le faisceau produit par le synchrotron est blanc, il faut sélectionner une longueur d'onde. On utilise la condition de Bragg de diffraction sur un

monocristal qui n'est valable, pour une géométrie donnée, que pour une longueur d'onde bien précise. Cela permet, en jouant sur les angles d'incidence et de réflexion ou de transmission, de sélectionner une longueur d'onde de travail. Sur le montage au HASYLAB, il s'agit un monocristal de béryllium monté en transmission qui défléchit le faisceau par rapport à l'horizontale de l'angle d'incidence désiré. La longueur d'onde sélectionnée est $\lambda = 1,36\text{\AA}$. Au LURE, il s'agit de la surface courbée [111] d'un cristal de germanium. La courbure du cristal est utilisée pour focaliser le faisceau dans le plan horizontal. La longueur d'onde sélectionnée est $\lambda = 1,49\text{\AA}$.

- Fentes d'entrée :

Les fentes en entrée permettent de définir la forme du faisceau incident et d'éliminer les vecteurs d'onde non désirés qui sont issus des imperfections optiques des éléments placés en amont.

- Miroir :

Au LURE, les rayons X sont défléchis de l'angle d'incidence par un miroir en verre borosilicate. Il est monté sur une translation verticale et une rotation pour permettre le réglage de l'angle. Le miroir est utilisé en mode de réflexion totale sur l'interface silice-air. En plus de son rôle de déflecteur, il agit d'une part comme des fentes puisqu'il n'intercepte qu'une petite partie du faisceau incident et d'autre part comme un filtre éliminant les harmoniques supérieures que laisse passer le monochromateur. En effet, l'angle critique de réflexion totale varie comme $\alpha_c \propto \lambda^*$ en fonction de la longueur d'onde. Pour une incidence donnée, les harmoniques supérieures, donc de longueur d'onde inférieure, seront moins réfléchies que le fondamental.

- Moniteur :

Il permet de connaître à tout instant la valeur de l'intensité du flux incident I_0 , ce qui va permettre de normaliser les courbes d'intensité diffractée par rapport à une intensité incidente constante, i.e. déterminer le rapport I/I_0 .

- Echantillon :

Il s'agit de la couche monomoléculaire déposée sur une cuve de Langmuir. Elle est enfermée dans les deux cas dans une enceinte remplie d'hélium, qui a la propriété de

* Cette équation est obtenue à partir des formules 2-4-2-10 et 2-4-2-15, et en faisant un développement du cosinus au deuxième ordre, l'angle critique étant faible.

moins diffuser et absorber les rayons X que l'air. Afin de permettre aux rayons X d'entrer et de sortir de l'enceinte, des fenêtres ont été aménagées et bouchées à l'aide de feuilles de Kapton, matériau transparent aux rayons X. La cuve présente une largeur supérieure à 10cm, supérieure à l'empreinte du faisceau incident sur la surface (environ 5cm).

- Fentes de Soller :

Ces fentes sont indispensables pour une géométrie de diffraction en incidence rasante. L'échantillon, c'est à dire la fraction de la surface illuminée par les rayons X, est du même ordre de grandeur que le détecteur. Pour que les photons reçus par le détecteur présentent le bon vecteur d'onde, il faut éloigner au maximum l'échantillon et le détecteur, afin que vue de celui ci, l'aire illuminée soit ponctuelle. Dans cette expérience, cela est difficilement réalisable. C'est pourquoi, le faisceau diffracté est collimaté par un système de fentes. Ces fentes, dites de Soller, sont constituées de plaques rigoureusement parallèles et espacées régulièrement. Elles ne laissent passer que les vecteurs d'onde qui leurs sont parallèles, avec évidemment une marge d'erreur définie par la distance entre deux plaques et par la longueur des plaques (cf. fig. 2-4-9). Cette incertitude est à l'origine de la résolution en angle 2θ . Dans les deux cas, les fentes utilisées ont été fabriquées à RISØ au Danemark. Elles ont une résolution angulaire $\Delta 2\theta = 5\text{mrad}$. Cela donne une résolution en Q de $0,007\text{\AA}^{-1}$, valeur qui est à l'heure actuelle ce que l'on peut obtenir de mieux avec un système de fentes de Soller.

- Détecteur :

Les deux montages de diffraction utilisent un détecteur de position ou P.S.D. (Position Sensitive Detector) linéaire. Il est monté verticalement pour que la position détectée corresponde à l'axe Z dans la géométrie des figures 2-4-8 et 2-4-9. Pour un angle de détection 2θ donné, il permet de déterminer la forme de la tige de diffraction.

Le détecteur est rempli d'un mélange de gaz (xénon-méthane, argon-méthane.). Une fenêtre en béryllium permet aux photons X de rentrer dans le détecteur. Celui-ci est constitué d'une anode et d'une cathode portées à une forte différence de potentiel (plusieurs kV) par un générateur Haute Tension. Lorsqu'un photon X est entré, il ionise un atome du gaz. L'électron ainsi créé est fortement accéléré et ionise à son tour un autre atome de gaz et ainsi de suite. Ce phénomène de cascade crée un ensemble d'atomes ionisés qui sont attirés par la cathode. Dès que ces ions sont au voisinage, ils créent une charge d'influence sur celle-ci.

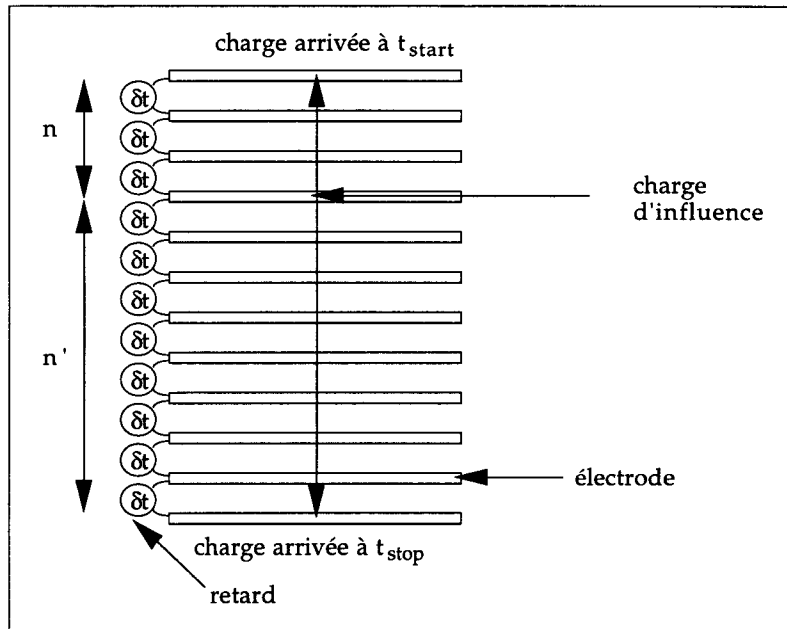


Figure 2-4-10- schéma de la cathode du détecteur PSD représentant les temps de propagation de la charge d'influence créée sur une des électrodes qui la composent.

Cette cathode est constituée d'électrodes parallèles déposées sur une plaque isolante et reliées entre elles par des circuits introduisant un retard dans la propagation des signaux (cf. figure 2-4-10). Par conséquent, la charge créée sur une des électrodes est récupérée aux extrémités de la cathode respectivement à des temps :

$$\begin{cases} t_{start} = t_0 + n \cdot \delta t \\ t_{stop} = t_0 + n' \cdot \delta t \end{cases} \quad (2-4-2-17)$$

Avec t_0 le temps auquel est arrivé le photon dans le détecteur, n' et n le nombre d'électrodes entre les extrémités de la cathode et l'électrode où le photon est arrivé (cf. fig. 2-4-10). Chaque signal de start et de stop est envoyé sur un discriminateur différent, qui va décider si le signal reçu est bien du à la détection d'un photon ou au bruit : le discriminateur envoie une impulsion TTL en sortie, si le front montant du signal détecté dépasse un certain seuil réglable.

Les deux signaux TTL issus des deux discriminateurs sont ensuite envoyés sur un convertisseur temps amplitude, dont le rôle est de fournir en sortie une tension proportionnelle au temps écoulé entre les deux signaux de start et de stop. Ce temps, proportionnel à la différence entre les deux instants, est donc proportionnel à $n' - n$, i.e. à la position de l'électrode au dessus de laquelle le photon est passé. Un retard est disposé entre le discriminateur et le convertisseur afin que le signal de stop arrive toujours après le signal de start. La sortie du convertisseur est ensuite envoyée sur une carte multicanal, qui

va analyser le signal et compter le nombre de «coups» pour chaque valeur de tension, i.e. le nombre de photon arrivé à chaque position du détecteur avec une résolution spatiale de 300 μ m

- Mesure d'un spectre de diffraction :

Pour mesurer le spectre de diffraction, il suffit de déplacer le bras portant le détecteur dans le plan de l'interface et de mesurer l'intensité $I(Q_z)$ en fonction de l'angle 2θ . En général, pour chaque valeur de l'angle, elle est intégrée en Q_z pour donner le spectre dans le plan ($I(Q_{xy})$). La conversion entre l'angle 2θ et la norme du vecteur de diffusion se fait par la formule suivante (cf. note de bas de page § 4-1-3-2) :

$$Q_{xy} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2-4-2-18)$$

La conversion entre la position verticale du détecteur et Q_z se fait soit par calibration grâce à un spectre connu d'une des phases d'un acide gras soit par calcul en connaissant les distances entre l'échantillon et le détecteur.

4-2-3- Analyse des spectres de diffraction :

Une fois l'acquisition du spectre terminée, et avant l'analyse, des corrections doivent être effectuées avant de pouvoir extraire la position, la largeur, et l'intensité du ou des pics de diffraction.

4-2-3-1- Corrections :

Trois corrections sont à apporter :

- Facteur de polarisation du faisceau :

Dans le calcul de l'intensité diffractée théorique, nous avons supposé que l'onde était polarisée linéairement. Dans notre expérience, Le faisceau issu du synchrotron est polarisé dans le plan horizontal. La formule de Thompson (Eq. 2-4-1-6) indique que l'amplitude du champ diffusé pour une onde polarisée est proportionnelle au sinus de l'angle entre la direction de détection et la direction de polarisation de l'onde incidente. Dans notre géométrie particulière, cet angle vaut $(\pi/2) - 2\theta$. Par conséquent :

$$I_{\text{corrigée}} = I_{\text{mesurée}} \cdot \frac{1}{\cos^2(2\theta)} \quad (2-4-2-19)$$

- Variation de la surface de l'échantillon vue par le détecteur en fonction de l'angle :

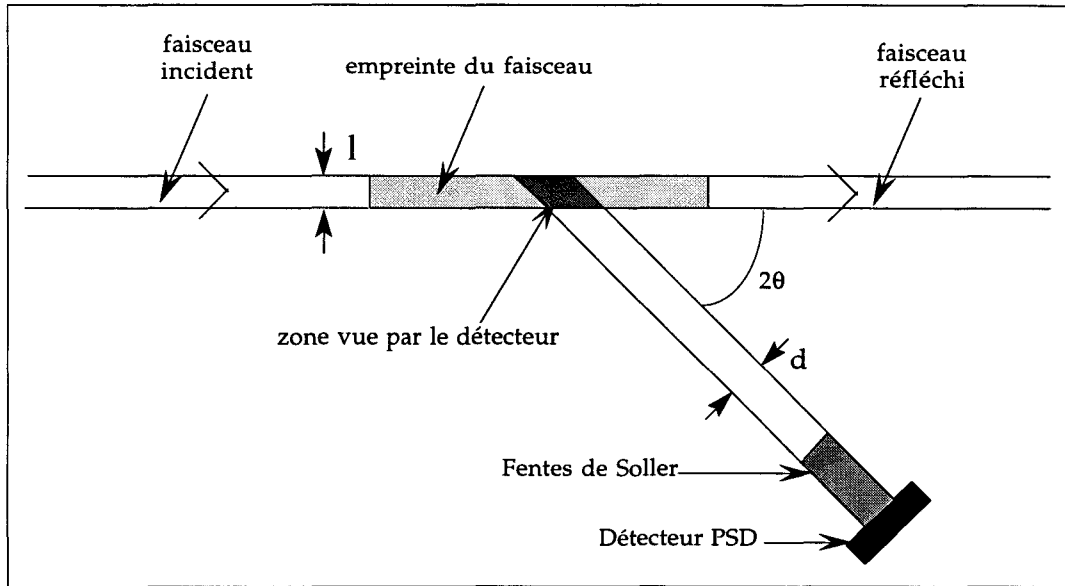


Figure 2-4-11- Surface illuminée par le faisceau en incidence rasante et vue du détecteur via les fentes de Soller.

La figure 2-4-11 montre que lorsque l'angle 2θ varie, la surface de l'échantillon (aire illuminée) vue du détecteur via les fentes de Soller varie. Celle-ci s'exprime en fonction de l'angle 2θ de la manière suivante :

$$S_{\text{vue}} = l \cdot \frac{d}{\sin(2\theta)} \quad (2-4-2-20)$$

Avec l la largeur du faisceau incident (largeur de la zone illuminée) et d la largeur de la fenêtre du détecteur. Cette formule est valable à la condition que la surface en gris foncé sur la figure 2-4-11 ne sorte pas de l'empreinte du faisceau. Ceci est vérifié pour un angle 2θ supérieur à un angle $2\theta_{\text{min}}$. Dans cette thèse, cette condition est toujours vérifiée. Comme l et d sont constants, la correction à apporter est la suivante :

$$I_{\text{corrigée}} = I_{\text{mesurée}} \cdot \sin(2\theta) \quad (2-4-2-21)$$

- Facteur de Lorentz :

Ce type de correction existe aussi dans la diffraction sur des échantillons en poudre tridimensionnelle. Son calcul, qui est assez complexe, est traité en détail dans le livre de A. Guinier^[Gui64]. Nous allons seulement donner les arguments physiques qui permettent de comprendre son origine dans le cas bidimensionnel. Nous mesurons la forme d'anneaux de diffraction (échantillon = poudre), qui présente une largeur non nulle, par un montage expérimental qui possède une résolution $\Delta 2\theta$ de l'angle entre vecteur d'onde incident et diffusé. Ceci peut-être traduit schématiquement par la figure 2-4-11.

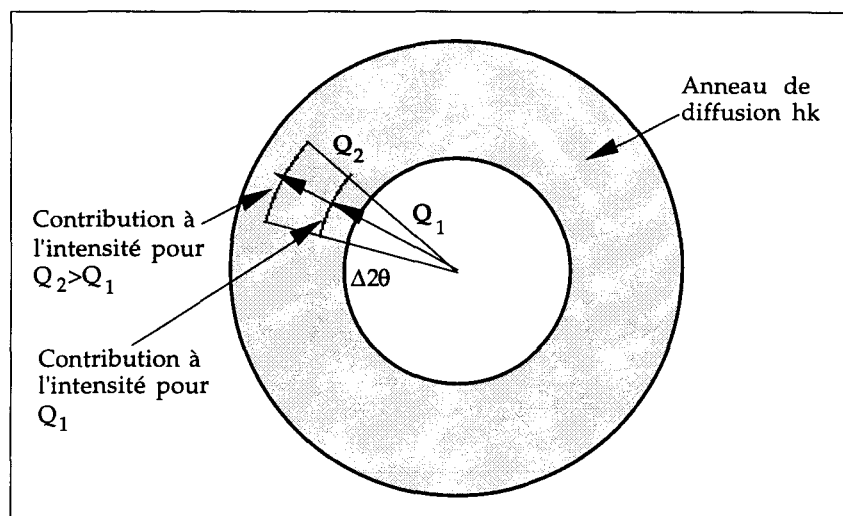


Figure 2-4-12- Vue de dessus de l'anneau de diffraction correspondant à la tige $h k$ du réseau réciproque pour illustrer l'évolution de l'intensité détectée en fonction de l'angle de détection 2θ , causée par la résolution angulaire de la chaîne de détection $\Delta 2\theta$

On voit sur cette figure que la zone de l'anneau exploré par le montage varie avec la valeur du vecteur d'onde. Le calcul de l'évolution de cette contribution conduit à un facteur multiplicatif en :

$$I_{\text{corrigée}} = I_{\text{mesurée}} \cdot \sin(2\theta) \quad (2-4-2-22)$$

Ce facteur n'apparaît que lorsque les trois conditions suivantes sont remplies : l'échantillon est une poudre, la résolution angulaire de l'expérience est non nulle et la largeur du pic est non nulle. Le schéma 2-4-12 montre que si le pic est fin, ou s'il ne s'agit pas d'un diagramme de poudre ou enfin si la résolution expérimentale est excellente, il n'y a plus de variation de la contribution à l'intensité.

- Intensité corrigée :

Finalement, l'intensité mesurée, en tenant compte des trois facteurs correctifs dont nous venons de parler peut s'écrire :

$$\begin{aligned} I_{\text{corrigée}}(Q) &= I_{\text{mesurée}}(Q) \cdot \sin(2\theta) \cdot \sin(2\theta) \cdot \frac{1}{\cos^2(2\theta)} \quad (2-4-2-23) \\ &= I_{\text{mesurée}}(Q) \cdot \tan^2(2\theta) \end{aligned}$$

$I_{\text{corrigée}}$ renvoie à l'intensité théorique déterminée au paragraphe 4-1-8, formule 2-4-1-43. Par conséquent, pour déterminer à partir de l'intensité mesurée sur le P.S.D., le spectre de diffraction, il suffit de multiplier par $\tan^2(2\theta)$ les spectres expérimentaux bruts. Dans la suite, tous les spectres de diffraction dans le plan, seront les spectres intégrés (i.e. pour un angle 2θ donné, l'intensité est la somme des intensités reçues par le détecteur à toutes les altitudes) corrigés des facteurs expérimentaux. Par contre, les spectres de la tige (Rod-scan), aussi bien les graphes 3D que les coupes à Q_{xy} constant, n'ont pas été corrigés, puisque nous n'en faisons qu'une analyse qualitative, qui n'est pas influencée par ces corrections. Les intensités fournies sont toujours normalisées par rapport au moniteur (I/I_0).

4-2-3-2- Barres d'erreur de l'intensité :

Les barres d'erreur données dans les spectres de diffraction sont toutes basées sur le principe que le comptage du nombre de photons est un processus statistique de type Poisson. Par conséquent, la barre d'erreur est donnée par la racine carré du nombre de photon.

L'erreur relative est égale à $1/\sqrt{N}$. Le nombre de photons dans le faisceau incident étant beaucoup plus grand que le nombre de photons diffracté, l'erreur relative tend vers zéro pour l'intensité mesurée sur le moniteur. Par conséquent, seule compte l'erreur sur le nombre de photons diffracté.

4-2-3-3- Extraction des paramètres des pics de diffraction pour un spectre dans le plan :

Les paramètres position, largeur, et intensité des pics de diffraction sont déterminés par ajustement des courbes expérimentales corrigées avec une courbe théorique. Chaque pic de diffraction est décrit par une fonction d'ajustement décrivant sa

forme (cf. §4-1-9). Pour décrire l'ensemble des pics du spectre, la fonction d'ajustement est la somme des fonctions décrivant chaque pic.

Compte de tenu de sa signification physique, la forme lorentzienne est utilisée presque systématiquement. Pour certains pics mal définis, la forme gaussienne est néanmoins nécessaire puisqu'elle permet à l'algorithme d'ajustement de converger vers des valeurs raisonnables des paramètres alors que la lorentzienne n'y parvient pas. Quand les deux formes permettent un ajustement, les paramètres sont identiques, seul le profil du pic est plus ou moins bien décrit.

La fonction d'ajustement contient toujours une partie modélisant le bruit de fond. Il provient de la diffusion par l'eau des rayons X sur une épaisseur à peu près égale à la longueur de pénétration de l'onde. Cette diffusion est en général quadratique en Q, mais dans la gamme de vecteur d'onde concernée dans cette étude, une fonction linéaire du vecteur de diffusion Q est suffisante.

Dans un premier temps, l'ajustement est effectué par un algorithme de maximisation de la vraisemblance*. Cette méthode permet une détermination rapide et une convergence assurée de l'ajustement. Mais elle donne de fortes incertitudes sur les paramètres. C'est pourquoi, dans une seconde étape, et quand les pics sont bien définis par rapport au bruit de fond, un ajustement aux moindres carrés est effectué afin de déterminer avec une meilleure précision les paramètres.

4-2-3-4- Analyse des spectres de diffusion hors du plan :

- Pic de Vineyard :

Dans un article théorique^[Vin82], G.H. Vineyard a examiné la diffraction en incidence rasante, et en particulier, la forme des ondes diffusées par le cristal en surface. Nous n'allons pas rentrer dans le détail des calculs. Nous allons seulement justifier la forme des spectres de diffusion hors du plan. Théoriquement, d'après le facteur de structure moléculaire calculé au paragraphe 4-1-8, l'intensité diffractée est non nulle de 0\AA^{-1} jusqu'à une valeur déterminée par l'épaisseur de la couche. Mais, selon le principe du parcours inverse de la lumière, de la même manière qu'aucun faisceau envoyé sous l'incidence rasante sur une interface ne peut pénétrer dans le milieu, une onde se propageant dans le milieu réfléchissant ne peut sortir sous un angle inférieur à l'angle critique. Donc, aucun photon ne peut sortir avec un angle avec l'interface inférieur à une

* ABF Fit, version 4.0, Institut Laue Langevin (I.L.L.), 1992.

certaine valeur α_f . Ils vont être contraints de sortir au dessus de l'angle critique, d'où une accumulation de photons juste au dessus du vecteur d'onde Q_f qui correspond à l'angle de sortie α_f . Cette accumulation donne naissance à un pic très fin appelé pic de Vineyard.

En résumé, pour une valeur de la composante du vecteur d'onde donnée, **un spectre de diffusion hors du plan est composé d'une première zone présentant un pic d'intensité, somme de celle correspondant aux vecteurs de diffusion de composante hors du plan inférieur à un vecteur d'onde Q_f , suivie d'une zone dont le profil de l'intensité est celui du facteur de structure hors du plan** donné dans le paragraphe 4-1-8. Si la composante du vecteur d'onde dans le plan n'est pas voisine d'un noeud du réseau réciproque, le pic de Vineyard disparaît. Cette propriété peut-être utilisée pour déterminer si une augmentation de l'intensité sur le spectre dans le plan est due à un pic de diffraction ou au bruit : il suffit de vérifier que le pic de Vineyard est présent.

- Analyse du spectre hors du plan :

Pour déterminer le profil hors du plan, il faut soustraire le pic de Vineyard du spectre. Cela est réalisé simplement en supprimant les points correspondant à cette zone dans les mesures expérimentales. Le pic étant fin, le nombre de points perdus est faible (moins de dix) et ne pose aucun problème pour l'analyse du profil.

Cette analyse a pour but de déterminer la position du maximum d'intensité qui est reliée à l'inclinaison des molécules par rapport à la verticale. En théorie, on peut aussi déduire l'épaisseur de la couche puisqu'elle intervient dans la formule 2-4-1-40. Cependant, l'erreur commise sur cette détermination est importante. La réflectivité des rayons X est mieux adaptée à ce type de mesure (cf. CHP. 2, §5).

La détermination de la position du maximum se fait généralement par ajustement aux moindres carrés. Il est communément admis qu'une gaussienne suffit pour décrire le profil bien qu'en théorie celui-ci soit un sinus cardinal^[Ken94]. Ceci est justifié puisque l'on ne s'intéresse qu'à la position du maximum et puisque les formes des deux fonctions sont comparables dans la zone d'intérêt.

5- LA REFLECTIVITE DES RAYONS X :

Dans le paragraphe précédent nous avons étudié le signal de diffraction détecté pour des angles d'incidences inférieurs à l'angle de réflexion total des rayons X sur l'interface eau-air. Nous allons maintenant examiner ce qui se passe lorsque ce faisceau est envoyé au dessus de l'angle critique. La transmission de l'onde étant possible, l'intensité réfléchi par la surface dans la direction spéculaire décroît de façon monotone lorsque l'angle d'incidence augmente. Cette décroissance est caractéristique de l'interface et nous allons voir que lorsqu'un film est présent sur la surface d'un substrat solide ou liquide, le signal de réflectivité va nous permettre de déterminer la densité électronique, et donc la structure, suivant la normale au plan.

5-1- Réflectivité sur la surface libre d'un liquide :

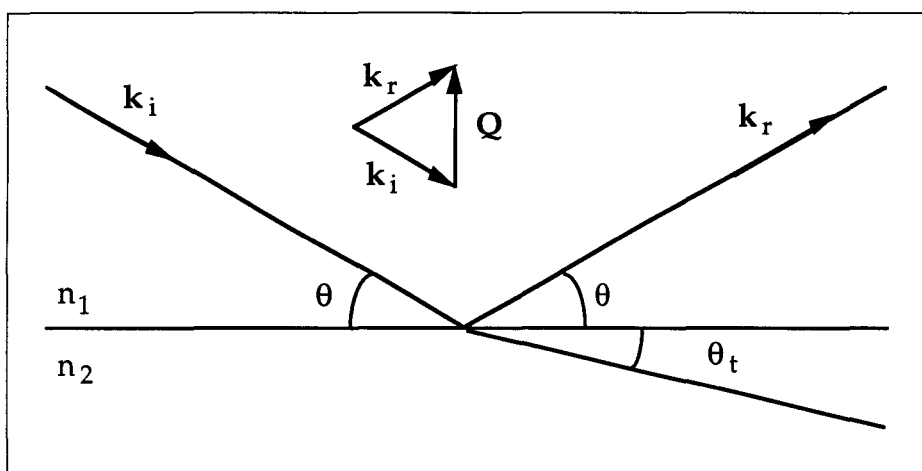


Figure 2-5-1- Géométrie de l'expérience de réflectivité des rayons X.

La géométrie de l'expérience de réflectivité est représentée figure 2-5-1. A l'interface lisse* entre deux milieux d'indices n_1 et n_2 ($n_1 > n_2$), et au dessus de l'angle d'incidence critique, la réflectivité, i.e. le rapport de l'intensité réfléchi sur l'intensité incidente, est donnée par la loi de Fresnel^[Fey64]. Celle-ci est obtenue par application des lois de Maxwell, qui indiquent que les composantes tangentielles des champs électrique et magnétique à l'interface sont continues. On obtient alors un système de deux équations à deux inconnues, d'où l'on déduit le coefficient de réflectivité $R(\theta)$:

$$R(\theta) = \left| \frac{n_1 \cdot \sin(\theta) - n_2 \cdot \sin(\theta_t)}{n_1 \cdot \sin(\theta) + n_2 \cdot \sin(\theta_t)} \right|^2 \quad (2-5-1-1)$$

* dont la rugosité, i.e. la moyenne des fluctuations de hauteur, est nulle.

avec θ l'angle d'incidence, et θ_c l'angle de transmission conformément à la figure 2-5-1. Si $\theta/\theta_c \ll 1$, comme c'est le cas expérimentalement, cette expression se réduit à :

$$R(\theta) = \left| \frac{\theta - (\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta)^{1/2}}{\theta + (\theta^2 - \theta_c^2 + 2i\beta)^{1/2}} \right|^2 \quad (2-5-1-2)$$

L'angle de transmission est donné par la seconde loi de Descartes (Eq. 2-4-2-9). Si on néglige l'absorption par le milieu (β), et en faisant un développement limité aux petits angles, l'expression 2-5-1-2 se simplifie :

$$R_F(\theta) = \left(\frac{\theta}{2\theta_c} \right)^4 \propto Q_z^{-4} \quad (2-5-1-3)$$

Cette formule de Fresnel correspond au cas de la réflectivité sur l'eau pure en l'absence de rugosité.

5-2- Réflectivité d'un milieu stratifié :

Un milieu stratifié consiste en une succession d'interfaces séparant des milieux d'indices différents. La réflectivité sur un tel milieu est généralement traitée dans le cadre de l'approximation de Born, dans laquelle le milieu est décrit par sa densité de charges. Pour un élément de volume $d\nu$, et d'après la formule de Thompson (Eq. 2-4-1-6), le champ diffusé à une distance R dans la direction \mathbf{k}_d est :

$$dE_d \propto \frac{e^2}{mc^2} \frac{E_0}{R} e^{i(\omega t - \mathbf{k}_d \mathbf{R})} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d\nu \quad (2-5-2-1)$$

En intégrant sur le volume éclairé \mathcal{V} , on obtient le champ diffusé, puis l'intensité diffusée :

$$I_d \propto \left(\frac{e^2}{mc^2} \right)^2 \frac{I_0}{R} \left| \int_{\mathcal{V}} \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}} d^3\mathbf{r} \right|^2 \quad (2-5-2-2)$$

La détection est faite dans la direction spéculaire, les vecteurs de diffusion \mathbf{Q} sont alors tels que seule la composante suivant l'axe z du vecteur d'onde est non nulle $\mathbf{Q} = Q_z \mathbf{z}$. Le volume sur lequel intégrer correspond à l'épaisseur de la couche multiplié

par la surface éclairée. Si la section du faisceau est S , celle-ci vaut $\frac{S}{\sin(\theta)} \propto \frac{S}{Q}$. Enfin le milieu étant stratifié, on va considérer que la densité est homogène dans le plan de l'interface $\rho(x, y, z) = \langle \rho \rangle_{xy}(z)$. Finalement, l'intensité diffusée par l'interface dans la direction spéculaire est :

$$I_d(Q_z) \propto I_0 \frac{1}{Q_z^2} \left| \int \langle \rho \rangle_{xy}(z) e^{iQ_z z} dz \right|^2 \quad (2-5-2-3)$$

Enfin, on fait apparaître, la dérivée de la densité moyenne sur l'axe z par intégration par partie, ce qui donne finalement la formule suivante pour la réflectivité spéculaire :

$$R(Q_z) = \frac{I_d(Q_z)}{I_0} \propto \frac{1}{Q_z^4} \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\langle \rho \rangle_{xy}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 \quad (2-5-2-4)$$

Le facteur ρ_∞ , la densité électronique du substrat, est un facteur de normalisation. Pour pouvoir faire apparaître la dérivée de la densité électronique, il faut considérer que la densité de charge est continue. Cette approximation est valide car la gamme de vecteurs d'onde explorée, qui est de 0 à 1 \AA^{-1} , correspond à des distances supérieures à $2\pi/d \approx 6 \text{ \AA}$. Par conséquent, puisque les distances inter atomiques sont de l'ordre de l'Angström, la densité électronique de la molécule apparaît bien continue. Donc, **notre approximation est justifiée, à la condition de ne s'intéresser qu'aux petits angles.**

On peut noter que pour une interface simple entre deux milieux, nous retrouvons la dépendance en Q_z^{-4} de la formule 2-5-1-3, en prenant pour dérivée de la densité électronique : $\frac{d\langle \rho \rangle_{xy}}{dz} = \rho_\infty \delta(z)$ avec $\delta(z)$ la fonction de Dirac.

Dans la suite, on va toujours s'intéresser au rapport de la réflectivité avec la réflectivité de Fresnel qui est donné par :

$$\frac{R(Q_z)}{R_F(Q_z)} = \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\langle \rho \rangle_{xy}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 \quad (2-5-2-5)$$

* Le facteur $1/R$ a été enlevé puisque la mesure de I_d est faite pour une distance R constante. Il n'intervient donc que comme facteur d'échelle.

$R_F(Q_z)$ étant la réflectivité de Fresnel.

Physiquement, et à la condition de travailler aux petits angles, la présence de la dérivée de la densité de charge montre que **le signal de réflectivité provient de la diffusion des rayons X par les gradients de densité électronique dans le système suivant la normale au plan**. Cette méthode est donc sensible aux variations brutales de composition chimique dans le milieu. Dans le cas d'un film déposé sur un substrat (i.e. à l'interface entre ce substrat et l'air), le signal de réflectivité va être celui de l'interface porteuse sans film modulée par la transformée de Fourier de la dérivée de la densité de charges (Eq. 2-5-2-5).

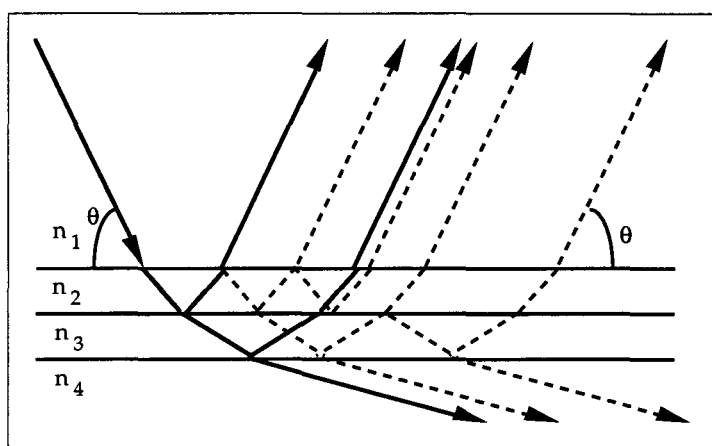


Figure 2-5-2- Réflection d'une onde sur plusieurs interfaces. En pointillé, réflexions multiples négligées en première approximation.

Si les interfaces sont bien définies, et qu'elles sont au moins deux, on peut s'attendre à l'apparition d'oscillations dans la réflectivité. Ceci peut se comprendre sans calculs à l'aide de la figure 2-5-2. Les différentes ondes réfléchies sur les différentes interfaces subissent une différence de marche qui va être à l'origine d'interférences dans le faisceau réfléchi dans la direction spéculaire. Par conséquent, la présence de ces minima dans un spectre de réflectivité indique clairement qu'il y a plus d'une seule interface dans le milieu.

La figure 2-5-2 montre aussi que le signal réfléchi dans l'expérience de réflectivité provient de deux «sources» : la première réflexion du faisceau incident sur chaque interface (traitée par l'approximation de Born) et les réflexions multiples dans le milieu. Pour démontrer la formule clef de la réflectivité spéculaire (Eq. 2-5-2-5), nous n'avons considéré que les premières réflexions du faisceau incident. Pour traiter les réflexions multiples, différents formalismes ont été développés. Pour mémoire citons celui de l'approximation de l'onde distordue mise au point par Sinha & al^[Sin88]. Une autre

technique est de tenir compte de chacune des réflexions par une méthode itérative. Il s'agit de l'approche de Paratt. Une revue de toutes les approches, est donnée dans la thèse d'A. Goudot^[Gou93] ou dans l'introduction de l'article de J. Daillant et O. Belorgey^[Dai92].

5-3- Interfaces réelles, effet de la rugosité :

Les interfaces réelles ne sont jamais parfaitement lisses. Pour une surface liquide, les ondes capillaires excitées thermiquement vont créer des fluctuations de hauteurs $z(x,y)$ par rapport à une position moyenne de l'interface $\langle z(x,y) \rangle_{xy}$ ^[Dai92, Bou93]. On

définit alors la rugosité comme : $\sigma = \sqrt{\left\langle \left(z(x,y) - \langle z(x,y) \rangle_{xy} \right)^2 \right\rangle_{xy}}$.

Ces fluctuations provoquent une diffusion parasite des rayons X dans des directions hors spéculaire*. L'intensité mesurée dans la direction spéculaire va donc diminuer. Par conséquent, la réflectivité à $Q_x = 0 \text{ \AA}^{-1}$ dépend non seulement de la nature chimique des interfaces en question mais aussi de leurs fluctuations en hauteur. Pour tenir compte de la rugosité, nous allons modéliser l'interface non plus comme un changement abrupt d'indice ou de densité électronique mais comme une évolution progressive de la densité (fig. 2-5-3)^[Nev80]. C'est le modèle dit de la couche de passage.

Une distribution des fluctuations de hauteur gaussienne conduit à une densité électronique donnée par :

$$\langle \rho \rangle_{xy}(z) = \rho_{\infty} + (\rho_{\text{air}} - \rho_{\infty}) \operatorname{erf} \left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma} \right) \quad (2-5-3-1)$$

avec erf la fonction d'erreur. En injectant cette densité électronique dans l'expression de la réflectivité (Eq. 2-5-2-5), on obtient finalement :

$$\frac{R(Q_z)}{R_F(Q_z)} = \left| \frac{1}{\rho_{\infty}} \int \frac{d\langle \rho \rangle_{xy}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 \cdot e^{-Q^2 \sigma^2} \quad (2-5-3-2)$$

Par conséquent, l'effet de cette rugosité pour un profil gaussien est d'introduire une décroissance exponentielle supplémentaire de la réflectivité en fonction du vecteur de diffusion.

* Il s'agit d'une intensité recueillie pour des vecteurs d'onde, certes toujours dans le plan (x,z) de réflexion spéculaire, mais pour des valeurs de Q_x non nulles.

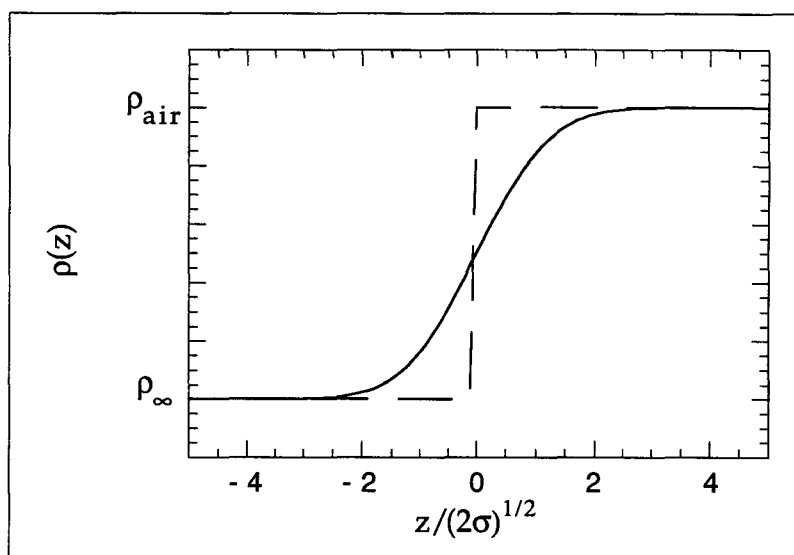


Figure 2-5-3- Profil de densité électronique pour une interface rugueuse, en pointillé l'interface abrupte, en trait plein : l'interface modélisée par la couche de passage.

Lorsqu'il y a plusieurs interfaces successives, il est tentant d'introduire une couche de passage par interface, chacune donnant lieu à une rugosité. Toutefois, si on ne tient pas compte des corrélations entre interfaces, ces rugosités n'ont pas de sens physique. Pour les décrire, il faudrait introduire dans les calculs une fonction de corrélation des fluctuations^[Dai92]. Cependant, elles peuvent être vues comme une incertitude sur la position de l'interface considéré. Seule la rugosité de l'interface avec l'air est en fait une vraie rugosité.

5-4- Montage expérimental :

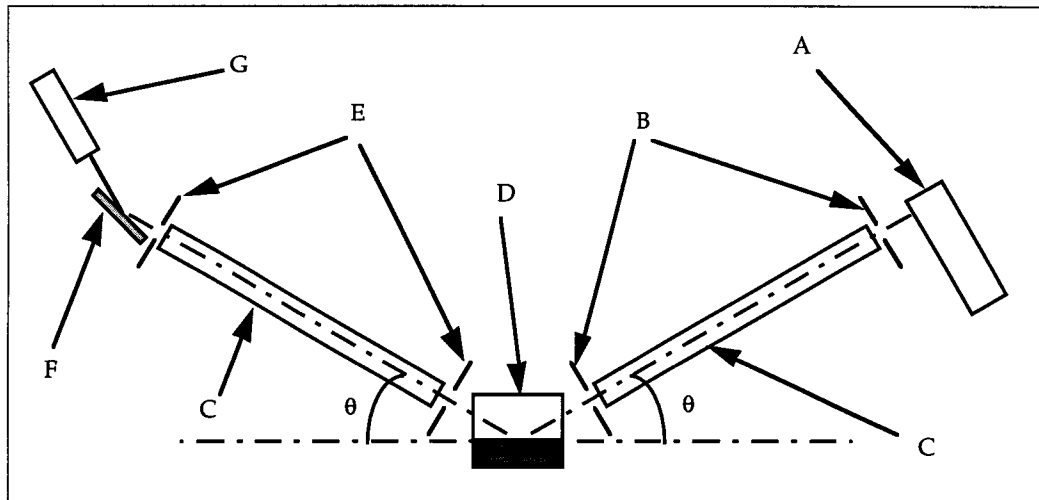
La figure 2-5-4 décrit schématiquement le montage expérimental utilisé. Il s'agit d'un goniomètre à deux bras l'un portant la source de rayons X tandis que l'autre porte le détecteur.

La source de rayons X est un tube classique à anticathode de Cuivre (A). Sa puissance est de 2kW.

Les fentes d'entrée (B) collimatent le faisceau dans le plan et perpendiculairement au plan, lui donnant la forme voulue et surtout une divergence minimale.

Comme en diffraction, l'échantillon est une couche monomoléculaire, déposée sur une cuve de Langmuir fermée par un capot (D). Elle est montée sur une translation verticale qui ajuste sa hauteur, afin de placer l'axe de rotation des deux bras (détecteur et tube) sur la surface de l'eau. Aussi bien le faisceau incident que le faisceau réfléchi se

croisent alors sur l'interface, respectant ainsi la géométrie de l'expérience. Les rayons X entrent et sortent de l'enceinte de la cuve par l'intermédiaire de fenêtres en Kapton.



A : Tube à rayons X, B : Fentes d'entrée ; C : tubes à vide ; D : Cuve de Langmuir et échantillon ; E : Fentes de sortie ; F : Monochromateur ; G : Détecteur NaI.

Figure 2-5-4- Montage expérimental de réflectivité des rayons X pour l'interface liquide air.

Le monochromateur est en position arrière (F), il s'agit d'un cristal de graphite qui sélectionne une longueur d'onde de $1,54\text{\AA}$ (raie K_{α} du cuivre). Un cristal de LiF a aussi été utilisé pour sélectionner précisément la longueur d'onde $\text{Cu } K_{\alpha_1}$, sans changement notable des spectres.

La détection se fait grâce à un détecteur NaI (G). Il s'agit d'un détecteur de type scintillateur. Un photon X entre dans le cristal de NaI et crée quelques photons de longueur d'onde optique. Ces photons optiques sont amplifiés par un photomultiplicateur alimenté sous haute tension (environ 1000V), puis transformés en un signal électrique, qui est ensuite détecté par une électronique adaptée. Ce type de détecteur mesure l'intensité globale des rayons X intégrée sur toute la surface de la fenêtre du détecteur, contrairement aux détecteurs de type P.S.D. vus au paragraphe 4-2-2 de ce chapitre, qui permettent de déterminer l'intensité en plusieurs endroits en même temps. Par contre, les scintillateurs sont plus sensibles, ce qui explique leur utilisation ici avec un générateur à tube, et sont moins fragiles vis à vis des hauts flux incidents (10000 coups par seconde). Mais leur résolution en énergie est mauvaise ($\Delta E/E = 55\%$).

La mesure d'un spectre se fait en mesurant pour chaque angle d'incidence l'intensité d'une part dans la direction spéculaire et d'autre part dans une direction hors spéculaire. Cette dernière permet une mesure du bruit de fond provoqué par la diffusion

par le volume du substrat. Ce bruit de fond est ensuite soustrait à l'intensité spéculaire ce qui permet de déterminer le signal de réflectivité *vrai*.

5-5- Analyse des spectres de réflectivité spéculaire :

Pour modéliser l'intensité réfléchiée dans la direction spéculaire, nous utilisons l'approche de Nevot et Croce^[Nev80] basée sur le formalisme de Paratt^[Gou93]. Le film est divisé en couches de densité électronique constante. Les interfaces sont modélisées chacune par une couche de passage décrite par une fonction erreur (cf. §5-3).

Le nombre de couches est fixé *a priori* d'après la structure de la molécule. Les paramètres ajustés sont les épaisseurs, les rugosités correspondantes et enfin les paramètres δ et β , déterminant l'indice pour chacune des couches par la formule suivante :

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2-5-5-1)$$

avec :

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} N \sum_i r_e Z c_i \quad (2-5-5-2)$$

avec λ la longueur d'onde, N un facteur d'échelle, $r_e = 2.818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ le rayon classique de l'électron. La somme sur i est faite sur tous les types d'atomes dans la couche, Z étant leur numéro atomique et c_i leur multiplicité dans la couche. La partie imaginaire (β) est elle aussi fonction du nombre d'électrons, mais comme on a toujours $\delta \gg \beta$, l'absorption est négligeable. Finalement, après ajustement, le programme fournit un profil électronique suivant l'axe z ainsi qu'un ensemble de paramètres : épaisseurs, rugosités et indices. Le nombre de couches est déterminé comme le nombre physiquement acceptable permettant de décrire au mieux les mesures expérimentales grâce à cette méthode. La validité des paramètres nécessite que l'épaisseur de l'interface, i.e. sa rugosité, soit inférieure à l'épaisseur des deux couches voisines. Par conséquent, à la suite de l'ajustement, la vérification de la validité physique des paramètres doit comprendre un examen des rugosités trouvées, qui doivent être faibles par rapport à la taille des couches, ainsi que des densités électroniques des couches qui doivent être différentes.

L'analyse des spectres de réflectivité spéculaire consiste à déterminer les paramètres optimum qui ajustent au mieux la courbe expérimentale par le modèle.

L'ajustement est fait par le programme *Speedo* écrit par R.M. Suter et M.A. Knewton*. Il cherche à minimiser le χ^2 , défini comme l'écart quadratique moyen du modèle par rapport aux points expérimentaux :

$$\chi^2 = \frac{1}{N-v} \sum_i \left[\frac{y_i - f(x_i)}{\sqrt{y_i}} \right]^2 \quad (2-5-5-3)$$

N est le nombre de points expérimentaux, v le nombre de variables indépendantes à l'ajuster, (x_i, y_i) les points expérimentaux, $f(x_i)$ la fonction d'ajustement, $\sqrt{y_i}$ la barre d'erreur de la mesure de l'intensité. L'algorithme d'ajustement applique une méthode dite de Monte-Carlo optimisé dynamiquement grâce à une technique de «recuit thermique» simulé (Thermal Annealing)^[Bir93, Bou92, Pre92]. Cette technique permet de trouver dans l'espace des paramètres le minimum absolue du χ^2 . L'algorithme ne se bloque pas dans un minimum local, la température lui permettant d'en «sortir» pour trouver le vrai minimum du χ^2 . Cet effet peut-être comparé à celui de la température réelle pour les minima locaux de l'énergie libre en thermodynamique.

Le programme a besoin de valeurs initiales pour les paramètres, ainsi que de bornes inférieures et supérieures entre lesquelles, l'ajustement cherche la meilleure solution. Ces valeurs sont déterminées *a priori* de manière à obtenir des valeurs raisonnables en fonction des caractéristiques physiques et chimiques connues ou supposées du système. Le programme permet de calculer une barre d'erreur pour chaque paramètre. Celle-ci est égale à la variation du paramètre pour obtenir une variation du χ^2 d'une unité, en laissant les autres paramètres flotter dans leurs intervalles respectifs. Cette méthode résulte d'une convention classiquement prise en réflectivité des rayons X^[Dai92, Bou93, Bir93]. La réflectivité est modélisée en tenant compte des facteurs expérimentaux tels que la divergence du faisceau incident. Enfin, cette démarche d'exploitation des données a été confrontée à d'autres démarches, et a donné des résultats comparables^[Bir93].

* Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, USA.

Références chapitre 2 :

- Aka92** S. Akamatsu, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1992.
S. Akamatsu, F. Rondelez, J. Phys. II France, 1, (1991) 1309.
- Ale42** E.A. Alexander, Proc. Roy. Soc. A, 179, (1942) 486.
- Aga79** B.K. Agarwal, X-Ray Spectroscopy, Springer Verlag, Berlin, 1979.
- Bib91** A.M. Bibo, C.M. Knobler, I.R. Peterson, J. Phys. Chem., 95, (1991), 5591.
- Bir93** W.R. Birch, PhD Thesis, Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, U.S.A., 1993.
- Bon95** M. Bonnier, O. Bouloussa, communication personnelle.
- Bou93** L. Bourdieu, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1993.
- Bou92** D. Bouzida, S. Kumar, R.H. Swendsen, Phys. Rev. A, 45, (1992) 8894.
- Dai92** J. Daillant, O. Belorgey, J. Chem. Phys., 97, (1992) 5824 et 5837.
L. Bourdieu, J. Daillant, D. Chatenay, A. Braslau, D. Colson, Phys. Rev. Lett., 72, (1994) 1502.
- Fey64** The Feynman Lectures on Physics, R.P. Feynman, Addison Wesley, New York, 1964.
- Gol94** M. Goldmann, P. Nassoy, F. Rondelez, A. Renault, S. Shin, S.A. Rice, J. Phys. II France, 4, (1994) 773.
- Gou93** A. Goudot, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI, 1993.
- Gui64** A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Dunod, Paris, 1964.
- Jac92** D. Jacquemain, S. Grayer-Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz, Angew. Chem. Int. Engl. Ed., 31, (1992) 30.
- Kag93** V.M. Kaganer, E.B. Loginov, Phys. Rev. Lett., 71, (1993) 2599.
I.R. Peterson, V.M. Kaganer, Phys. Rev. Lett., 73, (1994) 102.
- Ken91** R.M. Kenn, C. Böhm, A.M. Bibo, I.R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen, K. Kjaer, J. Phys. Chem., 95, (1991) 2092.
- Ken94** R.M. Kenn, PhD Thesis, Johannes Gutenberg University, Mainz, 1994.
- Kja89** K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, P. Tippman-Krayer, H. Möhwald, J. Chem. Phys., 93, (1989) 3200.
- Kit76** C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, New York, 1976.
- Kos73** J.M. Kosterlitz, D.R. Thouless, J. Phys. C, 6, (1973) 1181.
D.R. Nelson, B.I. Halperin, Phys. Rev. B, 19, (1979) 2457.

- Lan64** L. Landau, E. Lifchitz, Physique théorique, Tome 2, Théorie des champs, Ed. Mir, Moscou, 1964.
- Nev80** L. Nevot, P. Croce, Rev. Phys. Appl., 15, (1980) 761.
- Pei35** R.E. Peierls, Ann. Inst. Henri Poincaré, 5, (1935) 177.
L.D. Landau, Phys. Z.- Sowjetunion II, (1937) 26.
- Pre92** W.H. Press, W.T. Vetterling, S.A. Teukolsky, B.P. Flannery, Numerical Recipes in Fortran (2nd Ed.), Cambridge University Press, New York, 1992.
- Rob92** I.K. Robinson, D.J. Tweet, Rep. Prog. Phys., 55, (1992) 599.
- Sin88** S.K. Sinha, E.B. Sirota, S. Garoff, H.B. Stanley, Phys. Rev. B, 38, (1988) 2297.
- Vin82** G.H. Vineyard, Phys. Rev. B, 26, (1982) 4146.
- War69** B.E. Warren, X-Ray diffraction, Dover Publication, New York, 1969.
- Was89** S.R. Wasserman, Y.T. Tao, G.M. Whitesides, Langmuir, 5, (1989) 1074.

CHAPITRE 3 :

ETUDE THERMODYNAMIQUE : CINÉTIQUE DE L'HYDROLYSE DES ALKOXYSILANES A L'INTERFACE ENTRE L'EAU ET L'AIR.

Dans ce chapitre, nous allons montrer que la tête trialkoxysilane s'hydrolyse au contact de l'eau pour donner une tête trihydroxysilane. Les mesures de pression superficielle sont sensibles à ce changement et vont permettre d'étudier la cinétique d'hydrolyse des molécules à l'interface entre l'eau et l'air. Nous pourrons alors déterminer les évolutions de la cinétique avec le pH de la sous-phase et avec la température. Enfin, nous comparerons les résultats obtenus sur ce système bidimensionnel avec les données correspondantes sur l'hydrolyse des alcoxysilanes en solution aqueuse tridimensionnelle.

1- CONSIDERATIONS GENERALES SUR L'HYDROLYSE DES ALKOXYSILANES EN MILIEU BIDIMENSIONNEL :

Au chapitre 1, paragraphe 3-1, nous avons vu que la polymérisation des silanes à trois dimensions s'effectue par un processus à deux étapes : hydrolyse au contact de l'eau des groupes réactifs alkoxy, puis condensation des molécules de silane hydrolysées par formation de liaisons siloxanes. Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser surtout à l'hydrolyse. De manière générale, elle s'effectue par attaque nucléophile des molécules d'eau, et en particulier du doublet libre de l'oxygène, sur la liaison Si – O, suivant le mécanisme de la figure 3-1-1 :

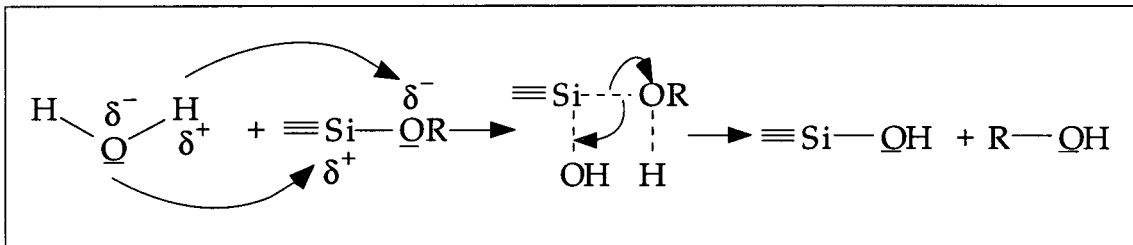


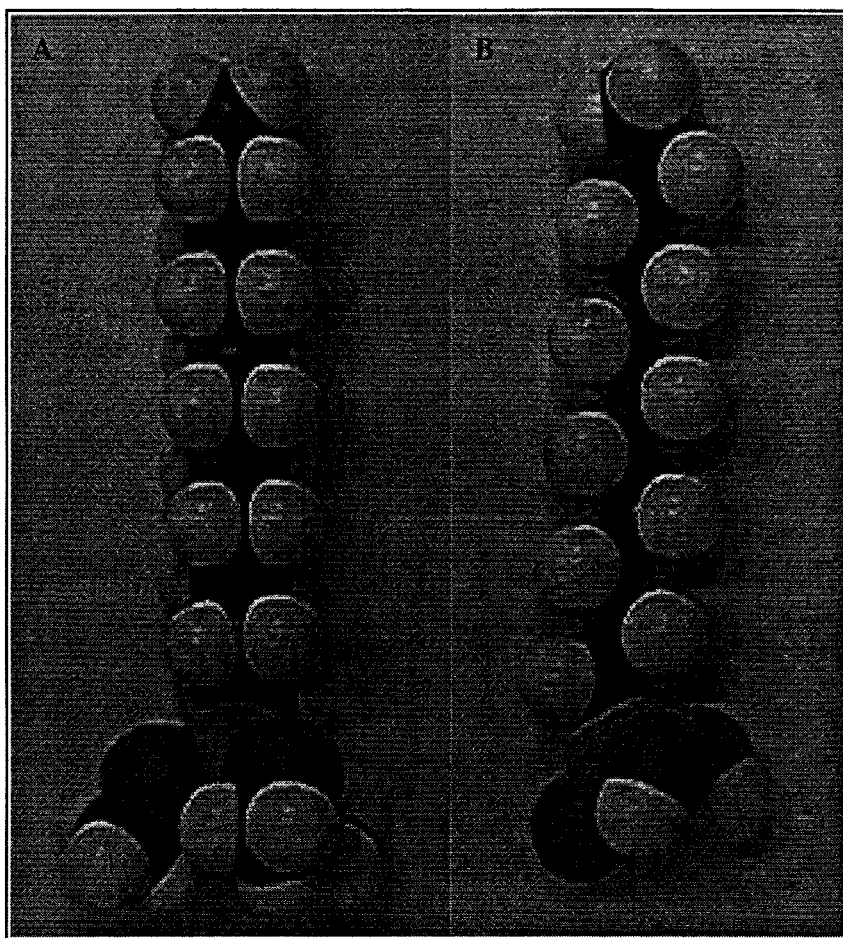
Figure 3-1-1- Mécanisme réactionnel d'hydrolyse des alcoxysilanes par attaque nucléophile sur l'atome de silicium.

Aelion & al ont montré que l'hydrolyse est catalysée à la fois par les protons (H^+) et par les ions hydroxydes (OH^-) respectivement en pH acide et en pH basique^[Ael50].

Dans le cas de l'*n*-Octadécyltriméthoxysilane (OTMS), $CH_3 - (CH_2)_{17} - Si - (OCH_3)_3$, l'hydrolyse complète de la molécule conduit à l'octadécyltrihydroxysilane, $CH_3 - (CH_2)_{17} - Si - (OH)_3$. Cette transformation de la tête polaire est illustrée sur la figure 3-1-2, qui présente les modèles moléculaires correspondants.

Sur cette figure, on constate que l'hydrolyse provoque le remplacement du groupe triméthoxysilane très encombrant (section transverse de plus de 40\AA^2) par le groupe trihydroxysilane de section très inférieure (environ 20\AA^2). Dans la géométrie bidimensionnelle des couches de Langmuir, il est important de comparer la section transverse de la tête polaire à celle de la chaîne aliphatique. En effet, ce rapport limite la conformation des molécules, comme nous l'avons souligné au chapitre 1 paragraphe 1-3-4. Ici, la chaîne aliphatique est une chaîne hydrocarbonée saturée à 18 carbones dont il est connu que la section est de l'ordre de 20\AA^2 , lorsqu'elle est dans une configuration plane, zigzag, et *all trans* (sans défaut gauche). Par conséquent, pour la molécules d'OTMS non hydrolysée, la tête polaire est beaucoup plus large que la chaîne aliphatique. Par contre,

pour la molécule complètement hydrolysée, les sections transverses des deux parties de la molécule amphiphile sont du même ordre de grandeur.



*Figure 3-1-2- Modèles moléculaires de l'OTMS (*n*-Octadécyltriméthoxysilane) avant (A) et après l'hydrolyse (B), échelle : 1cm = 2,1Å.*

Cette forte différence entre les sections transverses va avoir des conséquences sur les isothermes de pression superficielle. Avant hydrolyse, l'état de compacité maximale va être imposée par les têtes polaires. On peut s'attendre à une aire par molécule limite avant *collapse* de l'ordre de 40\AA^2 . Pour minimiser l'énergie libre du système les chaînes aliphatiques peuvent adopter deux configurations différentes. Soit les chaînes aliphatiques vont avoir tendance à adopter une configuration étirée *all trans* et à s'incliner fortement afin de maximiser leurs interactions de Van der Waals (attractives). Soit l'introduction de défauts gauches et de désordre de position n'est pas trop défavorable énergétiquement, et les chaînes adoptent alors un état liquide.

Après hydrolyse, l'état de compacité maximale va être déterminé par la section de la chaîne aliphatique, puisque la tête polaire présente une section équivalente à celle de la chaîne. On s'attend donc à une aire par molécule limite avant le *collapse* de 20\AA^2 . La

minimisation de l'énergie libre va conduire à un état de compacité maximale des chaînes et à un comportement identique à celui des acides gras de longueur de chaîne équivalente. Les interactions de Van der Waals entre chaînes vont pouvoir agir et par conséquent, en phase condensée, les chaînes devraient être étirées en configuration *all trans* et verticales.

Au cours du temps écoulé depuis le dépôt de la monocouche, i.e. au cours de l'hydrolyse, l'évolution de la section transverse des molécules doit donc induire des modifications des caractéristiques macroscopiques des couches de Langmuir d'OTMS. Les isothermes $\pi - A$ devraient être capables de les révéler. L'hydrolyse étant catalysée par les protons et les ions hydroxydes, on peut s'attendre aux mêmes évolutions suivant le pH de la sous-phase qu'en fonction du temps passé au contact de l'eau. Compte tenu que cette réaction chimique est activée thermiquement, des évolutions des cinétiques avec la température sont attendues.

2- ISOTHERMES DE PRESSION SUPERFICIELLE :

2-1- Conséquences de l'hydrolyse des têtes polaires sur les mesures thermodynamiques :

2-1-1- Résultats expérimentaux à pH=5,5±0,5 :

Les isothermes de pression pour une monocouche d'OTMS ont tout d'abord été mesurées sur une surface d'eau au pH neutre de $5,5 \pm 0,5^*$, puisque d'après Aelion & al nous savons qu'à ce pH, l'hydrolyse est la plus lente^[Ael50]. Dans le but de déceler des modifications dans l'isotherme dues à l'hydrolyse, les courbes ont donc été mesurées pour différentes valeurs du temps écoulé depuis le dépôt sur l'eau et ont été tracées figure 3-2-1 dans la gamme d'aire par molécule de 15 à 60 Å².

On constate que les isothermes sont radicalement différentes selon que la mesure est faite à temps court ou à temps long. Dans les premières heures après le dépôt (courbes A & B), l'isotherme $\pi - A$ présente seulement deux régions. De 60 à 40 Å² par molécule, la pression superficielle croît doucement lorsque l'aire par molécule diminue. La compressibilité apparente** est assez forte et varie de 0,1 à 0,02 m.mN⁻¹. En dessous

* Il s'agit de l'eau pure au contact du CO₂ de l'air qui, dissout dans la sous-phase, l'acidifie légèrement à pH=5,5.

** La compressibilité apparente a été déterminée par dérivation numérique de l'isotherme de pression superficielle correspondante. Par conséquent, la signification physique de la valeur absolue du paramètre n'est pas assurée. Cependant, à la condition d'employer le même banc de mesure pour mesurer les isothermes, i.e. à compression identique, les variations de cette grandeur extraite des courbes expérimentales, peuvent être attribuées à des changements de la physique des systèmes.

de 40\AA^2 par molécule, pour la courbe mesurée deux minutes après le dépôt, on observe un quasi plateau. Dans cette partie de la courbe, on peut atteindre des aires par molécule inférieures à 20\AA^2 , la section transverse d'une chaîne hydrocarbonée, sans que rien n'apparaisse dans le relevé de pression.

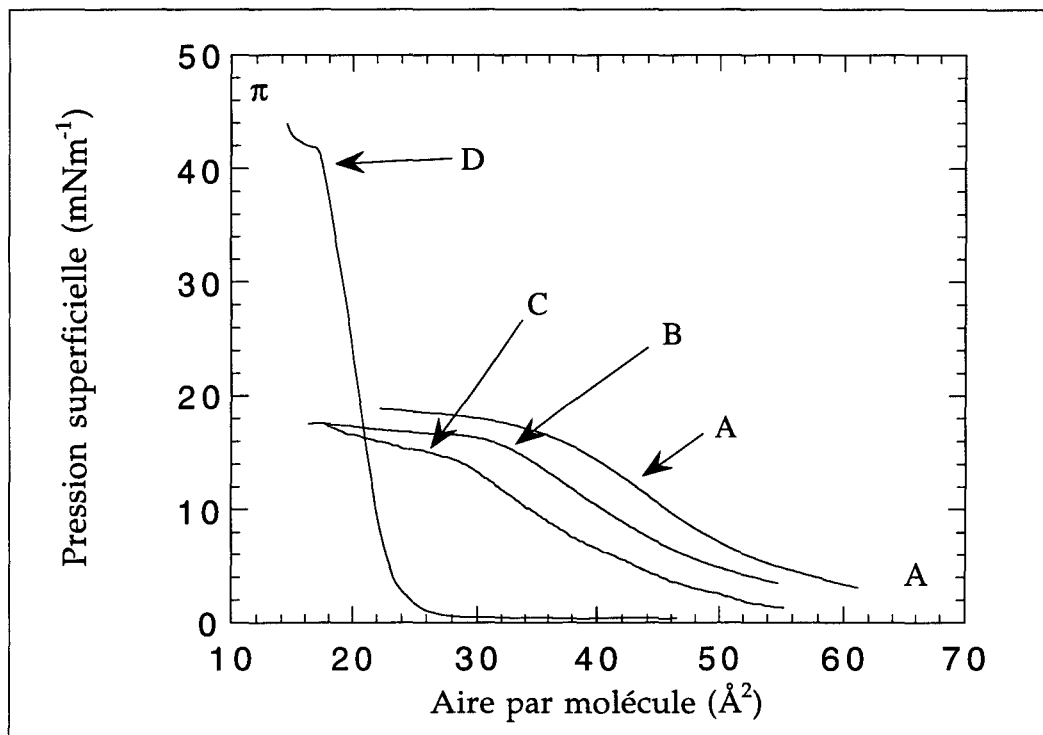


Figure 3-2-1- Isothermes de pression superficielle en fonction de l'aire par molécule ($\pi - A$) pour une monocouche d'OTMS, 2 minutes (courbe A), une heure (courbe B), 8 heures (courbe C), et 20 heures (courbe D) après le dépôt sur une eau de $pH = 5,5 \pm 0,5$, à la température de $T = 20 \pm 0,5^\circ C$, durée totale de la compression : 40 minutes.

Huit heures après le dépôt (courbe C), l'isotherme présente les mêmes caractéristiques qu'aux temps courts. En particulier, les valeurs de la pression évoluent peu pour la partie de la courbe correspondant aux plus basses aires par molécule (à la dispersion près des mesures). Par contre, l'aire par molécule a diminué fortement. La limite entre les deux régions de l'isotherme s'est décalée. Dans cette courbe, elle se trouve maintenant à $29 \pm 2 \text{\AA}^2$.

Quinze heures après le dépôt de la monocouche, l'isotherme est radicalement différente. Les courbes obtenues présentent trois régions différentes (fig. 3-2-1, courbe D). Au dessus de $27 \pm 1 \text{\AA}^2$ par molécule, un plateau de pression superficielle à la valeur de $\pi = 0,5 \pm 0,3 \text{mNm}^{-1}$ est observé. A partir de $27 \pm 1 \text{\AA}^2$, une nouvelle région commence. Elle est caractérisée par une forte augmentation de la pression lorsque l'aire par molécule diminue. La compressibilité apparente est très faible et varie entre 0,007 et

0,004 m.mN⁻¹. Cette région se termine vers $19 \pm 1 \text{ \AA}^2$ par molécule, par une rupture de pente donnant naissance à la troisième région de l'isotherme, qui peut être clairement attribuée, au *collapse* de la monocouche. Par la suite, aucune évolution temporelle de l'isotherme n'a pu être détectée.

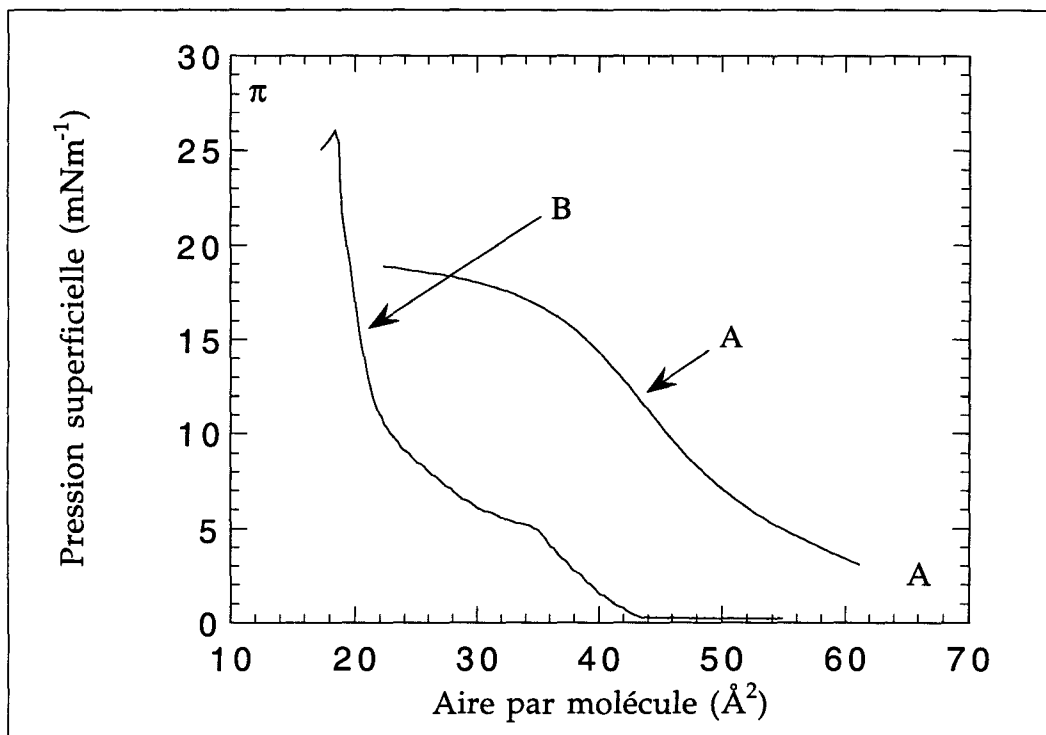


Figure 3-2-2-A- Comparaison de l'isotherme de $\pi - A$ dans l'état initial pour une monocouche d'OTMS (courbe A) avec l'isotherme de un acide gras présentant une phase LE à 20°C, l'acide pentadécanoïque (courbe B).

Afin de comparer les propriétés de ce système à celui des acides gras à longue chaîne, nous avons mesuré les isothermes à 20°C de l'acide pentadécanoïque $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{13} - \text{COOH}$ qui présente une phase liquide à température ambiante, et de l'acide stéarique $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{16} - \text{COOH}$ qui possède une chaîne hydrocarbonée de taille équivalente à la molécule d'OTMS.

La figure 3-2-2-A compare l'isotherme de l'acide pentadécanoïque avec l'isotherme de l'OTMS immédiatement après le dépôt. L'acide pentadécanoïque présente pour les aires par molécule supérieures à 44 \AA^2 , un plateau de transition entre la phase gaz et la phase liquide expansé (LE). Celle ci s'étend de 44 à 35 Å². Elle est suivie d'une seconde transition entre la phase LE et une phase LC. Un *kink* peut être repéré dans la courbe pour une valeur de pression de 23 mNm⁻¹. La phase liquide expansé de l'acide présente une compressibilité entre 0,05 et 0,06 m · mN⁻¹.

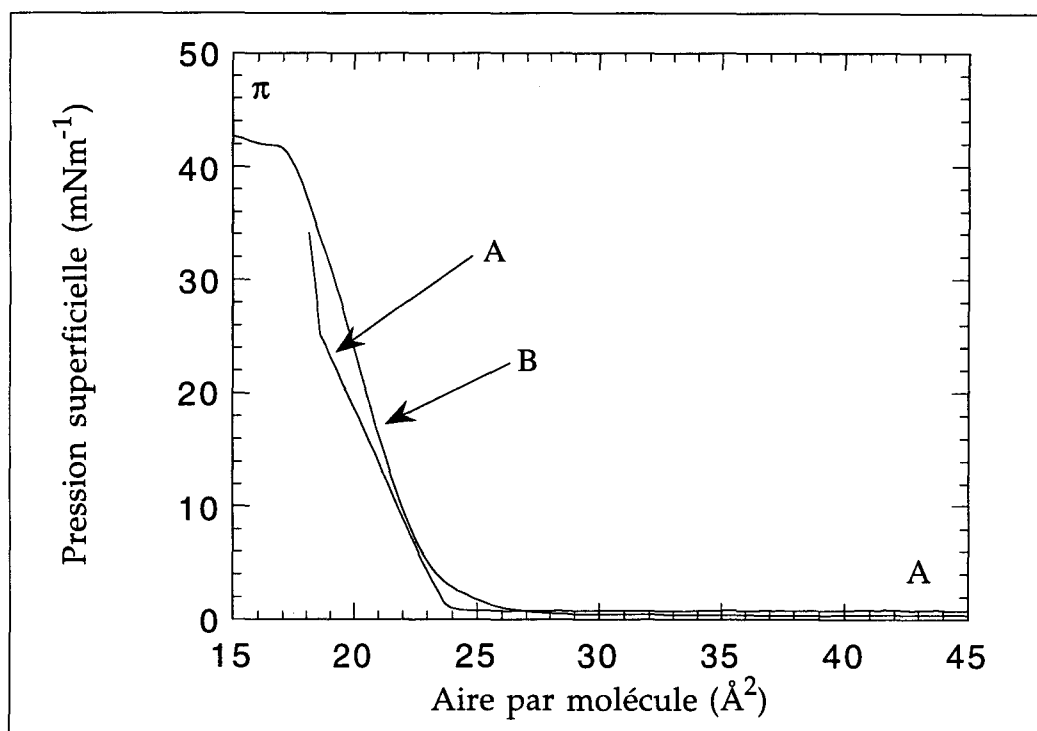


Figure 3-2-2-B- Comparaison de l'isotherme de $\pi - A$ dans l'état final pour une monocouche d'OTMS (courbe B) avec l'isotherme de l'acide gras correspondant, l'acide stéarique (courbe A). La température est de 20°C.

La figure 3-2-2-B compare l'isotherme de l'acide stéarique avec celle de l'OTMS dans l'état final. L'acide stéarique présente jusqu'à 24 \AA^2 par molécule, un plateau de coexistence gaz-liquide condensé. A 24 \AA^2 par molécule, une augmentation de pression termine le plateau. Elle correspond à la phase liquide condensé dont la compressibilité est de l'ordre de $0,01 \text{ m} \cdot \text{mN}^{-1}$. A la pression de 24 mNm^{-1} , un *kink* apparaît. Il correspond à la transition vers une phase quasi cristalline du diagramme de phase générique (fig. 1-1-6). Il faut remarquer que l'acide stéarique présente dans la partie la plus condensée de l'isotherme un *kink* et donc deux phases différentes qui n'apparaissent pas pour l'OTMS.

2-1-2- Etat initial (courbe A) :

Immédiatement après le dépôt, les isothermes $\pi - A$ d'OTMS sont caractéristiques d'un système dont l'état condensé est fixé par une grosse tête polaire. En effet, le pseudo plateau observé en dessous de 45 \AA^2 par molécule peut persister à des aires par molécule inférieures à 20 \AA^2 , la section d'une chaîne hydrocarbonée. Cela indique que le *collapse*, c'est à dire la transition vers la troisième dimension est en train de se produire. La pente de l'isotherme diminue de moitié quand on passe de la première région à la seconde. Ce pseudo plateau correspond donc à une phase deux fois plus compressible que la précédente dans le diagramme $\pi - A$. L'apparition d'une telle phase,

pour une telle densité de surface, ne peut s'expliquer que par un échappement progressif des molécules vers la troisième dimension. Cette transition vers la troisième dimension apparaît vers $40 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule. Cette valeur est bien comparable à la section de la tête triméthoxysilane.

2-1-3- Etat final de la couche (courbe D) :

Plus de vingt heures après le dépôt, les isothermes d'OTMS sont cette fois caractéristiques d'un système où la tête polaire présente une section inférieure ou égale à celle de la chaîne hydrocarbonée. En effet, le *collapse* a lieu à $19 \pm 1 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond aux valeurs relevées pour les acides gras à longue chaîne où l'isotherme est caractéristique d'un empilement des molécules déterminé par les chaînes. Les interactions de Van der Waals entre chaînes conduisent classiquement à une aire par molécule en phase condensée de 20 \AA^2 . Elles conduisent aussi à une compressibilité ($0,007 - 0,004 \text{ m} \cdot \text{mN}^{-1}$) plus faible d'un ordre de grandeur que celle mesurée dans les premières heures après le dépôt ($0,1 - 0,02 \text{ m} \cdot \text{mN}^{-1}$).

2-1-4- Etat intermédiaire (courbe B & C) :

Sur la figure 3-2-1, nous voyons que l'isotherme de la courbe A s'est décalée de 3 \AA^2 vers les petites aires par molécule au bout d'une heure (courbe B), et de 10 \AA^2 au bout de 8 heures. Nous avons mesuré une série d'isothermes pour ce composé à différents temps entre le dépôt et le début de la compression. Celles-ci se décalent progressivement avec le temps de réaction. Cette observation est cohérente avec une transformation progressive de la tête polaire de la forme triméthoxysilane vers la forme trihydroxysilane. En effet, la monocouche est composée de deux types de molécules, les molécules non hydrolysées, et les molécules hydrolysées.

Puisque le système est un mélange, il est utile de déterminer si le comportement se rapproche du mélange idéal (interaction A-B plus forte que les interactions A-A et B-B) ou de la ségrégation (interaction A-A et B-B plus forte que les interactions A-B). Si le mélange est idéal, la pression de *collapse* évolue de sa valeur initiale (environ 16 mNm^{-1}) jusqu'à sa valeur finale (environ 40 mNm^{-1}) ; or la figure 3-2-1 montre que la pression de *collapse* diminue légèrement. Cette diminution peut être attribuée à un artefact expérimental (baisse du niveau d'eau et/ou démouillage de la lame de Wilhelmy) et n'est pas cohérente avec le mélange idéal qui prédit une augmentation. De plus, dans l'état final, elle est radicalement différente et plus grande. Par conséquent, le système tend à se ségréger.

La région de basse pression des isothermes correspond au *collapse* des domaines de molécules non hydrolysées. Leur nombre diminuant, l'aire par molécule macroscopique, pour laquelle ce *collapse* a lieu, décroît au cours de l'hydrolyse. Pour illustrer cet effet, les aires du premier *collapse* ont été relevées pour chaque isotherme, et nous les avons reportées dans le graphe de la figure 3-2-3. Il montre clairement qu'avec le temps passé sur l'eau, l'aire de *collapse* diminue jusqu'à atteindre la valeur de 20\AA^2 , correspondant à l'aire finale attendue après hydrolyse de la molécule.

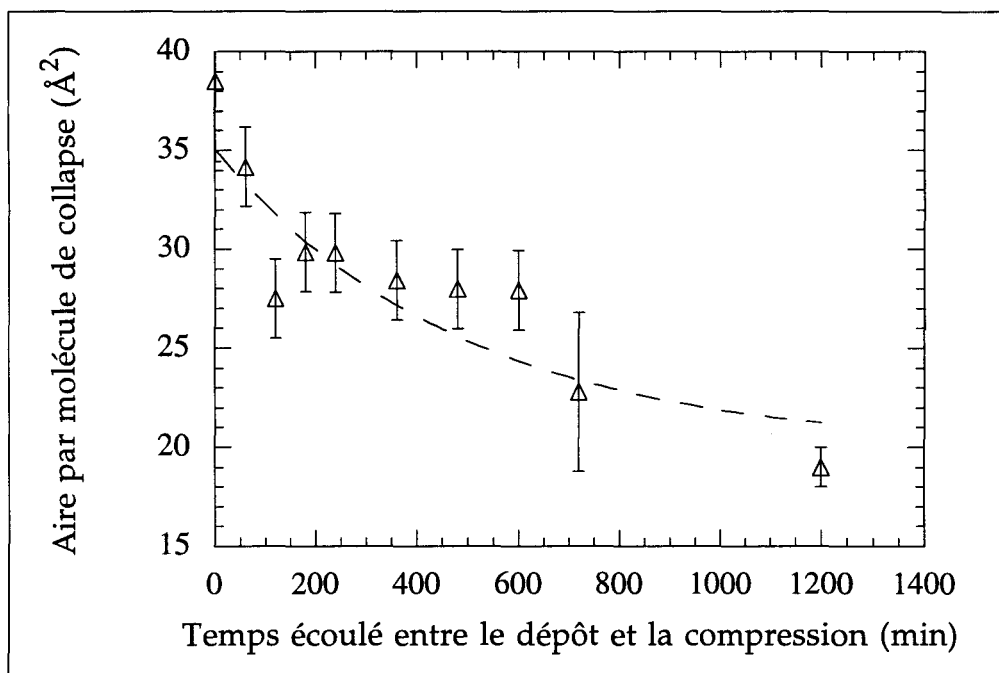


Figure 3-2-3- Aire du premier collapse en fonction du temps écoulé entre le dépôt et la compression pour une monocouche d'OTMS sur de l'eau à $pH = 5,5 \pm 0,5$, une température de $20\text{ }^\circ\text{C}$. Le pointillé est un guide pour l'œil. L'aire est déterminée comme l'endroit où l'isotherme π -A voit sa pente diminuer (i.e. sa compressibilité augmenter) dans la figure 3-2-1.

Nous devrions en principe observer le *collapse* des molécules hydrolysées. Sur la sous-phase de pH neutre, celui ci intervient à des aires par molécule trop faibles pour être observées avec notre montage expérimental et aux temps explorés ici. Par exemple, pour la courbe mesurée 8 heures après le dépôt, la fraction de molécules hydrolysées est estimée à partir de leur aire par molécule de *collapse* à 0,6. Par conséquent le *collapse* des molécules hydrolysées doit se situer vers 12\AA^2 . Cette aire ne peut être atteinte sur notre cuve sans être obligé de déposer les molécules à une aire inférieure au *collapse* de la monocouche avant hydrolyse. Enfin, nous n'avons pas cherché à atteindre des temps pour lesquels le *collapse* des molécules hydrolysées a lieu à une aire mesurable pour des raisons qui seront précisées *infra* (§3-1).

La valeur des barres d'erreur données ici est la plus grande valeur entre la résolution expérimentale (1\AA^2) et la dispersion des valeurs relevées pour une série d'isothermes mesurées dans les mêmes conditions. Pour les mesures au début de l'évolution, elles sont grandes ($\pm 3\text{\AA}^2$ en moyenne). Cela témoigne d'une forte dispersion des résultats. Ce manque de reproductibilité est assez caractéristique d'une monocouche peu stable à l'interface eau air. Ceci est l'indication d'un faible caractère amphiphile de la molécule d'OTMS non hydrolysée, causée par la présence de trois groupes méthyles n'ayant aucune interaction attractive avec l'eau.

L'évolution temporelle des propriétés thermodynamiques des films d'n-alkyltrialkoxysilanes à l'interface eau air s'explique par l'hydrolyse des groupes alkoxy, ici méthoxy. Elle fait progressivement passer le système d'un comportement où l'encombrante tête triméthoxysilane impose une aire par molécule minimale, qui conduit à une conformation désordonnée des chaînes, à un comportement où la tête trihydroxysilane des molécules complètement hydrolysées ne joue plus aucun rôle, permettant aux chaînes aliphatiques de se rapprocher jusqu'à leur distances classiques. L'évolution des propriétés macroscopiques indique qu'au cours de la réaction, le mélange de molécules hydrolysées et de molécules non hydrolysées subit une ségrégation.

2-2- Effet du pH de la sous-phase :

Nous avons déposé une monocouche sur trois sous-phases différentes : une de $\text{pH} = 1,5$, cas acide, une de $\text{pH} = 5,5$, cas neutre et enfin une de $\text{pH} = 12,0$, cas basique. Les résultats sont donnés figure 3-2-4.

Pour le cas acide et pour le cas basique, nous retrouvons une isotherme correspondant à un système où la tête polaire ne perturbe pas le comportement des chaînes aliphatiques, tout comme pour l'isotherme obtenue après vingt heures sur sous-phase neutre. Cela montre clairement qu'au bout d'une heure, sur un milieu acide ou basique, l'hydrolyse est terminée, ce qui n'est pas le cas sur le milieu neutre à temps court. Par conséquent, **en couche de Langmuir, l'hydrolyse est catalysée par les protons et les ions hydroxydes.**

Nous avons observé dans le cas d'une sous-phase acide, que l'isotherme finale (fig. 3-2-3, courbe A) est obtenue à condition que la mesure soit faite une demi-heure après le dépôt. Si la mesure est faite plus tôt, on obtient une situation intermédiaire

résultant du mélange des isothermes A & D de la figure 3-2-1, conformément à ce que nous avons expliqué au paragraphe 2-1-4. Dans ce cas, la fraction de molécules non hydrolysées est très petite en raison de la rapidité de l'hydrolyse. Par conséquent, le *collapse* des domaines de molécules hydrolysées intervient pour une aire par molécule détectable par notre montage expérimental. Sur une sous-phase basique (pH = 12), aucune situation intermédiaire n'a pu être détectée au delà des dix minutes nécessaires à la préparation de la couche. Cela indique que la catalyse à pH = 12 semble plus efficace que celle à pH acide. Nous reviendrons sur ce point plus loin dans le texte (§ 3-5)

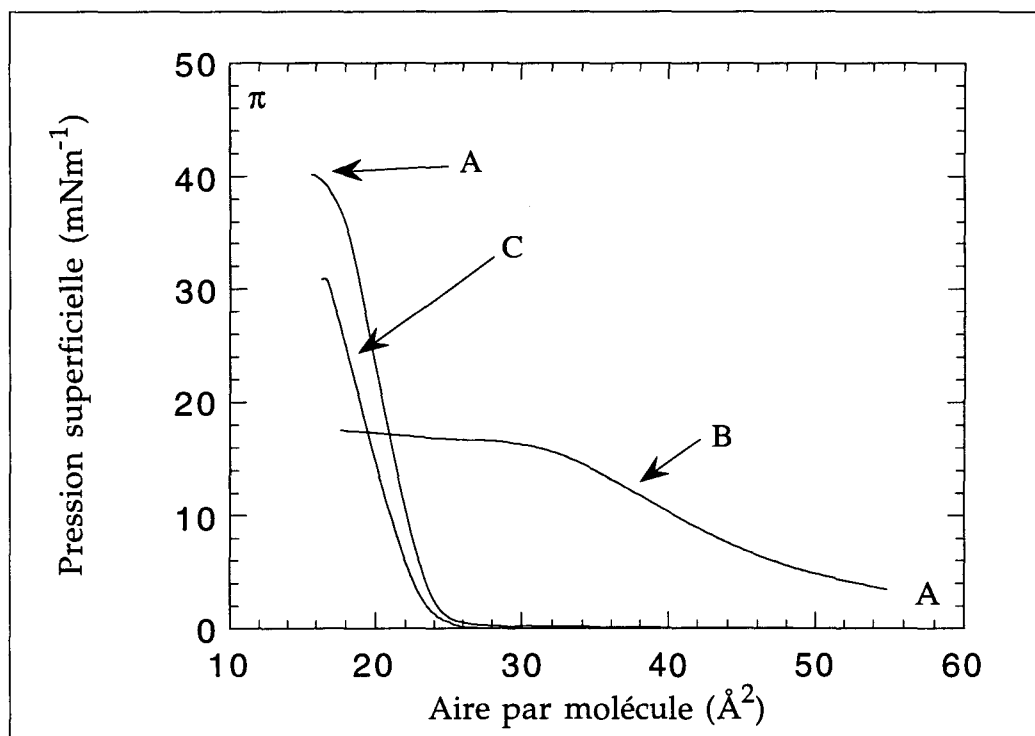


Figure 3-2-4- Influence du pH de la sous-phase sur l'isotherme π -A de l'OTMS à 20°C, courbe A : pH = 1,5 ± 0,5, courbe B : pH = 5,5 ± 0,5, courbe C : pH = 12,0 ± 0,5. Toutes les isothermes sont mesurées une heure après le dépôt sur l'eau.

Le pH de la sous-phase employée peut être utilisé comme moyen d'accélérer l'étape d'hydrolyse des groupes méthoxysilanes. Il constitue un paramètre de contrôle de la vitesse du processus.

2-3- Comparaison avec les acides gras :

Dans l'état initial, la compressibilité de la phase observée avant le *collapse* à $40 \pm 5 \text{Å}^2$ par molécule peut être comparée à celle d'une phase liquide expansé dans les acides gras. Pour notre système, elle vaut $0,1 - 0,02 \text{m} \cdot \text{mN}^{-1}$ Pour l'acide pentadécanoïque qui présente une phase LE à température ambiante,

($\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{13} - \text{COOH}$), elle vaut de $0.05 - 0.06 \text{ m} \cdot \text{mN}^{-1}$ en phase liquide expansé (L_1)^[Bib91]. Les ordres de grandeur étant les mêmes, on peut raisonnablement conclure qu'avant l'hydrolyse, la phase, qui se termine à $40 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule est une phase où les chaînes hydrocarbonées sont dans un état liquide. L'apparition d'une telle phase peut s'expliquer en considérant que la tête triméthoxysilane empêche les molécules de se rapprocher suffisamment. Cette phase liquide est stabilisée par l'entropie générée par le désordre des chaînes. Elle est plus importante que l'énergie d'interaction qui serait gagnée en les inclinant fortement d'un angle, que l'on peut estimer à 60° , pour remplir l'espace créée par les têtes triméthoxysilanes. Malgré tout, on peut s'étonner qu'une telle phase liquide intervienne pour une molécule dont la chaîne possède 18 carbones. En effet, l'acide gras à longueur de chaîne équivalent, l'acide stéarique, ne présente pas de phase liquide à la température de 20°C . Il y a donc une interaction supplémentaire dans ce système qui défavorise une phase aux molécules inclinées par rapport à l'apparition de désordre dans les chaînes.

Dans l'état final, la compressibilité de la couche d'OTMS en phase condensée (entre $0,007$ et $0,004 \text{ m} \cdot \text{mN}^{-1}$) apparaît plus petite que celle mesurée sur l'acide stéarique en phase LC ($0,01 \text{ m} \cdot \text{mN}^{-1}$). De plus, la partie condensée de l'isotherme B de la figure 3-2-2-B ne révèle aucun point particulier comme un changement de compressibilité (*kink*) rencontré dans les isothermes d'acides gras (cf. courbe A, figure 3-2-2-B). Plus précisément, contrairement au cas classique des acides gras à longue chaîne où des transitions de phases, détectées dans l'isotherme de pression, interviennent, nous ne décelons ici aucune transition dans la «partie condensée» de l'isotherme. Cela indique que quelque chose dans le système inhibe les transitions de phases rencontrées classiquement. Cet écart au comportement pourrait être la manifestation à cette échelle de la condensation chimique des molécules. En effet, dès que des groupes méthoxy sont hydrolysés, la condensation de deux molécules voisines de silanes peut intervenir soit entre deux groupes hydroxyles, soit entre un groupe hydroxyle et un groupe méthoxy. Cela sera confirmée plus loin par des observations de microscopie de fluorescence (CHP. 4) et des résultats de diffraction (CHP. 5).

2-4- Réversibilité des isothermes :

Afin de révéler plus clairement cet effet parasite de la polymérisation des têtes polaires, nous avons testé la réversibilité des isothermes de pression superficielle. Nous avons mesuré les isothermes pour deux valeurs de pH différentes, $\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$ immédiatement après le dépôt pour l'état initial, et $\text{pH} = 1,5 \pm 0,5$ une heure après le dépôt pour l'état final. Pour la condensation chimique des hydroxyles, les protons ont un

effet négligeable en comparaison de celui qu'ils ont sur l'hydrolyse. De plus, en pH acide, la condensation est moins efficace en terme de nombre de liaisons^[Zer86]. Par conséquent, les effets dus à la condensation pour un pH acide seront encore plus importants pour une valeur de pH supérieure.

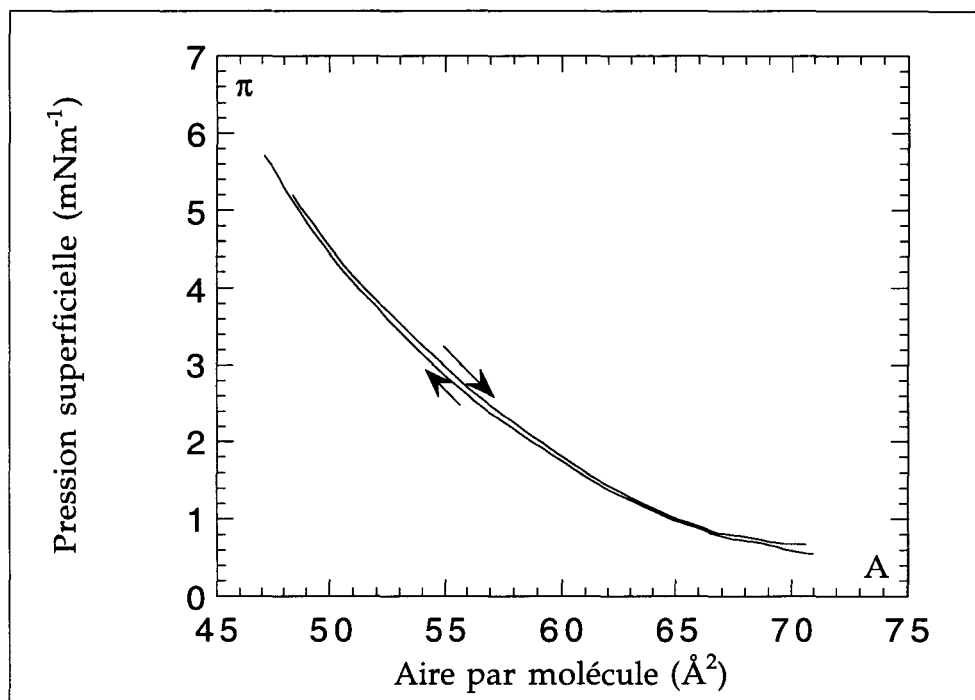


Figure 3-2-5-A- Réversibilité de l'isotherme de pression superficielle à 20°C , dans l'état initial ($\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$ peu après le dépôt).

Dans la figure 3-2-5-A, l'isotherme est mesurée immédiatement après le dépôt sur une sous-phase de $\text{pH}=5,5\pm 0,5$, donc pour les monomères. Les courbes correspondant à la compression et à la détente sont identiques à la précision de la mesure près. Par contre, dans la figure 3-2-5-B, l'isotherme est mesurée une heure après le dépôt sur une sous-phase de $\text{pH}=1,5\pm 0,5$, donc dans l'état final. Même si une évolution de «pression» est mesurée au début de la détente, celle-ci se termine par un plateau de pression constante à une valeur (9mNm^{-1} pour le cas dessiné ici) radicalement différente par rapport à la compression.

Cela montre que, si l'isotherme est réversible dans l'état initial, elle est irréversible dans l'état final. De plus, la «pression» à laquelle se bloque le système est nettement supérieure à la valeur du plateau de la compression. Cette irréversibilité peut s'expliquer par le blocage de la lame de Wilhelmy dans un réseau polymérisé au dessus du seuil de percolation. Une fois une contrainte mécanique supplémentaire appliquée par le piston bidimensionnel, relâchée dans la première partie de la détente, le capteur de pression ne subit plus aucune variation de force, étant emprisonnée dans le réseau polymérique 2D.

De cet «emprisonnement» va dépendre la valeur de blocage. Ceci est une première indication de la polymérisation en un réseau covalent bidimensionnel, et cela indique que l'on ne mesure plus alors la «vraie» pression.

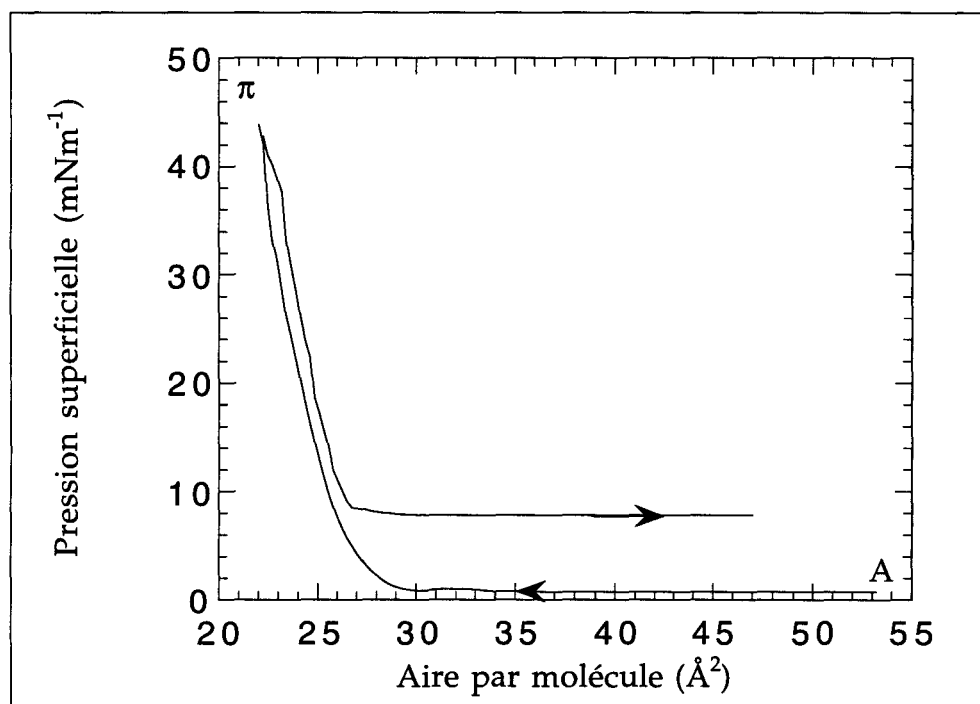


Figure 3-2-5-B- Réversibilité de l'isotherme de pression superficielle à 20°C, dans l'état final (pH = 1,5 ± 0,5 ou à temps long).

Des expériences sont actuellement en cours pour déterminer le comportement des molécules trialkoxysilanes à chaîne partiellement fluorée $\text{CF}_3 - (\text{CF}_2)_n - (\text{CH}_2)_2 - \text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$. Dans ce composé, la chaîne fluorée augmente la réactivité de la tête triéthoxysilane. Comme au bout d'une heure sur une sous-phase acide les méthoxysilanes hydrogénées sont hydrolysées, on peut raisonnablement supposer que les éthoxysilanes fluorés le seront aussi. Les isothermes de molécules de silane à chaîne fluorée, mesurées sur une sous-phase acidifiée (pH = 1,5 ± 0,5) une heure après le dépôt, i.e. à la fin de l'hydrolyse, présentent des caractéristiques qui sont plutôt proches de celles des acides gras fluorés : indication de l'existence de plusieurs phases condensées, indication d'une phase liquide, et surtout isothermes parfaitement réversibles^[Bon95].

Une telle chaîne est beaucoup plus large (30Å²) que la chaîne hydrocarbonée^[Gol94] et se comporte comme un bâtonnet cylindrique rigide, les défauts gauches ne peuvent exister, car la barrière d'énergie *trans / gauche* est très élevée^[Shi92]. Par conséquent, cette chaîne impose une distance entre molécules (5,8Å^[Gol94]) qui ne permet pas la formation de liaisons siloxanes entre les têtes polaires (4,3Å entre

chaînes^[Ulm92]) : la polymérisation n'est pas possible. Ce contre exemple, confirme donc la responsabilité de la condensation chimique des têtes polaires dans l'irréversibilité des isothermes des trialkoxysilanes hydrogénés.

Bien que l'évolution des isothermes $\pi - A$ soit due principalement à l'hydrolyse des molécules, i.e. au remplacement des groupes méthoxy par des hydroxyles, les différences de comportement du système par rapport aux amphiphiles non polymérisables ainsi que l'irréversibilité des isothermes doivent être attribuées à la condensation des têtes polaires.

3- CINETIQUE D'HYDROLYSE DES GROUPES METHOXY : EVOLUTION DE L'AIRE MOYENNE PAR MOLECULE :

3-1- Justification théorique :

Puisque l'évolution des caractéristiques macroscopiques est principalement due à l'hydrolyse des groupes méthoxy, le suivi dans le temps des isothermes $\pi - A$ permet de mesurer la cinétique. Plutôt que de mesurer toute une série d'isothermes pour déterminer la courbe de la figure 3-2-3, ce qui est une tâche fastidieuse, nous avons mesuré continûment l'évolution dans le temps de l'aire moyenne par molécule, rapport de l'aire de la couche sur le nombre de molécules, à pression superficielle maintenue constante^[Ada76]. Une telle démarche a déjà été utilisée dans le passé pour caractériser des réactions chimiques en monocouche^[Jel51], ou pour suivre la photo polymérisation des composés à tête vinylique^[Dub75] ou styrène^[Rol89]. Dans chaque cas, le processus suivi est caractérisé par une évolution de la section transverse des amphiphiles.

Nous allons supposer que la perte des groupes méthoxy est uniquement due à l'hydrolyse. On néglige donc la condensation entre un groupe méthoxy et un groupe silanol. Ceci est vérifié dans la polymérisation par voie sol-gel des tétraalkoxysilanes^[Pou87]. Nous allons supposer aussi que la condensation intervient sans changement de section de la molécule. Ceci est justifié au vu des modèles moléculaires, et sera prouvé *infra* (cf. CHP. 5, §1). Nous supposons aussi que la dissolution des molécules est négligeable, ce qui sera prouvé *a posteriori* par les résultats expérimentaux.

Si on appelle A_{OCH_3} l'excès d'aire apporté par un groupe méthoxy sur une molécule d'OTMS, A_{∞} la section finale de la molécule complètement hydrolysée, et A_0 la section d'une molécule non hydrolysée, ces trois grandeurs sont reliées par la relation :

$$A_0 = A_\infty + 3 \cdot A_{\text{OCH}_3} \quad (3-3-1)$$

A pression superficielle constante, l'aire totale de la couche au temps t , $S(t)$, variable thermodynamique extensive, s'écrit :

$$S(t) = N \cdot A_\infty + n_{\text{OCH}_3}(t) \cdot A_{\text{OCH}_3} \quad (3-3-2)$$

où n_{OCH_3} est le nombre de groupes méthoxy pas encore hydrolysé au temps t .

L'aire moyenne par molécule au temps t , $A(t)$, est obtenue en divisant $S(t)$ par le nombre total de molécules N :

$$A(t) = A_\infty + 3x_{\text{OCH}_3}(t) \cdot A_{\text{OCH}_3} \quad (3-3-3)$$

avec $x_{\text{OCH}_3}(t)$, la fraction de groupes méthoxy non hydrolysés dans la couche. Cette dernière formule indique que la mesure de l'aire moyenne par molécule à pression constante permet de suivre de manière efficace la cinétique de disparition des groupes méthoxy.

Par conséquent, le suivi de l'évolution temporelle de l'aire moyenne par molécule à pression constante permet la mesure de la cinétique de remplacement des groupes méthoxy.

3-2- Cinétique d'hydrolyse à $\text{pH}=5,5\pm 0,5$:

Le choix de la pression de régulation est dicté par l'isotherme de pression superficielle mesurée immédiatement après le dépôt (courbe A, fig. 3-2-1). Cette isotherme nous dit que la couche est stable entre 0 et 10mNm^{-1} . La valeur intermédiaire de 5mNm^{-1} est donc un excellent compromis entre une pression trop proche du *collapse* de la couche et une erreur relative sur la mesure de pression trop importante aux basses pressions. La figure 3-3-1 représente l'évolution temporelle de l'aire moyenne par molécule, lorsque la pression superficielle est réglée à la valeur de $\pi = 5,0 \pm 0,3\text{mNm}^{-1}$, à une température de 20°C et pour une sous-phase de $\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$. La courbe est caractérisée par une décroissance de l'aire moyenne commençant vers $40 \pm 5\text{\AA}^2$ par molécule pour se terminer vers $20 \pm 1\text{\AA}^2$ par molécule et qui dure 1000 ± 300 min. La figure montre qu'il existe deux régimes de décroissance dans la courbe. Un premier, très lent, qui couvre les 100 ± 50 premières minutes de

l'évolution, suivi d'un second qui débute par une accélération de la décroissance et qui couvre les 800 ± 300 minutes restantes.

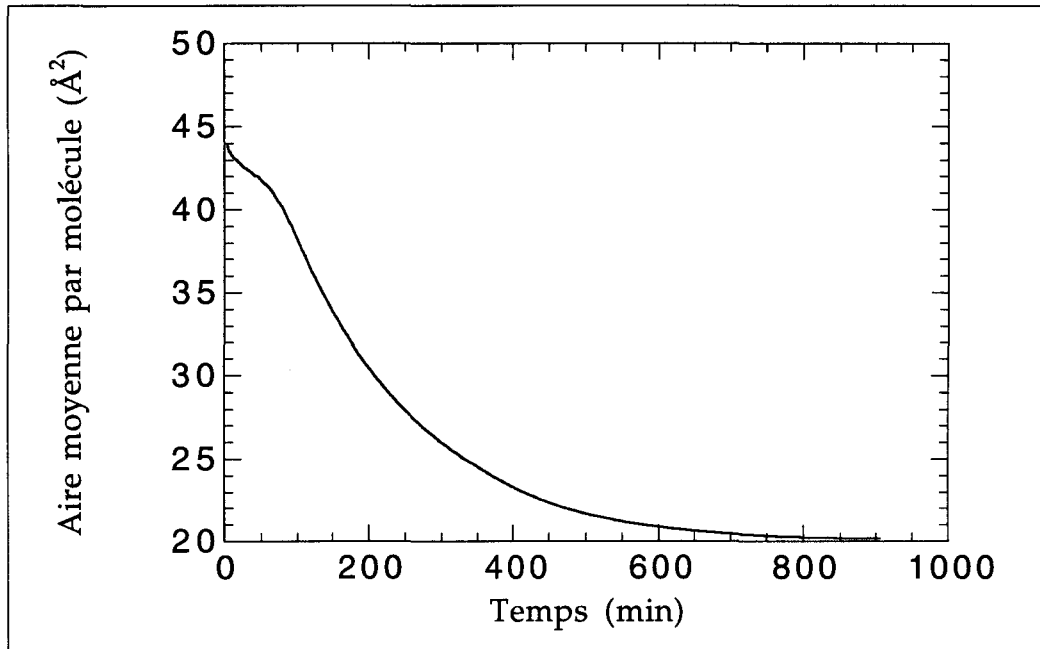


Figure 3-3-1- Aire moyenne par molécule en fonction du temps pour une pression constante de $\pi = 5,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$, une température de 20°C , et une sous-phase de $\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$.

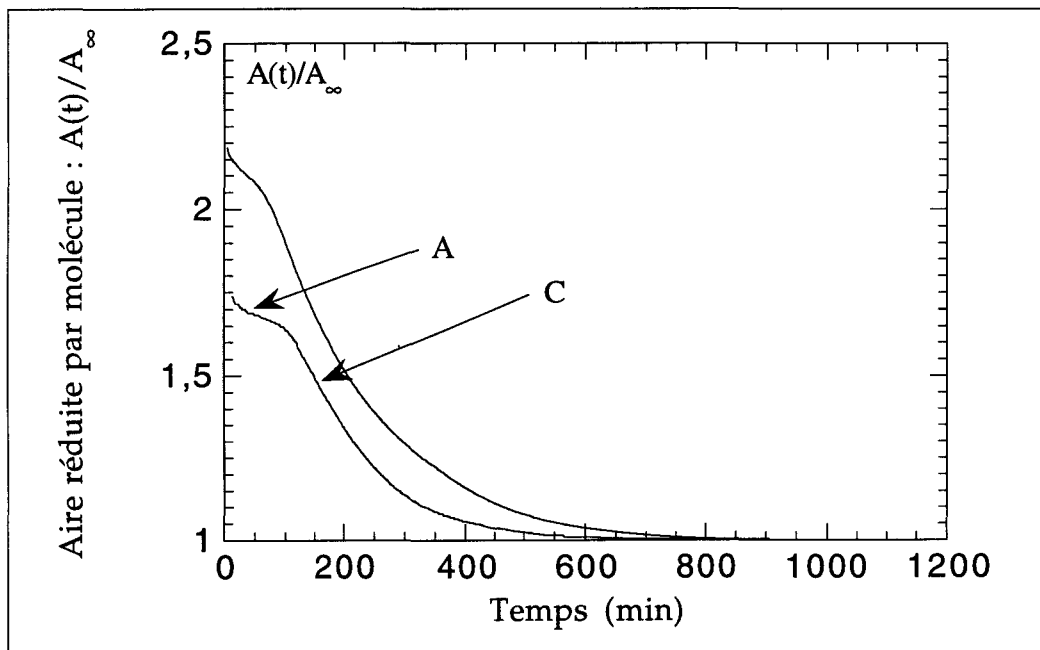


Figure 3-3-2- Courbes $A(t)$ à $T = 20^\circ \text{C}$; A : courbe obtenue à une pression de $10,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$, courbe B : courbe obtenue à une pression de $5,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$.

Nous avons tout d'abord vérifié que cette évolution n'était pas due à un artefact expérimental : le comportement est identique sur d'autres cuves de Langmuir, avec

d'autres méthodes de régulation, et enfin l'obtention d'une aire limite de 20\AA^2 à la fin de l'évolution n'est cohérente ni avec une dissolution des molécules dans la sous-phase, ni avec des fuites de molécules au niveau de la barrière de compression. Enfin, une mesure de stabilité de pression ($\pi(t)$ à aire par molécule constante) donne une évolution temporelle identique. La figure 3-3-2, donne des exemples de courbes pour différentes valeurs de la pression de surface. Nous voyons dans la figure 3-3-2, que l'évolution avec deux régimes de l'aire moyenne par molécule ainsi que les différents temps caractéristiques sont les mêmes, alors que l'aire de début décroît avec la pression de surface conformément aux isothermes tracées figure 3-2-1.

3-3- Forme des cinétiques mesurées :

La forme de la courbe $A(t)$ montre que l'évolution ne correspond pas à une cinétique d'hydrolyse simple d'ordre fini (1 ou 2). En effet, dans ce cas, la formule 3-3-3, linéaire avec la fraction de groupes méthoxy intacts, montre que l'évolution devrait être monotone alors que nous observons une évolution avec deux régimes. De plus, toutes nos tentatives d'ajustement des courbes $A(t)$ avec des cinétiques d'ordre 1, 2 ou quelconque se sont révélées infructueuses. Plusieurs interprétations peuvent être données.

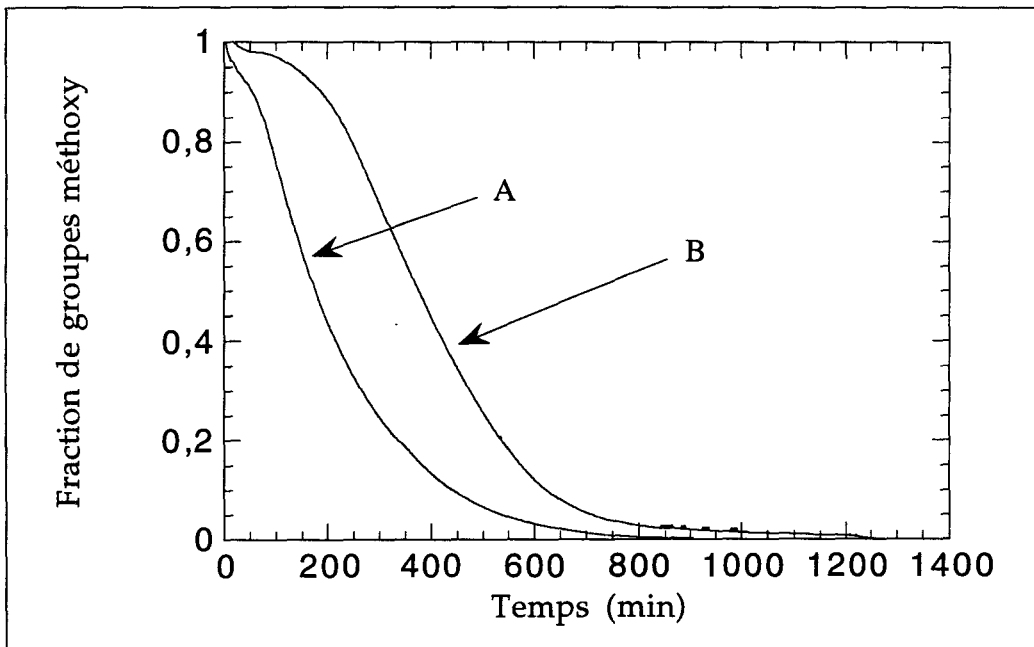


Figure 3-3-3- Evolution de la fraction de groupes méthoxy obtenus à partir des évolutions $A(t)$ à $T=20^{\circ}\text{C}$ et $\pi = 5,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$ Dans les deux cas, la gamme d'aire par molécules parcourue est de 70 à 40\AA^2 pour atteindre la pression de consigne Courbe A : le temps pour parcourir cette gamme d'aire est de 5 minutes, courbe B : le temps pour parcourir cette gamme d'aire est de 20 minutes.

3-3-1- Relaxation mécanique de la monocouche :

Tout d'abord, nous pouvons évoquer pour expliquer le premier régime, une relaxation mécanique consécutive à la compression de la monocouche pour atteindre la pression de régulation. Nous avons fait varier tous les paramètres qui influent sur ce type de relaxation. Lorsqu'après le dépôt de la monocouche, celle-ci est comprimée à différentes vitesses (de 1 à $20\text{\AA}^2/\text{molécule}/\text{min}$), en variant le temps total de compression (de zéro à 20 minutes), la vitesse de la barrière, la gamme d'aire parcourue pour la compression (de 70 à 45 et de 50 à $45\text{\AA}^2/\text{molécule}$), les deux régimes dans la courbe sont toujours présents. Seule la décroissance initiale est touchée, accentuant ou diminuant le plateau comme le montre la figure 3-3-3 où le temps de compression a été varié. Par conséquent, l'aspect plus ou moins plat du premier régime est attribué à la relaxation de la monocouche sur 1 à 4\AA^2 avec des temps variant de quelques minutes à 1/2 heure.

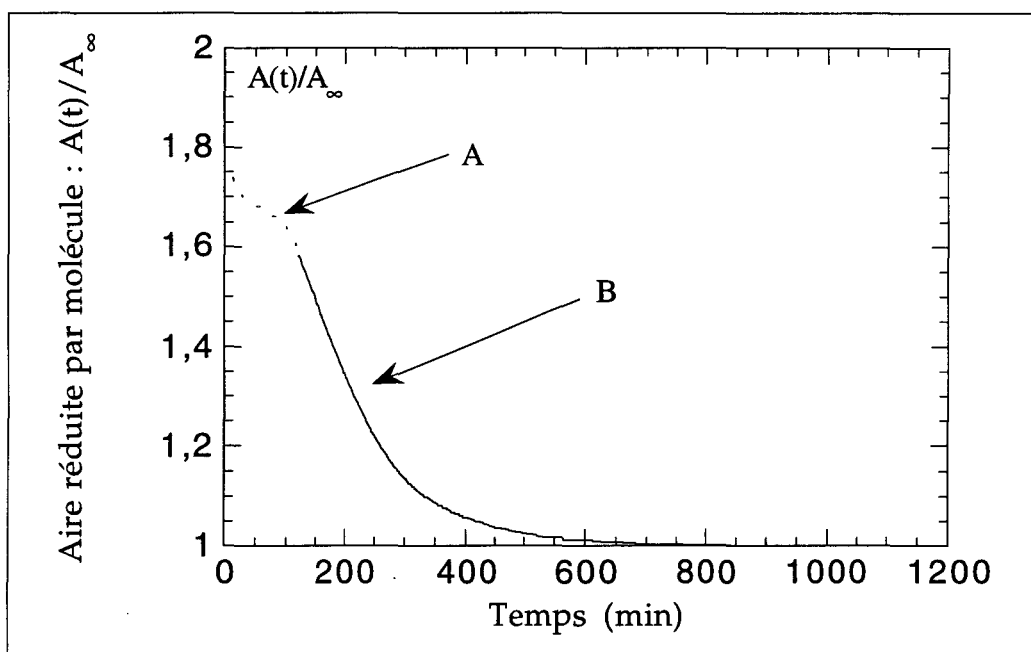


Figure 3-3-4 courbes $A(t)$ réduite à $T=20^\circ\text{C}$ et $\pi = 5,0 \pm 0,3\text{mNm}^{-1}$. A : courbe obtenue lors d'une compression immédiatement après le dépôt, courbe B : obtenue après compression 120 minutes après dépôt.

Dans une autre expérience, nous avons laissé la monocouche à 70\AA^2 par molécule pendant les 100 premières minutes à la surface de l'eau ; ensuite nous avons comprimé la couche pour atteindre la pression de régulation. La courbe B de la figure 3-3-4, montre que le premier régime n'apparaît plus. Or d'après la courbe de la figure 3-3-1 rappelée en pointillé dans la figure 3-3-4 par la courbe A, la composition de la monocouche au bout de 120 minutes a peu changé. Donc, l'effet de la compression

devrait provoquer la même relaxation à $t=0\text{min}$ qu'à $t=120\text{min}$. **La relaxation mécanique n'est donc pas responsable des deux régimes de décroissance dans les courbes d'évolution de l'aire moyenne par molécule.**

Lorsque le silane employé n'est pas pur, i.e. s'il n'a pas été fraîchement distillé, nous avons remarqué que la différence entre les deux régimes s'atténue, et même disparaît. On est donc amené à penser que la chimie du système intervient. C'est pourquoi, dans le paragraphe suivant, nous allons examiner de plus près le processus chimique qui conduit à la perte des groupes méthoxy que l'on détecte dans cette mesure.

3-3-2- Modifications de l'environnement de la molécule au cours de la réaction :

3-3-2-1- Environnement intra moléculaire :

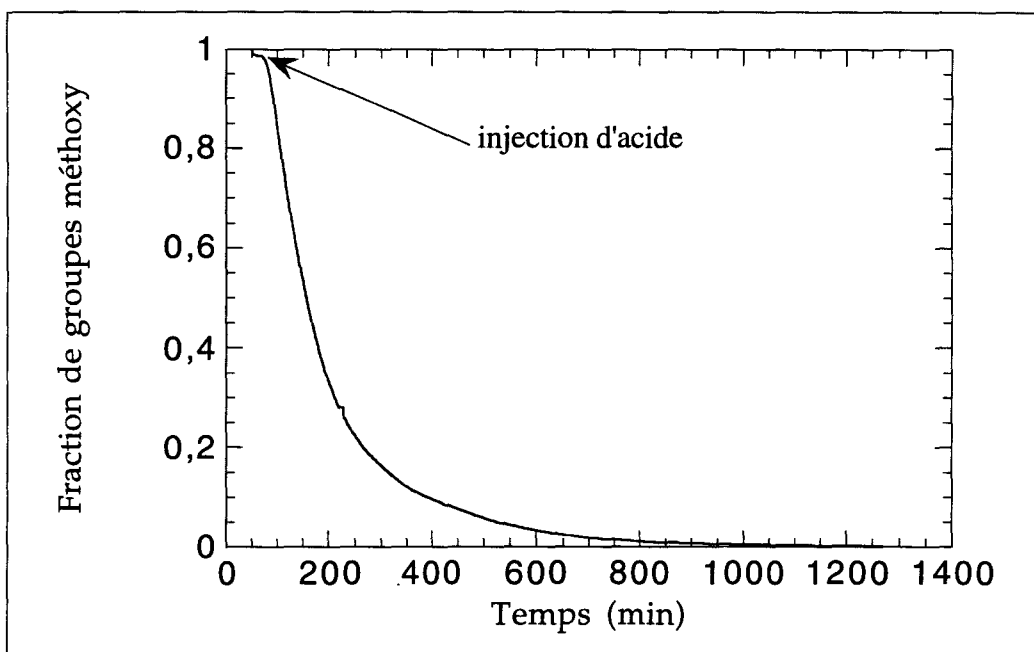


Figure. 3-3-5- Evolution de la fraction de groupes méthoxy obtenue à partir de la courbe $A(t)$. L'évolution a été obtenue en changeant le pH de l'eau de $5,5\pm 0,5$ à $4,0\pm 0,5$ par injection d'acide chlorhydrique dans la sous-phase après la compression de la couche à $10,0\pm 0,3\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ et $T=20^\circ\text{C}$.

Dans la molécule, l'hydrolyse du premier groupe méthoxy affecte les orbitales électroniques des liaisons environnantes. Plus le degré d'hydrolyse d'une molécule* est élevé, plus le caractère dipolaire de la liaison Si-O est accentué. Donc, l'attaque

* Défini comme le nombre de groupes hydrolysés.

nucléophile de la figure 3-1-1 et l'ouverture de la liaison Si – OCH₃ est favorisée. Par conséquent, la première, la seconde et la troisième hydrolyses d'une molécule se font avec des constantes de vitesse différentes. Ceci a déjà été mis en évidence par Pouxviel & al dans la polymérisation des tétraalkoxysilanes^[Pou87]. Dès lors, le premier régime que l'on observe dans la figure 3-3-1 peut être interprété comme l'hydrolyse lente des premiers groupes méthoxy sur un certain nombre de molécules. Ensuite, la deuxième et la troisième hydrolyse apparaissant, la vitesse de disparition des groupes méthoxy s'accélère, ce qui se matérialise par le second régime de la courbe.

Cette explication ne permet pas d'interpréter la disparition du premier régime lorsque le pH est abaissé, comme dans la figure 3-3-5. En effet, les trois hydrolyses étant catalysées de la même manière par les protons, on s'attend seulement à une accélération globale du mécanisme sans changement de forme.

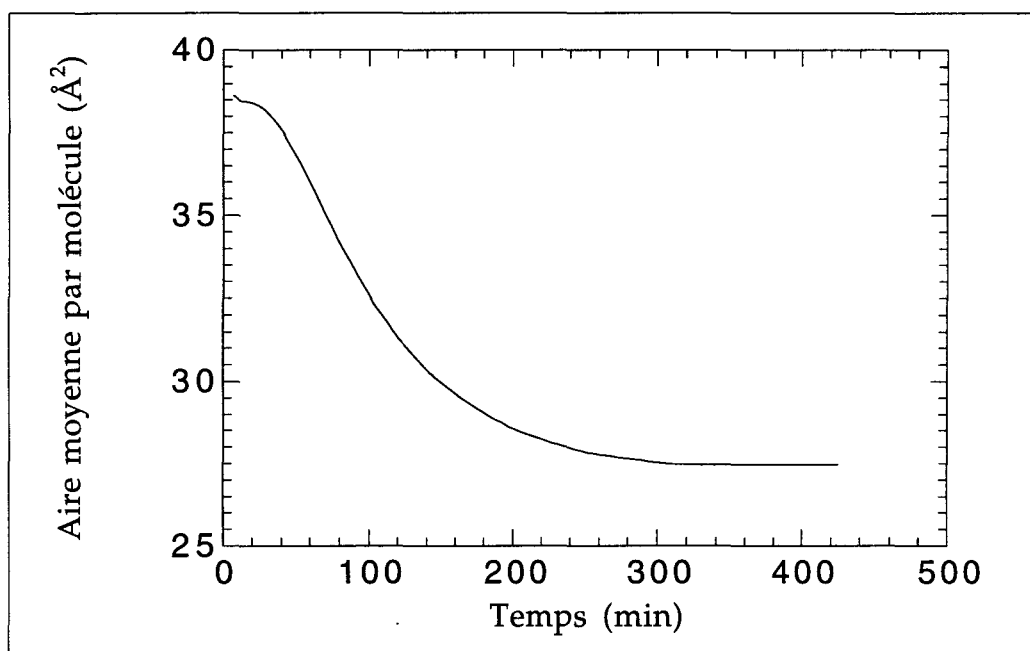


Figure 3-3-6- courbe A(t) pour une molécule silane di fonctionnelle n-Octadécylméthylidiméthoxysilane à pH = 5,5 ± 0,5 et T=20° C.

Si l'effet est dû à une hydrolyse différente pour chacun des trois groupes réactifs, en réduisant le nombre de groupes réactifs, l'effet devrait disparaître. Nous avons donc étudié la cinétique d'hydrolyse d'une molécule difonctionnelle, l'n-Octadécylméthylidiméthoxysilane (CH₃ – (CH₂)₁₇ – SiCH₃ – (OCH₃)₂). La figure 3-3-6 donne la cinétique de la molécule difonctionnelle. On constate que les deux régimes sont toujours présents. Seule la gamme d'aire par molécule couverte est plus faible, puisqu'il n'y a que deux groupes qui disparaissent au niveau de la tête polaire, ce qui doit donner à la fin une aire par molécule d'environ 26 – 27 Å², que nous avons effectivement trouvé

expérimentalement. Enfin, la transition est particulièrement forte, alors que l'accélération évoquée ci-dessus, ne peut être que progressive. **La différence entre les constantes de vitesse des différentes hydrolyses ne suffit donc pas à expliquer la forme des évolutions de l'aire par molécule.**

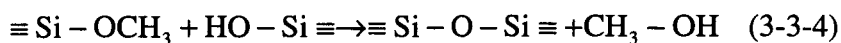
3-3-2-2- Modification du pH de surface :

Une autre explication est basée sur une vision un peu plus large du processus dans la couche. Au cours de la réaction, l'environnement des molécules se modifie. Les changements dans la tête polaire peuvent modifier le potentiel de surface. Les molécules de trialkoxysilanes ont un caractère amphiphile peu marqué par rapport à leur version hydrolysée (cf. CHP. 3, §2-1-2), témoignage d'un dipôle porté par la molécule moins important avant l'hydrolyse. Après l'hydrolyse, les groupes silanols (Si – OH) sont plus polaires que les alkoxy-silanes (Si – OCH₃). Cette augmentation de la polarité, crée une surface un peu plus négativement chargée au fur et à mesure de l'hydrolyse. De plus, la fraction de groupes silanols, Si – OH, susceptibles d'être ionisés en Si – O⁻ à pH=5,5 renforce le caractère négatif de la surface (pK_a = 9,8 pour l'acide silicique^[11e79], cf. CHP. 5).

Par conséquent, la concentration de protons au voisinage de l'interface augmente. Les protons catalysent l'hydrolyse. Finalement, puisque le pH superficiel diminue, la cinétique d'hydrolyse est accélérée*. Cependant, cette explication seule ne suffit pas à comprendre les mesures, et en particulier la disparition du premier régime lors de l'abaissement du pH (fig. 3-3-4) ainsi que la présence de deux régimes avec la molécule difonctionnelle (fig. 3-3-5).

3-3-2-3- Intervention du mécanisme de condensation dissymétrique :

Grâce à la régulation de pression, au début de l'hydrolyse, les molécules sont éloignées d'environ 7Å (40 Å²). Si les molécules sont proches, les groupes réactifs le sont aussi. Par conséquent, si un groupe méthoxy a dans son voisinage un groupe hydroxyle, ils peuvent réagir ensemble pour former une liaison siloxane par le processus dissymétrique suivant :



* On peut signaler que dans les acides gras, les décalages de pH peuvent atteindre une à deux unités de pH^[Toc90, Bin91]. Nous reviendrons *infra* sur ces problèmes de pH de surface (CHP. 3, §3-5).

Dès qu'un certain nombre de groupes hydroxyles sont présents dans la monocouche, cette nouvelle voie pour perdre des groupes méthoxy va intervenir, provoquant aussi une accélération que nous détectons par la mesure de l'isobare $A(t)$. De plus, la réaction de condensation est beaucoup moins influencée par le pH que la réaction d'hydrolyse, cela permet d'expliquer l'évolution en fonction du pH, qui est représentée figure 3-3-5. La possibilité de former des liens siloxanes pour cette molécule existant aussi, cette assertion permet de la même manière d'expliquer l'existence de deux régimes dans la cinétique d'hydrolyse de la molécule difonctionnelle figure 3-3-6.

En résumé : la décroissance de l'aire par molécule en fonction du temps est bien due à la disparition progressive des groupes méthoxy. La forme complexe des courbes $A(t)$ peut être décrite de la manière suivante : dans les dix premières minutes après la compression, une petite relaxation mécanique des molécules, de 1 à 4Å^2 par molécule, causée par la compression de la couche, est suivie pendant les 100 ± 50 premières minutes d'un pseudo plateau correspondant à la perte des premiers groupes méthoxy par le mécanisme d'hydrolyse. Ensuite, l'hydrolyse plus rapide des molécules déjà hydrolysées, l'augmentation du pH local, et l'intervention du mécanisme de condensation dissymétrique accélère la disparition des groupes méthoxy. Cela se manifeste par un dernier régime qui amène en 800 ± 300 minutes à l'aire par molécule de $40\pm 5\text{Å}^2$ à $20\pm 1\text{Å}^2$.

Pour vérifier, il serait intéressant de suivre *in situ* les évolutions des différentes espèces dans la monocouche déposée sur l'eau. De récents travaux par Buontempo & al ont montré qu'il était possible d'étudier par spectroscopie infrarouge les couches de Langmuir^[Buo92]. Ces résultats semblent prometteurs pour l'obtention de méthodes de mesure spectroscopique sur les monocouches, directement sur l'interface eau-air, sans avoir recours à un transfert, qui rend difficile une étude de cinétique. Pour notre part, nous avons étudié l'influence des différentes hypothèses émises en utilisant une simulation numérique du processus complexe de remplacement des groupes méthoxy.

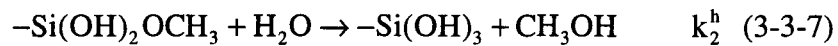
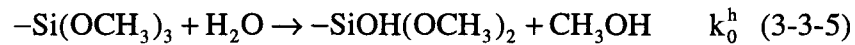
3-4- Simulations numériques :

Cette démarche a été inspirée des travaux de Pouxviel & al, sur la polymérisation sol-gel à trois dimensions des tétraalkoxysilanes. Leurs simulations numériques ont permis l'analyse des courbes d'évolution temporelle des différentes espèces obtenues par R.M.N. du ^{29}Si (cf. CHP. 1, §3-1)^[Pou87]. Dans notre cas, la démarche est moins ambitieuse, puisque nous ne cherchons pas à déterminer précisément les constantes de

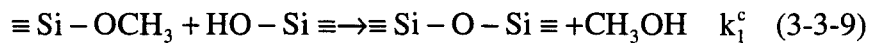
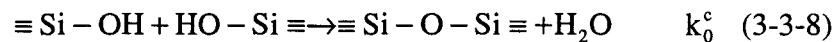
vitesse des réactions chimiques. Il s'agit de déterminer l'influence des différents processus élémentaires intervenant dans la disparition des groupes méthoxy.

3-4-1- Modèle :

L'hydrolyse est décrite par trois réactions distinctes correspondant aux trois étapes successives de première, seconde et troisième hydrolyse de la tête triméthoxysilane (Eq. 3-3-5 à 3-3-7). Pour chacune de ces réactions, on définit une constante de vitesse $k_{i=0,1,2}^h$:



La condensation des molécules est décrite par deux réactions. La première est un mécanisme symétrique (Eq. 3-3-8) et fait intervenir deux silanols appartenant à deux molécules voisines. Le second est dissymétrique (Eq. 3-3-9) et fait intervenir un groupe méthoxy et un groupe silanol.



et à chacune des réactions, nous avons associé une constante de vitesse k_i^c . Nous avons considéré que ces réactions sont du premier ordre par rapport aux réactifs, conformément aux hypothèses classiquement faites^[Pou87]. L'eau dans les réactions d'hydrolyse est considérée en quantité illimitée. Elle n'intervient donc pas dans les équations décrivant les réactions élémentaires. Grâce à ces hypothèses, nous pouvons écrire :

$$\frac{dn_i}{dt} = -k_i^h n_i \quad \text{avec } i = 0, 1, 2 \quad (3-3-10)$$

n_i étant le nombre de groupes méthoxy appartenant aux molécules de degré d'hydrolyse i . De la même manière, la condensation est décrite par les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{dn_0^h}{dt} &= -k_0^c \cdot n_0^{h2} \\ \frac{dn_1^h}{dt} &= -k_1^c \cdot n_1^{h2} \end{aligned} \quad (3-3-11)$$

avec n_i^h , le nombre de groupes hydroxyles ayant un voisin hydroxyle ($i=0$), ou le nombre de groupes hydroxyles ayant un voisin méthoxy ($i=1$).

Le voisinage des groupes méthoxy est décrit par un réseau hexagonal de molécules trifonctionnelles. Leur nombre est de $55 \times 55 = 3025$. Ce réseau est symbolisé figure 3-3-7. L'hypothèse du réseau hexagonal est bien adaptée au problème des molécules amphiphiles possédant une seule chaîne hydrocarbonée de symétrie cylindrique. Cette hypothèse sera prouvée au chapitre 5 par diffraction en incidence rasante des rayons X. Une molécule peut former 3 liaisons avec ses voisines qui sont au nombre de six. Par conséquent, deux orientations sont possibles pour une molécule réticulée. Les orientations des molécules dans le réseau sont choisies une fois pour toutes au début de la simulation par un tirage au hasard, chaque configuration ayant une probabilité 1/2.

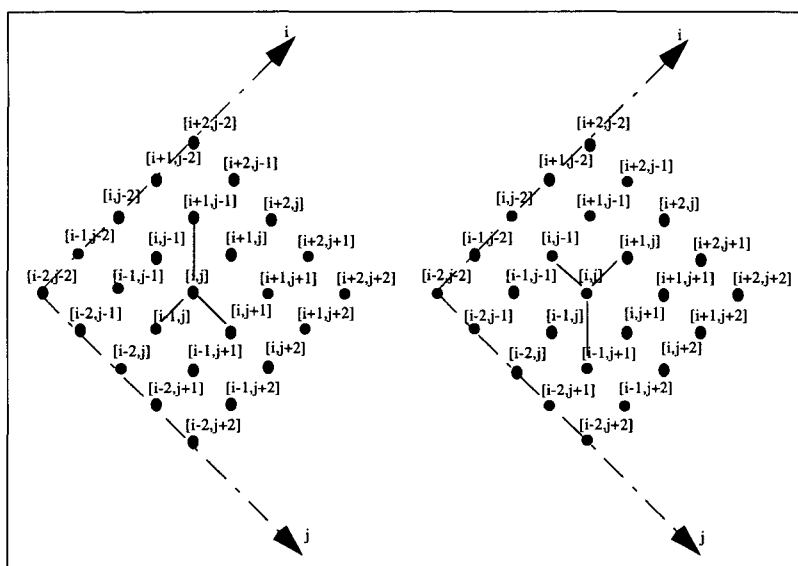


Figure 3-3-7- Réseau utilisé pour décrire la géométrie de la couche dans les simulations numériques. Les deux réseaux représentés donnent les deux possibilités de choix pour l'orientation de la molécule trifonctionnelle.

La numérisation du processus est faite par discrétisation du temps avec un pas δt , tel que les variations des nombres de groupes des différents types soient toujours inférieures à 1% du nombre de groupes. Cependant, en raison du nombre peu élevé de molécules dans la simulation, cette condition n'est plus respectée vers la fin du processus. Mais ceci n'est pas gênant pour nous, puisque nous ne nous intéressons qu'au début.

L'algorithme de simulation est le suivant : à chaque itération, le comptage des groupes appartenant aux différentes catégories (n_i , n_i^h) est fait. On en déduit ensuite le nombre de groupes devant réagir par discrétisation des équations 3-3-10 & 11. Un tirage au sort détermine lesquels seront modifiés dans le réseau. L'algorithme est implanté en Turbo Pascal* sur ordinateur de type P.C. 286, 486 et Pentium sous système MS-DOS version 7.0. MS-DOS n'étant capable de gérer que 640Ko de mémoire, la taille du réseau n'a pu être supérieure à 55×55 . La simulation permet de reconstituer à partir du modèle l'évolution temporelle du nombre de groupes méthoxy, du nombre de groupes hydroxyles et du nombre de liaisons siloxanes. Le temps utilisé ici est en fait une variable réduite : $k_0^h t$. Les paramètres de la simulation ne sont donc pas les constantes de vitesse, mais leurs rapports à la constante de première hydrolyse. Ces résultats peuvent être reliés facilement à l'aire par molécule par la formule 3-3-3 et surtout la forme des évolutions peuvent être directement comparées aux résultats expérimentaux.

3-4-2- Résultats des simulations :

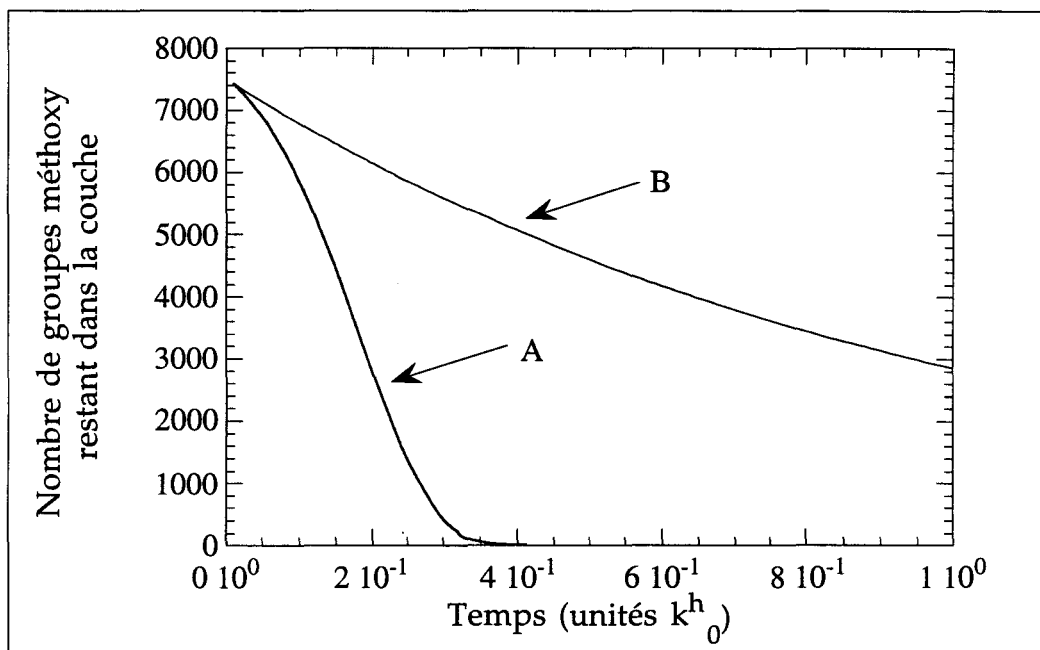


Figure 3-3-8- Simulation numérique de perte des groupes méthoxy pour une molécule trifonctionnelle en ne tenant compte que des phénomènes d'hydrolyse. L'hydrolyse se fait avec des constantes de vitesse différentes suivant le degré d'hydrolyse dans la courbe A et avec les mêmes constantes pour la courbe B.

Dans la figure 3-3-8, nous avons représenté le résultat d'une simulation de la perte des groupes méthoxy en ne considérant que l'hydrolyse lorsque l'on prend pour

* Version 6.0 Borland

constante de vitesse les constantes de vitesse déterminées à trois dimensions par Pouxviel & al^[Pou87] (courbe A). On observe que l'hydrolyse subit bien une accélération visible dès le début de l'évolution. Cette accélération disparaît pour donner une cinétique d'ordre un, lorsque les trois constantes de vitesse sont égales (courbe B). **L'accélération est donc bien due aux constantes de vitesses différentes pour les trois groupes réactifs au sein d'une même molécule.**

Afin de déterminer l'influence du mécanisme de condensation dissymétrique sur la forme de l'évolution du nombre de groupes méthoxy restant dans la couche, nous avons effectué des simulations en ajoutant à l'hydrolyse le mécanisme dissymétrique. La figure 3-3-9 donne les courbes toujours en prenant les constantes de vitesse d'hydrolyse données par Pouxviel & al, et en faisant varier le rapport entre la constante de vitesse de la réaction de condensation et la constante de vitesse de première hydrolyse de 0,1 à 1. On observe que l'accélération est amplifiée par rapport au cas précédent. De plus, nous observons l'apparition d'un pseudo plateau tel que nous pouvons l'observer expérimentalement pour nos couches d'OTMS.

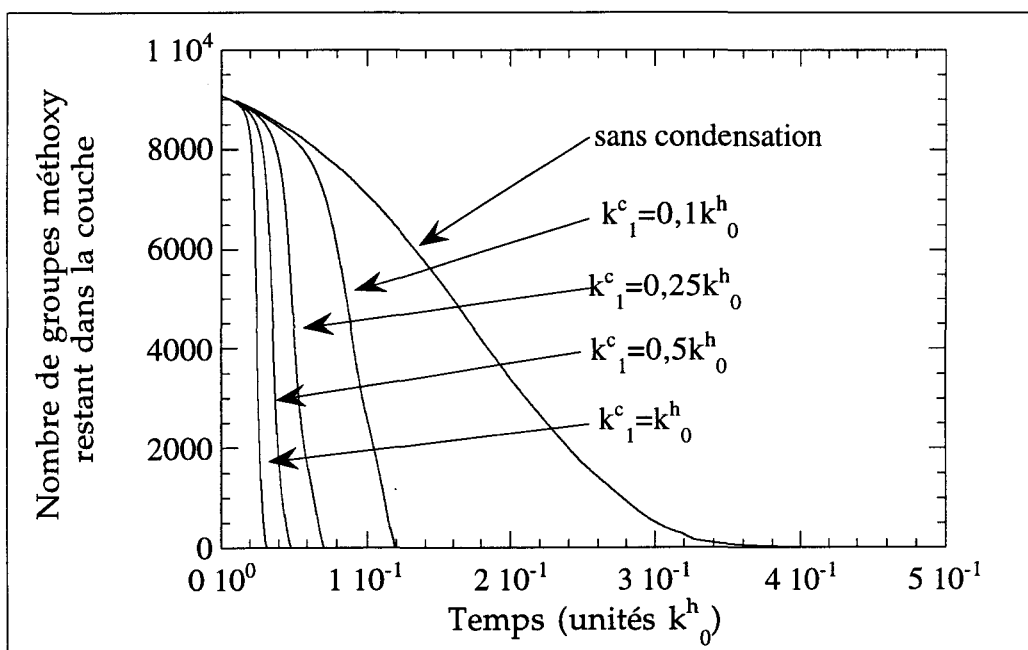


Figure 3-3-9- Simulation numérique de perte des groupes méthoxy pour une molécule tri fonctionnelle en tenant compte de la condensation des molécules.

Ces simulations montrent que l'augmentation des constantes de vitesse avec le degré d'hydrolyse des molécules fait apparaître une accélération de la perte des groupes méthoxy par rapport à une cinétique simple d'ordre un. La condensation dissymétrique pour sa part, accentue

cette accélération, jusqu'à faire apparaître un pseudo plateau qui correspond à l'hydrolyse des premiers groupes méthoxy.

Dans le modèle utilisé ici, nous avons réussi valider nos hypothèses. Il reste que nous n'avons pas tenu compte de la modification du potentiel de surface. Ce n'est pas une tâche facile, puisqu'il faut modéliser le comportement des ions en solution dans la sous-phase au voisinage de l'interface (cf. *infra*).

3-5- Influence du pH de la sous-phase :

Dans la figure 3-3-5, nous avons vu que la diminution du pH de la sous-phase accélère l'évolution des isothermes vers l'état macroscopique final de la monocouche. La méthode de mesure de la cinétique d'hydrolyse des groupes méthoxy mis au point dans les paragraphes précédents, va maintenant nous permettre d'étudier précisément son évolution avec le pH de la sous-phase. Il faut cependant faire attention que le pH qui compte c'est celui de l'interface. Par contre, le pH que nous sommes capables d'imposer, est celui de la sous-phase, i.e. celui du volume. Or le pH de surface est en général différent, comme nous allons le montrer dans le paragraphe suivant.

3-5-1- pH de surface et pH de volume :

La détermination du pH de surface est associée au problème plus général de calculer la répartition des espèces chargées en solution au voisinage d'une interface. Ce problème peut être traité par la physique statistique. Lorsqu'il y a un grand nombre de charges, chaque charge est soumise au potentiel extérieur, mais aussi au potentiel créé par les autres charges, et qui est capable d'écranter le potentiel extérieur. Par conséquent, un raisonnement auto-cohérent doit être appliqué^[Toc90].

3-5-1-1- Approximation de Debye-Hückel et équation de Poisson Boltzmann :

Cette démarche est connue sous le nom d'approximation de Debye Hückel. Elle consiste à calculer le potentiel dans le système en résolvant l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi(z) = -\sum_i \frac{\rho_i(z)}{\epsilon} \quad (3-3-13)$$

$\psi(z)$ est le potentiel suivant l'axe z orthogonal à l'interface, ρ_i , la densité de charges de type i suivant l'axe z et ϵ la constante diélectrique du milieu. La somme est

faite sur toutes les espèces chargées présentes dans le système. Les conditions aux limites sont fixées d'une part par l'interface : $\psi(z=0) = \psi_s$ où ψ_s est le potentiel de surface, et d'autre part par la condition $\psi(z \rightarrow \infty) = 0$. Il s'agit là d'une démarche de champ moyen. Mais quand cette formule est écrite, le problème reste entier puisque nous ne connaissons *a priori* ni la densité de charge $\rho(z)$ ni le potentiel $\psi(z)$. Il faut donc postuler une distribution de charges. C'est là qu'intervient l'auto-cohérence. Debye et Hückel ont adopté une densité de charge de type Boltzmann^[Lan84].

$$\rho_i(z) = q_i \cdot e^{-\frac{q_i \psi(z)}{k_B T}} \quad (3-3-14)$$

avec k_B , la constante de Boltzmann et T , la température. Finalement en injectant cette densité dans l'équation 3-3-13, on obtient l'équation dite de Poisson Boltzmann :

$$\Delta \psi(z) = -\frac{1}{\epsilon} \sum_i q_i \cdot e^{-\frac{q_i \psi(z)}{k_B T}} \quad (3-3-15)$$

avec q_i , la charge portée par les ions de l'espèce i . Il est en dehors du sujet de cette thèse de résoudre cette équation. D'ailleurs, cela ne peut être fait que de manière numérique. On trouvera dans les références Toc90 et Bin91, des exemples de résolutions ainsi que d'expériences justifiant cette démarche et les approximations prises. On trouve aussi dans ces références des raisonnements qualitatifs inspirés de cette équation. C'est un raisonnement du même genre que nous allons mener maintenant.

3-5-1-2- pH de surface et pH de volume pour un film d'amphiphile :

La première conséquence de l'approximation de Debye Hückel, concerne les concentrations de surface des ions :

$$\begin{aligned} [H^+]_s &= [H^+]_v \cdot e^{-e\psi_s/k_B T} \\ [OH^-]_s &= [OH^-]_v \cdot e^{e\psi_s/k_B T} \end{aligned} \quad (3-3-16)$$

Les indices V et S se rapportent respectivement au volume et à la surface. Nous pouvons donc écrire le pH en surface en fonction du pH de volume :

$$pH_s = pH_v + \frac{e\psi_s}{2,3k_B T} \quad (3-3-17)$$

* Le facteur 2,3 vient du logarithme à base 10 utilisé pour calculer le pH.

L'auto-cohérence de l'équation de poisson Boltzmann intervient de la manière suivante : l'attraction d'ions à la surface va écranter le potentiel lié à la couche de Langmuir. Cela va donc modifier la structure des couche ioniques : le potentiel de surface négatif va attirer des ions positifs. Cette couche d'ions positifs va abaisser le potentiel effectif par effet d'écran. Cette couche positive attire à son tour une couche de contre-ions qui à son tour abaisse le potentiel effectif.

L'évolution du pH de surface en fonction du pH de volume est déterminé par la valeur et le signe du potentiel de surface ψ_s . En milieu neutre (pH=5,5) et en l'absence de sel, les seuls ions dans le système sont issus de la décomposition de l'eau : les protons et les hydroxydes. En milieu neutre, les variations du pH entre la surface et le volume sont négligeables sur le système car leurs concentrations sont faibles ($[H^+] \approx 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, et $[OH^-] \approx 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). En milieu acide (pH_v=2) ou basique (pH_v=12), il n'en va pas de même. Dans le cas acide, il faut considérer seulement les protons et les contre-ions chlorure puisque l'acidification se fait par ajout d'acide chlorhydrique (HCl). Puisque les molécules ne sont pas ionisées (le pK de l'acide silicique est de 9,8 pour la première ionisation^[Ile79]), la charge de surface est apportée par les dipôles des molécules amphiphiles. Elle n'est pas importante et elle est négative car la liaison Si – OH est ionisable en Si – O⁻. Conformément à l'équation 3-3-17, cela conduit à une diminution du pH de surface. Dans le cas basique, il faut considérer cette fois ci les ions hydroxydes et les contre-ions sodium puisque l'acidification est faite par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH). Les molécules sont beaucoup plus ionisées, par conséquent, la surface est fortement négative. Les ions hydroxydes négatifs sont donc éloignés, et le pH est abaissé d'une à deux unités de pH^[Toc90, Bin91].

Par conséquent, dans notre système, l'évolution du pH de surface est telle que celui-ci est toujours décalé vers les basses valeurs par rapport au pH de volume. Cet effet est important en pH basique où il peut atteindre deux unités de pH, non négligeable en pH acide, insignifiant en pH neutre. Il faudra en tenir compte dans tout ce qui suit pour l'interprétation des variations en fonction du pH.

3-5-2- Evolution du temps pour terminer l'hydrolyse avec le pH :

Les mesures sur des sous-phases de pH différents peuvent être menées de deux manières différentes. Une première méthode consiste à déposer la couche sur une sous-phase déjà au bon pH, de mettre en marche la régulation de pression superficielle et de suivre l'hydrolyse comme dans les figures 3-3-1 & 2. Dans une autre méthode, on dépose la couche sur une sous-phase de pH neutre. Sur un tel substrat, les courbes A(t)

nous apprennent que l'hydrolyse est à peine commencée au bout d'une heure. Nous avons alors le temps de lancer la régulation de pression et d'atteindre la pression de consigne. A ce moment, on injecte dans la sous-phase la quantité nécessaire d'acide chlorhydrique (cas acide) ou d'hydroxyde de sodium (cas basique) pour atteindre le pH désiré. Un exemple d'une telle expérience est donné figure 3-3-5. Cette méthode a l'avantage de permettre de mesurer toute l'évolution (en particulier pour les temps d'hydrolyse très courts)

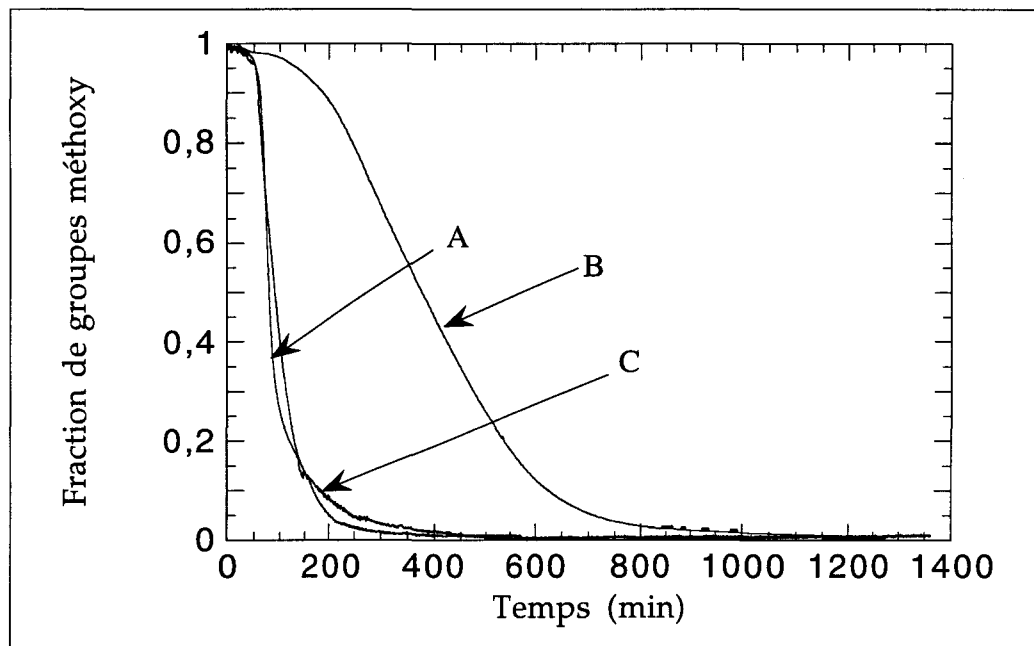


Figure 3-3-11- Evolution de la fraction de groupes méthoxy en fonction du temps pour différentes valeurs du pH : $2,0 \pm 0,5$ (par injection) courbe A, $5,5 \pm 0,5$ courbe B, $12,0 \pm 0,5$ (par injection), courbe C. La pression est de 5 mN/m^{-1} , et la température de 20°C .

La figure 3-3-11 donne les courbes d'évolution de l'aire moyenne par molécule pour différentes valeurs du pH de la sous-phase. Nous voyons que les cinétiques d'hydrolyse s'accélèrent lorsque le pH évolue vers les valeurs acides ou basiques.

Pour décrire plus précisément cette évolution, nous avons déterminé le temps pour terminer l'hydrolyse des molécules. Il faut tout d'abord définir un critère pour déterminer au bout de combien de temps on pourra considérer l'hydrolyse comme achevée. Nous avons décidé de prendre pour définition le temps pour lequel il ne reste plus qu'un pour-cent de l'évolution de l'aire par molécule à couvrir. La figure 3-3-12 donne l'évolution du temps pour terminer l'hydrolyse en fonction du pH de la sous-phase. Les barres d'erreur en pH sont issues de la mesure par papier pH (précision 0,5 unité de pH) ou de la dispersion de la mesure si elle est supérieure. Les barres d'erreur pour le temps

d'hydrolyse représente la dispersion des valeurs obtenues pour différentes courbes A(t) mesurées dans les mêmes conditions thermodynamiques et de pH.

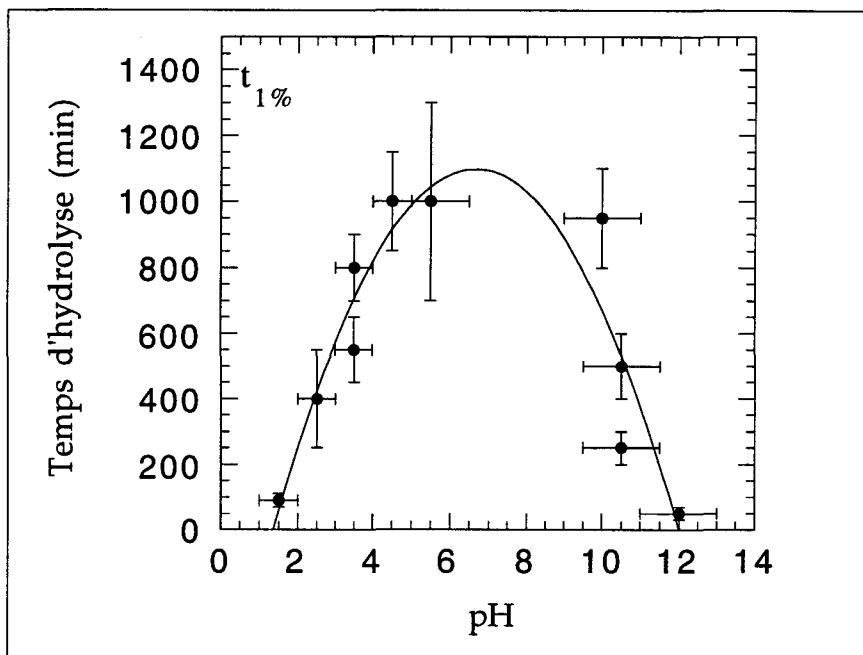


Figure 3-3-12- Temps pour terminer l'hydrolyse en fonction du pH de la sous-phase. La courbe dessinée est un guide pour l'oeil.

La courbe de la figure 3-3-12 met en évidence une forte dépendance avec le pH du temps pour atteindre une hydrolyse complète de la monocouche. Nous avons vérifié que quelle que soit la méthode de détermination du temps d'hydrolyse (point d'annulation de la dérivée de la courbe essentiellement), l'évolution était la même. Le temps le plus long est d'une journée et correspond aux pH neutres. Pour les pH très acides (inférieurs à 2) ou très basiques (supérieurs à 12), ce temps tombe à quelques minutes. Dans la partie basique de notre courbe, la distribution des points est plus irrégulière que dans la partie acide. Ceci s'explique par le fait que nous n'avons pas travaillé avec des solutions tampons afin de ne pas compliquer la composition de la sous-phase. Pour des pH faiblement basiques, un phénomène de titrage peut se produire par dissolution du CO_2 , de l'air qui ramène alors l'eau vers les pH neutres. Par conséquent, la mesure du pH est faussée. **La variation du pH de la sous-phase permet de faire varier le temps de l'hydrolyse sur deux ordres de grandeur.**

Par ailleurs, nous avons vu au paragraphe précédent que l'écart entre le pH de surface et le pH de volume augmente avec la valeur du pH et donc qu'il n'est pas symétrique par rapport au pH neutre. La courbe d'évolution que nous venons de donner ici est malgré tout assez symétrique. Cependant, cette symétrie n'est peut-être

qu'apparente si on tient compte de la valeur des barres d'erreurs et de la dispersion en milieu basique.

En milieu basique, les ions hydroxydes sont repoussés dans le volume. La catalyse basique de l'hydrolyse semble donc défavorisée par ce phénomène d'interface. Les résultats expérimentaux prouvent le contraire. Une explication est qu'avant l'hydrolyse, la surface n'est que faiblement chargée, par conséquent, l'écart de pH entre la sous-phase et la surface est faible. Donc, l'effet du pH basique se fait sentir en surface, permettant la catalyse de l'hydrolyse.

L'évolution du temps d'hydrolyse est bien cohérente avec une catalyse acide et une catalyse basique de la réaction chimique comme l'avait montré Aelion & al à trois dimensions^[Ael50]. **L'effet du pH permet de contrôler la vitesse d'hydrolyse des molécules. Nous sommes donc capables de la ralentir suffisamment pour pouvoir comprimer la couche jusqu'à atteindre la pression de régulation désirée, puis de l'accélérer pour atteindre l'état final plus ou moins rapidement.**

3-6- Influence de la température :

3-6-1- Isothermes $\pi - A$:

La température est le dernier paramètre que nous avons cherché à faire varier dans cette étude. Avant l'hydrolyse, son effet est d'abaisser la pression de *collapse* lorsque la température baisse. Cette pression passe de $10 \pm 1 \text{mNm}^{-1}$ à 20°C à $5,0 \pm 0,3 \text{mNm}^{-1}$ à 10°C . Par conséquent, la gamme de température explorée est de 10 à 30°C . La température la plus haute est limitée par l'évaporation de l'eau qui fait sortir la lame de Wilhelmy de la sous-phase au bout de quelques heures.

3-6-2- Cinétique d'hydrolyse :

Nous avons déterminé les temps pour terminer l'hydrolyse en fonction de la température en mesurant l'évolution de l'aire moyenne par molécule à la pression de $5,0 \pm 0,3 \text{mNm}^{-1}$. Sur une sous-phase de $\text{pH}=5,5 \pm 0,5$ (cas neutre), le temps d'hydrolyse varie de 500 ± 100 minutes à $T=30^\circ\text{C}$ jusqu'à plus de 200 heures à $T=10^\circ\text{C}$. Sur une sous-phase de $\text{pH}=1,5 \pm 0,5$ (cas acide), le temps d'hydrolyse varie de 20min à $T=30^\circ\text{C}$ jusqu'à 140min à $T=10^\circ\text{C}$.

Les données du temps d'hydrolyse ont été portées en coordonnées semi-logarithmique en fonction de $1/RT$ dans la figure 3-3-13 pour le cas neutre, et dans la figure 3-3-14 pour le cas acide. Dans cette représentation, dite d'Arrhénius, la pente de la courbe permet de déterminer l'énergie d'activation apparente par la formule :

$$\ln(t) = A + \frac{E_a}{RT} \quad (3-3-18)$$

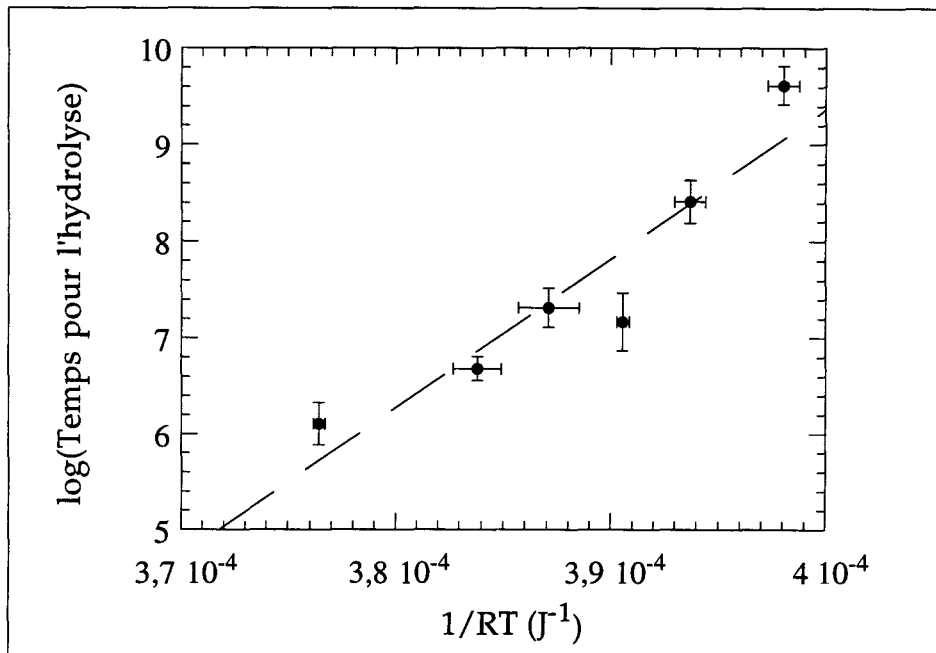


Figure 3-3-13- Diagramme d'Arrhénius du temps d'hydrolyse pour une monocouche d'OTMS à la pression de $5,0 \pm 0,5 mN/m^{-2}$ sur une sous-phase neutre de $pH=5,5$. La droite résulte d'un ajustement aux moindres carrés pour déterminer l'énergie d'activation apparente.

Dans le cas neutre (fig. 3-3-13), l'énergie d'activation apparente est de $1,7 \pm 0,3 eV$. Dans le cas acide (fig. 3-3-14), elle est de $0,5 \pm 0,07 eV$. Les barres d'erreur sont celles issues de l'ajustement aux moindres carrés.

La différence entre les valeurs des énergies d'activation est surprenante compte tenu du fait que normalement cette quantité ne varie pas en fonction du pH. Cependant, le moyen de détermination par mesure (avec une grosse dispersion) des temps de réaction, la faible gamme de température (moins d'un ordre de grandeur), font que cette détermination est peu précise. L'ordre de grandeur de l'énergie d'activation est l'électronvolt. Aelion & al ont trouvé dans l'hydrolyse des tétraalkoxysilanes une énergie d'activation thermique de $0,3 eV$. La détermination de cette valeur a été faite grâce à trois points, elle n'est donc pas plus précise que la nôtre. Les énergies d'activation déterminées dans le système bidimensionnel et dans le système tridimensionnel, étant du même ordre,

nous pouvons conclure que notre système bidimensionnel subit une activation thermique identique à celle du système des tétraalkoxysilanes.

Un contre exemple de processus de polymérisation non activé thermiquement est celui de Peltonen & al. Il s'agit d'une polymérisation par irradiation UV de l'acide linoléïque, molécule qui présente une double liaison dans la chaîne aliphatique. Le diagramme d'Arrhénius obtenu pour ce système est quasiment plat. L'énergie d'activation apparente que l'on peut extraire est de l'ordre de quelques meV^[Pel94].

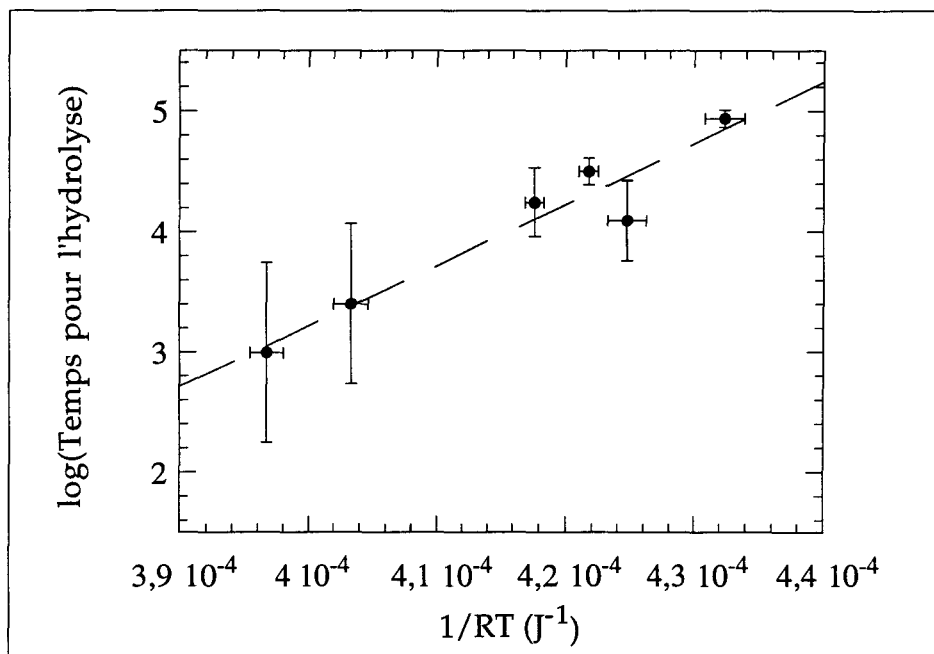


Figure 3-3-14 Diagramme d'Arrhénius du temps d'hydrolyse pour une monocouche d'OTMS à la pression de $10 \pm 0,3 \text{ mN/m}^2$ sur une sous-phase acide de $\text{pH}=1,5$. La droite résulte d'un ajustement aux moindres carrés pour déterminer l'énergie d'activation apparente.

L'hydrolyse des n-alkyltrialcoxysilanes à deux dimensions est activée thermiquement avec une énergie de l'ordre de l'électronvolt (environ 20kcal/mol).

4- DISCUSSION SUR L'HYDROLYSE DES ALKOXYSILANES EN MILIEU BIDIMENSIONNEL :

4-1- Hydrolyse des n-alkyltrialcoxysilanes :

L'évolution des caractéristiques thermodynamiques (isothermes de pression superficielle et évolution de l'aire moyenne par molécule) reflète le remplacement

progressif des trois groupes méthoxy portés par chaque tête polaire par des groupes hydroxyles. Cette évolution est due principalement au processus d'hydrolyse qui débute dès que les molécules sont au contact de l'eau. Les évolutions des isothermes de pression superficielle en fonction du temps s'explique par le passage d'un système où la tête polaire encombrante impose une aire limite de 40\AA^2 par molécule pour laquelle les interactions entre chaînes ne sont pas suffisantes pour empêcher l'apparition de défauts gauches et de désordre de position, à un système où la tête polaire n'exerce plus d'influence, et où l'aire limite d'environ 20\AA^2 /molécule est imposée par les chaînes. La mesure de l'évolution temporelle de l'aire moyenne par molécule à pression constante, nous a permis de déterminer de manière précise la cinétique d'hydrolyse.

Au cours de cette étude, nous avons mis en évidence l'apport du mécanisme de condensation dissymétrique entre un silanol et un méthoxy dans l'accélération de la perte des groupes méthoxy, que l'on relève sur la sous-phase de pH neutre. Enfin, lorsque l'état final est atteint du point de vue de l'hydrolyse, les isothermes sont irréversibles, ce qui indique que le seuil de percolation est atteint : un nombre suffisant de liens siloxanes entre molécules a été créé.

4-2- Signification physique de la pression mesurée :

L'irréversibilité dans l'isotherme ainsi que la condensation des molécules, qui démarre pendant l'hydrolyse, pose le problème de la signification des pressions superficielles mesurées. Dans le cas où l'hydrolyse est lente (faible température et/ou pH neutre), au début, les pressions sont mesurées sur une monocouche de monomères quasiment pas hydrolysés. Par conséquent, les isothermes de pression mesurées à temps courts sur sous-phase neutre ainsi que la première partie des évolutions temporelles sont sans aucun doute des mesures thermodynamiques.

Dans le cas où l'hydrolyse est rapide, la condensation démarre très vite (cf. *infra* CHP. 4). Dès lors la situation est plus complexe. Pour les isothermes de pression superficielle, la pression mesurée lors de la compression est la pression d'une monocouche de monomères. En effet, la pression superficielle qui est la dérivée de l'énergie libre par rapport à la surface, est nulle pour un domaine polymérisé. La pression mesurée est donc valide. Ceci jusqu'au moment où tous les amas polymérisés se touchent pour n'en former qu'un seul. A ce moment, la lame de Wilhelmy est emprisonnée dans un «amas infini», et la «pression» mesurée n'a alors plus aucune signification en terme de pression superficielle. Lors de la détente, la courbe $\pi - A$ n'est pas superposable à celle de la compression puisqu'elle ne résulte plus que de la pression mécanique exercée par la barrière sur l'amas polymérisé.

Pour les régulations $A(t)$, nous pouvons faire deux remarques : 1) puisque l'aire évolue, le système de régulation de la pression détecte une variation de celle-ci ; si elle évolue, on mesure bien l'évolution d'une propriété de la couche monomoléculaire, donc toutes les interprétations que nous faisons ensuite sont valides ; 2) supposons que la pression mesurée perd sa validité en cours d'évolution, elle reste alors bloquée et la régulation de pression ne fait plus évoluer l'aire par molécule. Or expérimentalement, celle ci évolue jusqu'à atteindre une valeur de 20\AA^2 cohérente avec la fin de l'hydrolyse. Donc la pression mesurée est valide tout au long de l'évolution de l'aire par molécule. Ensuite, la condensation amenant la percolation du système, sa signification n'est plus assurée.

4-3- Comparaison avec la littérature :

Il convient tout d'abord de comparer nos mesures d'isothermes $\pi - A$ avec celles, préliminaires, de Barton & al^[Bar91]. Rappelons que ces travaux concernent les trichlorosilanes qui se différencient de nos molécules par le groupe réactif. La comparaison de nos résultats avec les leurs montre que les cinétiques des triméthoxysilanes sont plus lentes : en pH neutre, pour reproduire la figure 3-2-1 où le décalage entre les courbe A et B se produit en une heure, avec les trichlorosilanes le décalage se fait en 1/4 d'heure. Nous avons complété ces résultats par des mesures de l'évolution de l'aire moyenne par molécule sur les chlorosilanes. En pH neutre et à 20°C , alors que pour les alkoxy-silanes, 15 heures sont nécessaires pour terminer l'hydrolyse, avec les chlorosilanes deux heures suffisent. En adoptant les alkoxy-silanes, nous avons donc obtenu un meilleur contrôle de la réaction d'hydrolyse et nous sommes capables de faire varier le temps de réaction sur plus de deux ordres de grandeur. Enfin, nous avons précisé la nature du phénomène à l'origine des évolutions : l'hydrolyse, et non plus le processus de polymérisation (hydrolyse et condensation).

Par rapport aux résultats d'Okahata & al^[Ari89], nos résultats expérimentaux sont en accord, mais notre investigation et notre analyse vont plus loin. Trois points sont à considérer. En premier lieu, nous avons mesuré la cinétique d'hydrolyse et précisé la nature du phénomène d'évolution des isothermes. Cela nous a permis de mettre en évidence que le temps était un paramètre clef qui n'apparaissait pas dans les interprétations d'Okahata & al, qui ne discutaient que de l'influence du pH. En deuxième lieu, l'analyse des isothermes présentant une phase appelée LE et une phase appelée LC a été attribué par Okahata & al à la présence d'une phase liquide expansé avant polymérisation. En fait, à la lumière de nos interprétations, ces isothermes sont beaucoup mieux interprétables en terme de ségrégation entre une phase de molécules non

hydrolysées et une phase de molécules hydrolysées. Puisque dans ces expériences, on n'a pas tenu compte du temps de réaction, ce phénomène de mélange dû à l'hydrolyse incomplète au moment de la mesure n'a pas été considéré par les auteurs. En dernier lieu, Okahata & al ont extrait de la région de très basse pression de l'isotherme (inférieure 1mNm^{-1}), un degré de polymérisation. L'application de la méthode de la pression osmotique, bien connue dans les polymères linéaires en solution^[Tan61], permet d'extraire la masse moléculaire moyenne en nombre d'un amas polymérisé en utilisant la formule suivante :

$$M_w = \lim_{\pi \rightarrow 0} \frac{\pi A}{RT} \Big|_{T=\text{cste}} \quad (3-4-1)$$

Cependant, d'un point de vue technique, la réalisation de cette mesure demande une précision sur la mesure que notre montage expérimental n'est pas en mesure d'atteindre (au moins une précision de $0,01\text{mNm}^{-1}$ sur la pression alors que notre montage a une précision de $0,3\text{mNm}^{-1}$). Une telle imprécision sur la pression conduit à des barres d'erreurs supérieures à la valeur trouvée.

Un cas où l'hydrolyse des alcoxysilanes a été mesurée est la polymérisation par voie sol-gel des alcoxysilanes en solution à trois dimensions. Ceci a été fait surtout par Aelion & al par titrage par le réactif Karl Fisher^[Ael50], puis confirmé par Zerda & al par Spectroscopie Raman^[Zer86], et par Devreux & al par R.M.N. du ^{29}Si ^[Dev90]. L'évolution des cinétiques d'hydrolyse avec le pH du milieu est identique à celle déterminée dans notre système. Le temps d'hydrolyse évolue suivant une courbe en cloche symétrique par rapport à $\text{pH}=7$ et qui se termine aux alentours de $\text{pH}=2$ et $\text{pH}=12$, où le temps d'hydrolyse devient trop petit pour être mesurable. La seule réelle différence, est l'axe des ordonnées de la courbe. Le temps d'hydrolyse est plus long à trois dimensions qu'à deux dimensions (rapport 5 par rapport aux temps obtenus par Aelion & al^[Ael50]). Cette accélération peut s'expliquer par deux effets. Le premier concerne la quantité d'eau disponible pour la réaction. La proportion classique pour l'hydrolyse en solution est 1:10 respectivement de silane et d'eau. Dans notre système, l'eau est en quantité infinie, la sous-phase étant capable d'en fournir toujours suffisamment au voisinage des molécules. Le second effet concerne l'alcool, qui à trois dimensions est ajouté à la solution dans les mêmes proportions que l'eau*. Cet alcool favorise l'estérification de l'acide silicique, c'est à dire la réaction inverse de l'hydrolyse. Par conséquent, celle-ci est ralentie. Par contre dans notre cas, il n'y a pas d'alcool au départ et celui qui est produit par l'hydrolyse, nous pouvons raisonnablement considérer qu'il est dissout dans la sous-phase et ceci de manière infinie.

* La présence d'alcool est nécessaire avec un éthoxysilane pour améliorer la solubilité du silane.

Un point important à retenir, c'est que nous sommes capables de retarder ou de déclencher à n'importe quel moment l'hydrolyse par modification du pH de la sous-phase. Or cette hydrolyse est l'étape initiale et nécessaire de la polymérisation. Ceci nous donne donc un moyen de contrôler et de déclencher la polymérisation des molécules. Cette possibilité va maintenant être utilisée pour étudier la seconde étape du processus de polymérisation : la condensation des têtes polaires par formation de liaisons siloxanes.

Références chapitre 3 :

- Ada76** A.W. Adamson, Physical Chemistry of Surfaces, Wiley & sons, New York, 1976 (p. 156).
- Ael50** R. Aelion, A. Loebel, F. Eirich, J. Am. Chem. Soc., 72, (1950) 5705.
- Ari89** K. Ariga, Y. Okahata, J. Am. Chem. Soc., 111, (1989) 5618.
- Bar91** S.W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, Langmuir, 7, (1991) 1029.
- Bib91** A.M. Bibo, C.M. Knobler, I.R. Peterson, J. Phys. Chem., 95, (1991) 5591.
- Bon95** M. Bonnier, P. Fontaine, F. Rondelez, résultats non publiés.
- Buo92** J.T. Buontempo, S.A. Rice, J. Chem. Phys., 98, (1993) 5825.
J.T. Buontempo, S.A. Rice, J. Chem. Phys., 98, (1993) 5835.
J.T. Buontempo, S.A. Rice, J. Chem. Phys., 99, (1993) 7030.
- Dev90** F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, Phys. Rev. A, 41, (1990) 6901.
- Dub75** A. Dubault, C. Casagrande, M. Veyssié, J. Phys. Chem., 79, (1975) 2254.
- Gai66** G.L. Gaines, Insoluble monolayers at liquid gas interfaces, Wiley & sons, New York, 1966.
- Gol94** M. Goldmann, P. Nassoy, F. Rondelez, A. Renault, S. Shin, S.A. Rice, J. Phys. II France, 4, (1994) 773.
- Ile79** R.K. Iler, The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979.
- Jel51** H.H.G. Jellinek, M.H. Roberts, J. Sci. Food Agric., 2, (1951) 391.
- Lan84** L. Landau, E. Lifshitz, Physique statistique, Ed. Mir, Moscou, 1938, 1975, 1984.
- Pel94** J.P.K. Peltonen, P. He, M. Linden, J.B. Rosenholm, J. Chem. Phys., 98, (1994) 12403.
- Pou87** J.C. Pouxviel, Thèse de Doctorat de l'université PARIS VI, 1987.
- Rol89** R. Rolandi, R. Paradiso, S.Q. Xu, C. Palmer, J.H. Fendler, J. Am. Chem. Soc., 111, (1989) 1334.
- Shi92** S. Shin, N. Collazo, S.A. Rice, J. Chem. Phys., 62, (1992) 1352.
- Tan61** C. Tanford, Physical Chemistry of Macromolecules, Wiley & sons, New York, 1961.

- Toc90** J.F. Tocanne, J. Teyssié, *Biochim. and Biophys. Acta*, 1031, (1990) 111.
- Ulm92** A. Ulman, *Adv. Mat.*, 2, (1992) 573.
- Zer86** T.W. Zerda, I. Artaki, L. Jonas, *J. non Cryst. Solids*, 81, (1986) 365.

CHAPITRE 4 :

CONDENSATION DES ALKOXYSILANES A L'INTERFACE ENTRE L'EAU ET L'AIR : ETUDE PAR MICROSCOPIE DE FLUORESCENCE.

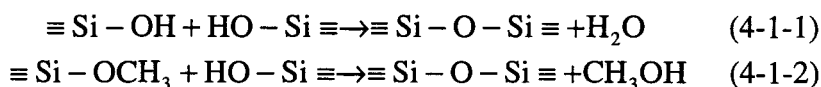
Nous allons voir que contrairement à la cinétique d'hydrolyse, la condensation des têtes polaires ne peut être étudiée par mesure de pression superficielle. Nous avons donc choisi la technique de microscopie de fluorescence pour mesurer la formation de liaisons siloxanes. Nous allons montrer comment cette technique expérimentale permet d'étudier la condensation. Ensuite, nous donnerons les résultats concernant la cinétique de condensation d'une couche de silanes déposée sur une sous-phase acide. Les différentes images possibles de la monocouche après polymérisation seront exposées. Nous tirerons alors des indications sur la cinétique de condensation des alcoxysilanes à l'interface eau-air.

Remarques préliminaires : Dans toute la suite du texte, lorsqu'il sera fait référence à la «condensation» des molécules, il s'agira toujours de la réaction de condensation des têtes polaires conduisant à la formation de liaisons siloxanes. Il ne s'agit pas d'un rapprochement des molécules dû, par exemple, à une compression. L'adjectif polymérisé s'applique à toute chaîne linéaire, quelle que soit sa taille et ses propriétés, constituée de molécules de silanes liées entre elles par une liaison covalente. Par contre, le terme de gel, ou l'adjectif réticulé, s'applique à un réseau polymérisé au dessus du seuil de percolation (cf. CHP. 1, §2-1-2-1).

1- CONDENSATION DES SILANES :

1-1- Mécanismes de condensation :

Les groupes silanols des molécules hydrolysées sont capables de former entre elles des liaisons siloxanes par une réaction de condensation chimique. Cette condensation peut intervenir selon deux mécanismes réactionnels différents :



Le premier mécanisme est symétrique. Pour un pH acide, il s'agit d'une réaction électrophile, alors qu'à pH neutre et basique, il s'agit d'une réaction nucléophile. Cette différence de nature entraîne une augmentation du nombre de liaisons siloxanes lorsque le pH augmente^[Zer86]. Le second mécanisme est dissymétrique et n'intervient de manière significative qu'en pH neutre. En effet, aux pH acide et basique, l'hydrolyse est tellement rapide (environ 50 min à pH = 2) que le nombre de couples de voisins méthoxy - silanol est trop faible.

1-2- Compacité de l'état polymérisé :

De la même manière que nous avons montré, grâce aux modèles moléculaires, que l'hydrolyse s'accompagne d'une réduction de la section de la molécule, ils montrent que la condensation ne provoque aucune variation significative de la section transverse (cf. fig. 4-1-1). Par conséquent, notre mesure d'aire moyenne par molécule ne peut permettre de mesurer la condensation des têtes polaires. Cependant, lorsqu'on regarde de plus près le modèle moléculaire correspondant à l'état polymérisé (fig. 4-1-1-B), il s'agit d'un état où la densité des chaînes est maximale. Expérimentalement, les mesures d'aires par molécule dans l'état polymérisé le confirment, aussi bien par isotherme de pression

(cf. CHP. 3, §2) que par évolution de l'aire moyenne par molécule à pression constante (cf. CHP. 3, §3) : dans l'état final après hydrolyse, l'aire par molécule est de l'ordre de 20\AA^2 , et n'évolue plus par la suite. Cette constatation a été généralisée par A. Ulman pour des n-alkylsilanes engagées dans un réseau polymérique à deux dimensions^[Ulm92].

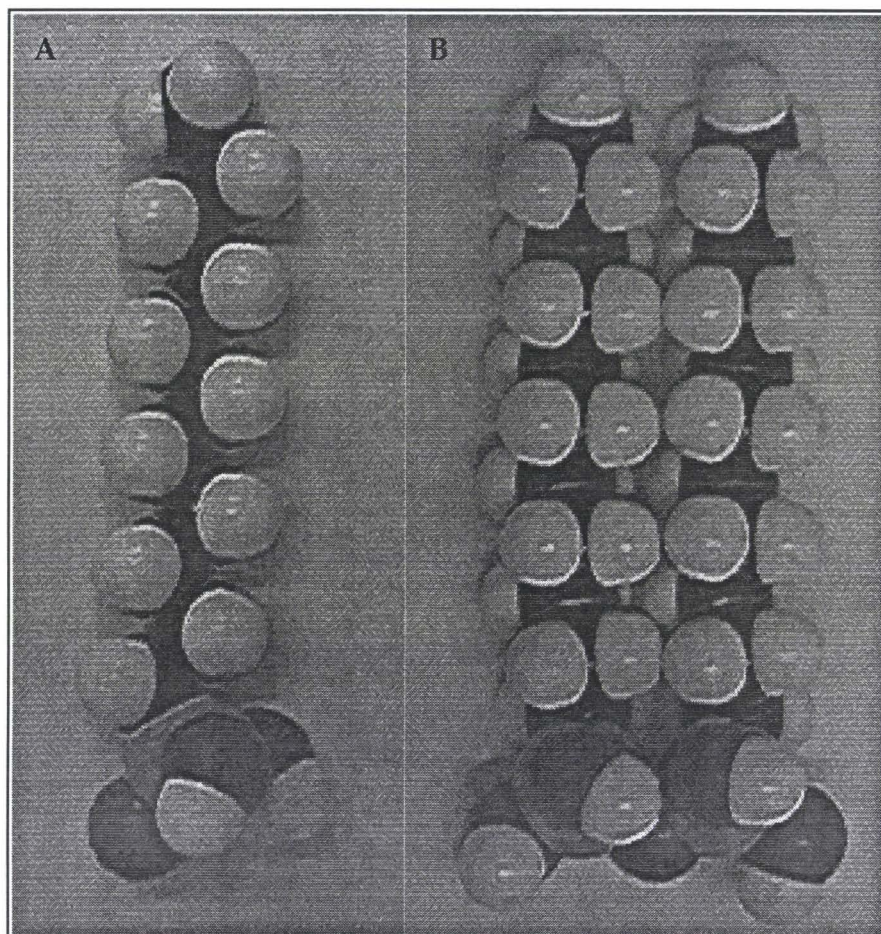


Figure 4-1-1- Modèles moléculaires d'une molécule à tête triméthoxysilane hydrolysé avant (A) et après condensation (B), échelle : $1\text{cm} = 2,1\text{\AA}$.

1-3- Choix de la méthode d'observation :

Lorsqu'une expérience de microscopie de fluorescence est effectuée sur une monocouche d'amphiphiles à l'interface eau-air, il est connu que les molécules fluorescentes sont considérées par le système comme des impuretés et qu'elles sont expulsées des phases les plus condensées (cf. CHP. 2, §3). Ce phénomène a déjà été mis en évidence dans des monocouches de phospholipides et d'acides gras dans les zones de coexistence LE - LC^[McC84, Lös84]. On a pu ainsi visualiser des domaines LC avec une résolution spatiale de 3\mu m .

Puisque nous pensons que l'état final polymérisé est de densité maximale, la condensation des molécules doit être aussi caractérisée par l'apparition de domaines sombres dans la couche, lorsqu'elle est observée par microscopie de fluorescence. Pour distinguer ces domaines polymérisés des domaines liquide condensé (LC) classiques, il faudra cependant établir que les domaines sont insensibles à la détente ou à la compression de la monocouche, en raison de la présence de liaisons covalentes.

Les conditions d'observation doivent être les suivantes : en premier, nous devons partir d'un état initial où la polymérisation n'a pas encore eu lieu. Ceci peut être obtenu en travaillant à pH=5,5, où les mesures de cinétique d'hydrolyse ont montré que dans la première heure, la plupart des groupes méthoxy n'ont pas encore été hydrolysés. Si l'hydrolyse n'a pas encore réellement commencée, la condensation n'a donc pas débutée.

Deuxièmement, il faut partir d'un état initial homogène afin de discerner plus facilement l'apparition des domaines polymérisés sans les confondre avec autre chose (gaz, phase condensée non polymérisée). Ceci est obtenu entre 40 et 70 Å² par molécule, d'après l'isotherme mesurée juste après de le dépôt de la monocouche sur sous-phase neutre (cf. fig. 3-2-1, CHP. 3, §2). La couche présente un aspect gris uniforme dû à la répartition homogène des marqueurs fluorescents dans la phase liquide.

Troisièmement, il faut pouvoir déclencher à volonté le processus de condensation. Nous allons le faire en contrôlant la vitesse d'hydrolyse via le pH de la sous-phase. Après avoir étalé sur une sous-phase de pH=5,5 et laissé la couche atteindre son état d'équilibre, on accélère brutalement l'hydrolyse en abaissant le pH à la valeur de 2. L'hydrolyse est finie en quelques dizaines de minutes, et la couche est alors formée de molécules de silanes complètement hydrolysées, où de nombreux groupes silanols sont prêts à réagir. Le processus de condensation peut dès lors démarrer. Il nous suffit d'observer l'apparition de domaines noirs insensibles à la détente et à la compression de la couche.

Le choix du pH acide, permet d'obtenir un temps raisonnable pour mener l'expérience (quelques heures). En effet, au bout de quelques heures, avec notre montage expérimental, le dépôt de poussières à la surface perturbe la mesure. De plus, ce choix est justifié par le fait que le pH acide est celui qui donne un nombre de liaison moyen par tête le plus faible (cf. *supra*, CHP. 5, § 1-3, et ref. Zer86). Par conséquent, tous les phénomènes dus à l'apparition de liaisons siloxanes à pH acide seront toujours présents pour d'autres valeurs de pH, voire même renforcés. Enfin, notre but est de mesurer et de détecter la condensation des groupes silanols. Nous avons donc intérêt à utiliser un système présentant au plus vite un grand nombre de groupes silanols. Il faut remarquer

que pour les mêmes raisons, ce protocole est très souvent utilisé en polymérisation des tétraalkoxysilanes pour séparer l'hydrolyse de la condensation^[Dev90, Boi93].

2- SUIVI DE LA REACTION DE CONDENSATION :

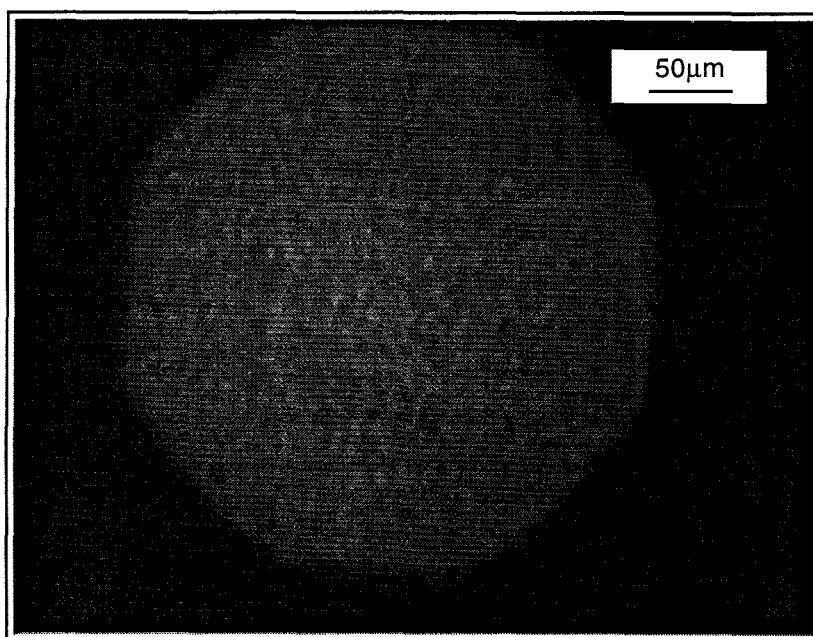


Figure 4-2-1- image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS dans la première heure après le dépôt sur une sous-phase de pH neutre ($pH = 5,5 \pm 0,5$), à $20^\circ C$, et pour une aire par molécule de $60 \pm 5 \text{ \AA}^2$.

Cette étude se divise en deux parties : caractérisation de l'état initial afin de prouver qu'il s'agit bien d'un état non polymérisé, puis accélération de l'hydrolyse et mesure de la cinétique de condensation. Nous avons vérifié que les résultats sont insensibles à la concentration de la sonde fluorescente pour des concentrations de 0,1 mol% à 1 mol%, où elle n'agit plus comme une impureté, puisqu'elle modifie le comportement du système. Par exemple, 1 mol% peut empêcher la disparition complète des bulles de gaz lors d'une compression. Dès lors, nous avons choisi de mélanger environ 0,5 mol% de la sonde fluorescence NBD-ODA aux molécules d'OTMS. Une telle concentration réalise un compromis entre une perturbation minimale du système et un contraste suffisant des images. Toutes les expériences présentées dans ce chapitre ont été menées à la température ambiante de $20 \pm 1^\circ C$.

2-1- Etat de la couche dans l'état initial :

Dans la première heure après de dépôt, la monocouche présente entre 40 ± 5 et $70 \pm 10 \text{ \AA}^2$ par molécule l'aspect de la figure 4-2-1. A tous les grossissements

disponibles, les images sont uniformément grises. Les légères inhomogénéités de la teinte sont dues au bruit de la caméra et à la binarisation de l'image. Nous avons vérifié à l'oculaire, que la teinte grise est bien uniforme. Cette uniformité reflète une répartition homogène de la sonde dans la couche. Comme l'indique déjà l'isotherme de pression superficielle, cette observation confirme qu'il n'y a qu'une seule phase dans cette gamme d'aire par molécule. La teinte grise montre que la densité de cette phase est faible, puisque la molécule fluorescente peut s'y solubiliser. Cette phase a été qualifiée de liquide au chapitre 3.

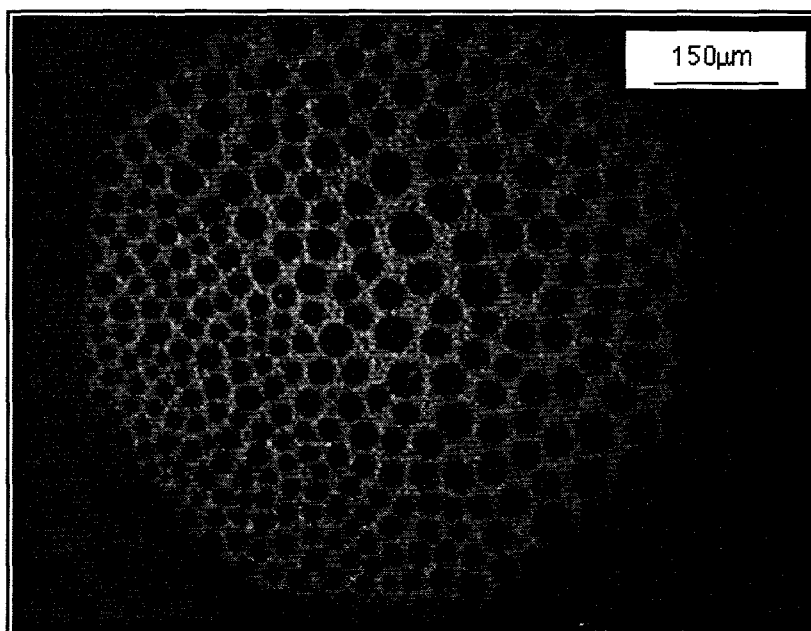


Figure 4-2-2- image de microscopie de fluorescence dans les mêmes conditions que la figure 4-2-1 mais après un détente de $70 \pm 5 \text{ \AA}^2$ à $100 \pm 5 \text{ \AA}^2$.

Lorsqu'on détend la monocouche, à partir de $70 \pm 10 \text{ \AA}^2$ par molécule, des domaines noirs, de forme arrondie apparaissent comme dans la figure 4-2-2, et grossissent au fur et à mesure de la détente. Une phase noire en microscopie de fluorescence peut être interprétée de deux manières différentes : soit comme un gaz, soit comme une phase condensée. La première phase apparaît noire car la concentration de surface des molécules fluorescentes est très faible par rapport à la phase liquide où la concentration de surface des molécules est plus forte. Par contre, la phase condensée apparaît noire car la présence de sonde fluorescente est défavorable énergétiquement.

S'il s'agit de gaz en équilibre avec le liquide, la thermodynamique d'une transition de phase impose que la fraction de gaz croît par rapport à l'autre phase lors d'une détente. Dans notre cas, c'est bien ce que nous observons. Par conséquent, la phase noire est constituée de gaz. La forme arrondie des domaines est aussi cohérente avec une phase gazeuse. En effet, la tension de ligne entre les deux phases (liquide et gaz) est isotrope.

Par conséquent, la forme d'équilibre pour l'interface est le cercle. Ce type d'images est caractéristique des structures bidimensionnelle qui apparaissent classiquement sur le plateau de coexistence entre une phase liquide et la phase gazeuse^[Moo86].

Lorsque le système subit plusieurs cycles de compression et de détente, nous avons remarqué que la transition entre le liquide et le gaz se produisait de la même manière. Ceci confirme, que **la couche monomoléculaire n'est pas encore polymérisée au bout d'une heure sur une sous-phase de pH neutre. Nous avons donc clairement défini un état initial uniforme où la polymérisation n'est pas encore intervenue.**

2-2- Abaissement du pH :

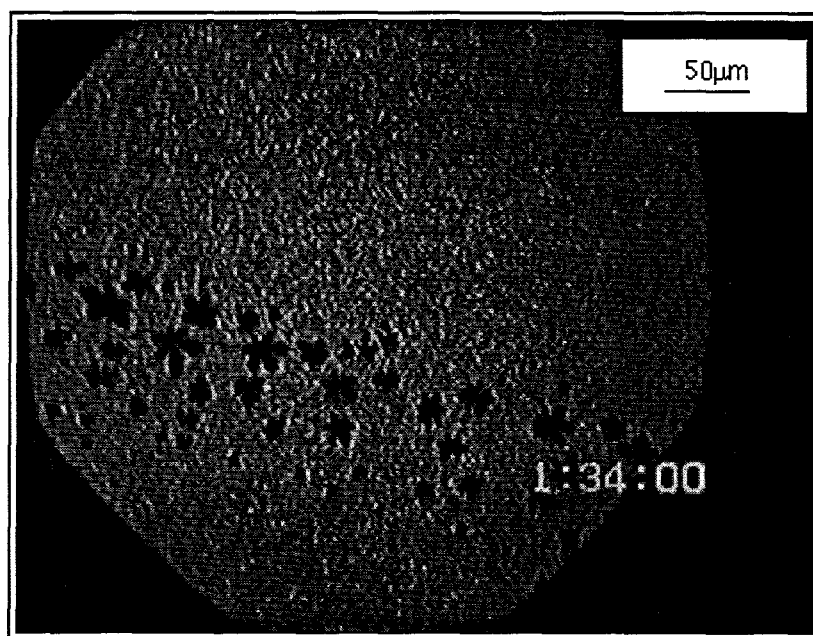


Figure 4-2-3-A- Image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS déposée à $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule sur une eau de pH neutre, à la température de 20°C , 30 minutes, après injection d'acide dans la sous-phase pour abaisser le pH de l'eau à $2,0 \pm 0,5$.

La figure 4-2-3 donne l'évolution d'une couche d'OTMS à 45 \AA^2 par molécule formée sur une sous-phase aqueuse de $\text{pH}=5,5$, après abaissement du pH à la valeur de $\text{pH} = 2,0 \pm 0,5$. Cette opération est réalisée en déposant sur l'eau du côté libre de la cuve (i.e. de l'autre côté de la barrière de compression), quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré. Cet instant est pris comme origine du temps. Nous avons vérifié que la diffusion de l'acide est rapide en mesurant le pH (grâce au papier pH) de l'autre côté de la cuve : en moins de cinq minutes, le pH a atteint sa valeur d'équilibre. Ensuite, on observe par microscopie de fluorescence l'aspect de la couche à aire par

molécule constante. Le dispositif expérimental utilisé ne possédant pas la régulation de pression superficielle, nous n'avons pas effectué l'expérience à pression constante.

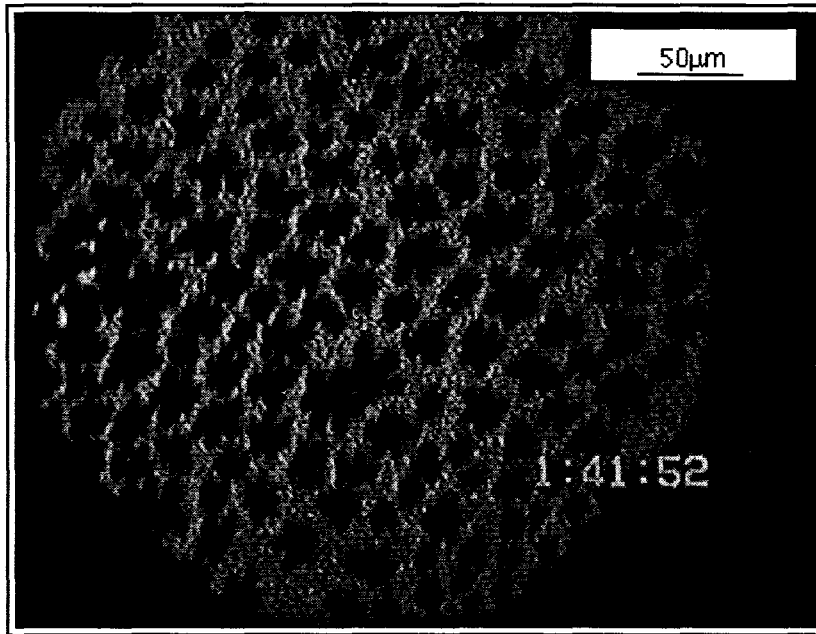


Figure 4-2-3-B- Image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS déposée à $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule sur une eau de pH neutre, à la température de 20°C , 40 minutes après injection d'acide dans la sous-phase pour abaisser le pH de l'eau à $2,0 \pm 0,5$.

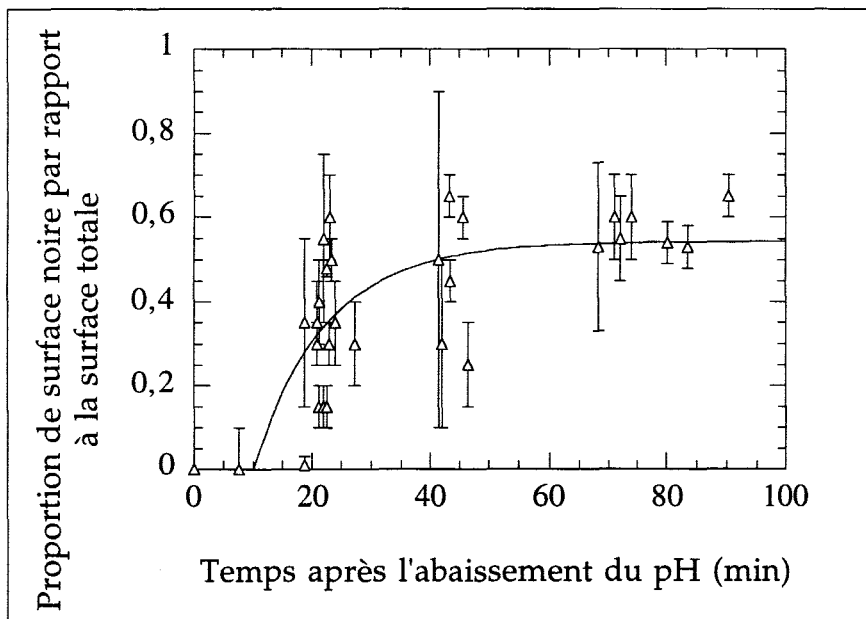


Figure 4-2-4- Evolution de la proportion de surface noire par rapport à la surface totale en fonction du temps écoulé depuis l'abaissement du pH. Il s'agit d'une couche d'OTMS à 20°C , et 60 \AA^2 par molécule. La courbe tracée n'est qu'un guide de l'oeil.

L'aspect de la couche à $t=0$, est montré dans la figure 4-2-1 : la polymérisation n'est pas encore apparue. La figure 4-2-3-A montre que de petits grains noirs

apparaissent dans la monocouche 20 à 30 minutes après l'abaissement du pH. Au cours du temps, ces grains croissent légèrement et leur nombre augmente comme le montre la figure 4-2-3-B. Pour mesurer plus précisément cette apparition, nous pouvons mesurer la proportion de noir dans les images, puis reporter les valeurs dans un graphe en fonction du temps. Le résultat d'un tel traitement est donné figure 4-2-4.

La proportion de noir, initialement à zéro, augmente à partir d'un instant compris entre 10 et 20 minutes pour atteindre au bout d'une soixantaine de minutes, une limite correspondant à $55 \pm 5\%$ de surface couverte par ces grains noirs. Après, plus aucune augmentation de la surface noire n'est détectée.

La taille des grains noirs peut-être déterminée par le traitement d'image. Ce traitement, plus exigeant sur la qualité de l'image et en particulier sur son contraste, permet un traitement statistique en fournissant un histogramme des tailles (surface) des îlots pour une image donnée. Les histogrammes obtenus présentent une répartition assez large des tailles. Pour l'exemple présenté dans la figure 4-2-5-A, la valeur moyenne de l'aire est de $58 \mu\text{m}^2$ avec une largeur à mi hauteur de $60 \mu\text{m}^2$ aux temps courts, tout de suite après l'apparition des îlots. La résolution spatiale du microscope utilisé étant de l'ordre du micron, la mesure ne devient valide qu'à partir de $10 \mu\text{m}^2$.

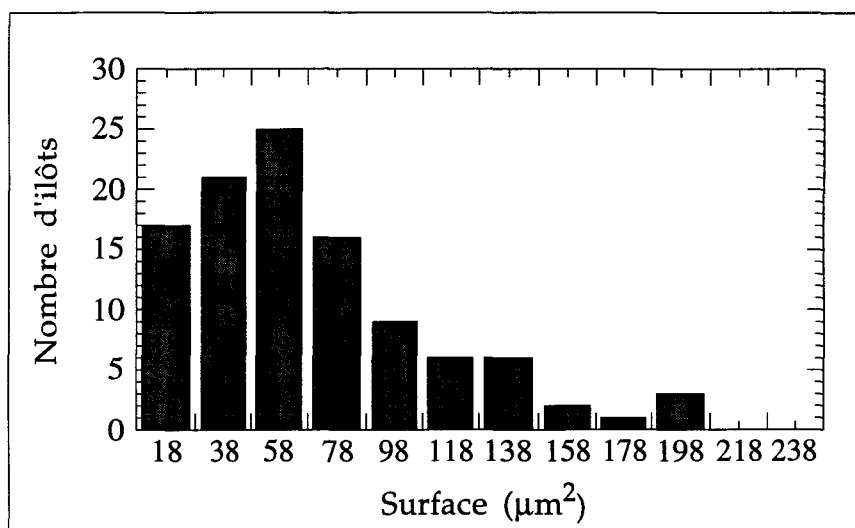


Figure 4-2-5-A- Histogramme des tailles des domaines polymérisés obtenus à partir d'une image de microscopie de fluorescence au début de l'évolution (25 minutes après l'abaissement du pH).

Une demi heure après l'abaissement du pH, lorsque l'on effectue la moyenne des histogrammes sur une série d'images prises à des temps successifs très proches (séquences de 10 secondes), l'histogramme obtenu a la forme de la figure 4-2-5-B. Cet histogramme présente une répartition large de la taille des îlots centrée à $100 \pm 60 \mu\text{m}^2$.

Par conséquent, la taille des îlots dans les images atteint en quelques minutes après l'apparition des premiers domaines une taille limite de $100 \pm 60 \mu\text{m}^2$. La surface noire augmente et parallèlement, la taille moyenne des grains noirs est pratiquement constante. Après une demi heure, la fin de l'évolution se caractérise donc par une augmentation du nombre de domaines.

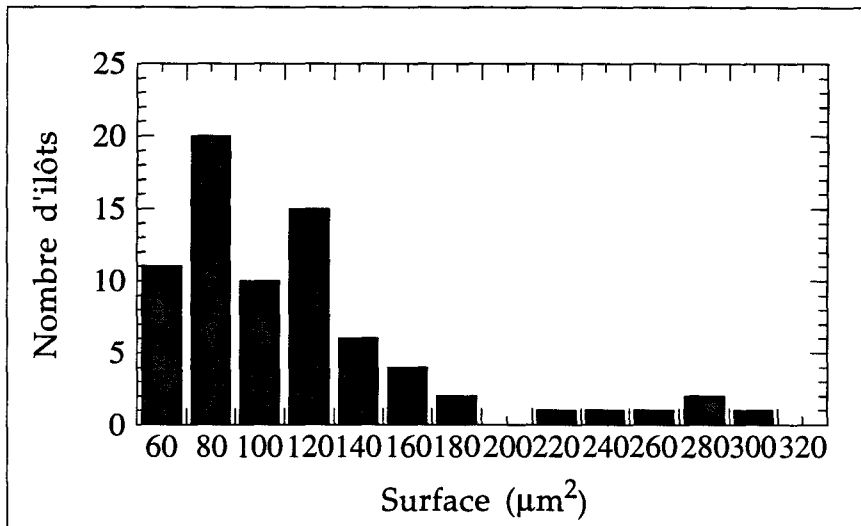


Figure 4-2-5-B- Histogramme des tailles des îlots obtenu par moyenne des histogrammes de plusieurs images successives contenues dans un intervalle de temps de moins de dix secondes, prises une demi heure après le dépôt.

L'aspect de la couche est le suivant : des grains noirs sont inclus dans des plaques de plusieurs millimètres carrés. Nous ne pouvons pas présenter une plaque en entier puisque la taille, supérieure au millimètre carré, est plus grande que le champ visible au microscope ($600 \times 500 \mu\text{m}^2$ au plus faible grossissement). La figure 4-2-6-A montre l'intérieur d'une plaque. La figure 4-2-6-B montre l'image d'une frontière entre une plaque et le milieu sombre qui l'entoure. Ce milieu disparaît à la compression de la couche jusque 20 \AA^2 , et réapparaît lors de la détente de la monocouche. Enfin, les plaques se déplacent librement dans ce milieu sombre. La phase grise des plaques est donc en équilibre avec une phase gaz (sombre) au début de l'évolution. Ensuite, la situation est plus complexe et va être examinée dans la suite.

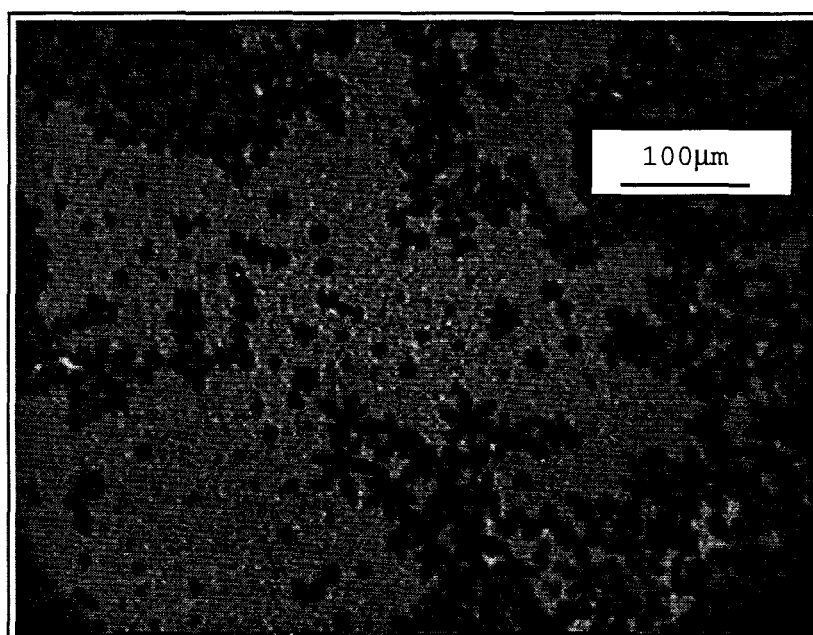


Figure 4-2-6-A- Image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS déposée à $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule sur une eau de pH neutre, à la température de 20°C , une heure après injection d'acide dans la sous-phase pour abaisser le pH de l'eau à $2,0 \pm 0,5$.

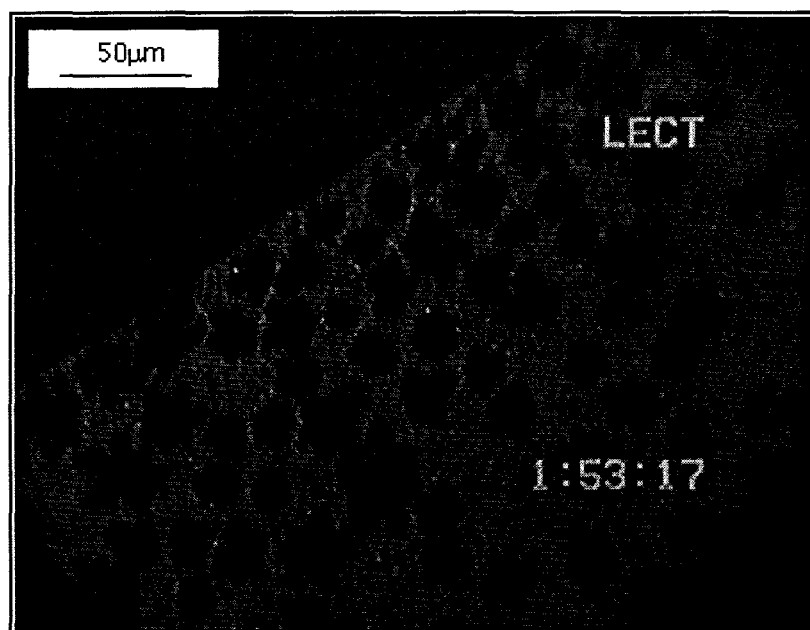


Figure 4-2-6-B- Image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS déposée à $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule sur une eau de pH neutre, à la température de 20°C , une heure après injection d'acide dans la sous-phase pour abaisser le pH de l'eau à $2,0 \pm 0,5$. L'aire par molécule est $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$

2-3- Détente et compression de la monocouche :

Juste après l'apparition des grains noirs, nous avons fait subir une détente à la monocouche de 45 \AA^2 à 100 \AA^2 par molécule. La figure 4-2-7 donne l'aspect de la monocouche obtenu. Elle se caractérise par des grains noirs de taille constante, et surtout par l'apparition dans la phase liquide grise de nouveaux domaines noirs et ronds. Ces domaines disparaissent lors d'une compression de la couche. Ce sont donc des bulles de gaz.



Figure 4-2-7- image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS après l'apparition des grains noirs à la suite de l'abaissement du pH à $2,0 \pm 0,5$, à 20°C , et après une détente de $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ jusqu'à $100 \pm 5 \text{ \AA}^2$. Les domaines ronds sont des bulles de gaz.

De la même manière, nous avons fait subir à la monocouche une compression de 45 \AA^2 à 20 \AA^2 par molécule. L'aspect obtenu à 20 \AA^2 est donné dans la figure 4-2-8. Nous voyons d'une part, que les grains noirs sont toujours présents, et que leur forme et leur nombre n'ont pas changé, et d'autre part, que la phase grise à 20 \AA^2 est toujours présente. La proportion de phase grise par rapport aux grains noirs est identique. Seule la phase gaz entourant les grandes plaques a disparu. Si le système est détendu une nouvelle fois, elle réapparaît.

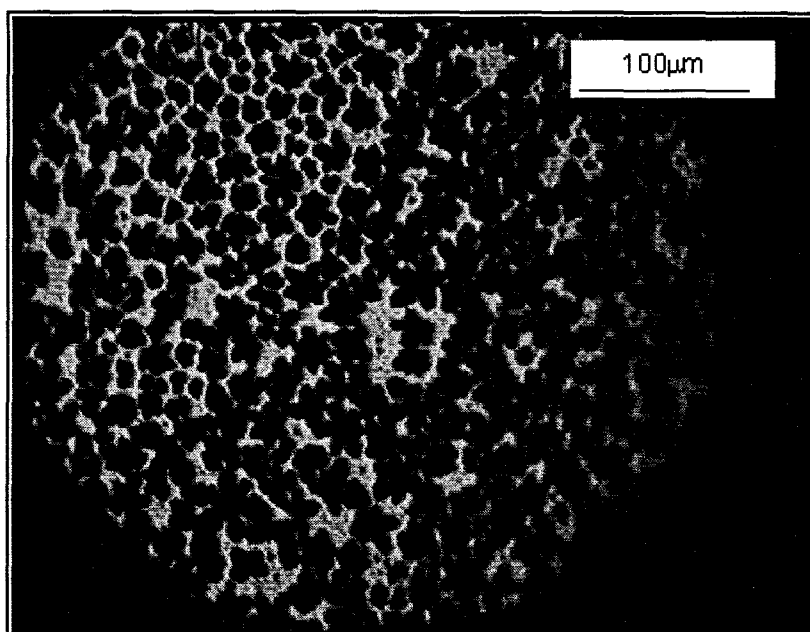


Figure 4-2-8- image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS après l'apparition des grains noirs à la suite de l'abaissement du pH à $2,0 \pm 0,5$, à 20°C , et après une compression de $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ jusqu'à $20 \pm 5 \text{ \AA}^2$.

2-4- Variation des conditions de polymérisation :

Lorsque les conditions de polymérisation (aire par molécule avant abaissement du pH ou valeur du pH après abaissement) sont changées, l'aspect des images obtenues est modifié. Par contre, l'évolution décrite *supra*, reste inchangée.

2-4-1- Cas d'une expérience effectuée à «petite» aire par molécule :

Le cas des petites aires par molécule correspond à des aires proches du *collapse* de la monocouche dans l'état initial : $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule. L'état final peut être représenté de manière assez fidèle par les figures 4-2-9-A, 4-2-9-B. Ces images révèlent la présence des domaines noirs évoqués *supra* dont la forme, révélée par les images de fort grossissement, est une étoile (cf. fig. 4-2-9-B). La majorité des domaines présentent six branches mais certains présentent sept branches et cinq branches (fig. 4-2-3-A et 4-2-7). Ces domaines sont «agrégés» ensembles pour former des «chapelets» (fig. 4-2-9-A), qui sont insensibles à toute compression ou détente. Cette «agrégation» est irréversible à la compression et à la détente de la monocouche. Le seul moyen pour les casser, c'est de maltraiter la couche (en soufflant dessus, par exemple, ce qui crée un cisaillement hydrodynamique).

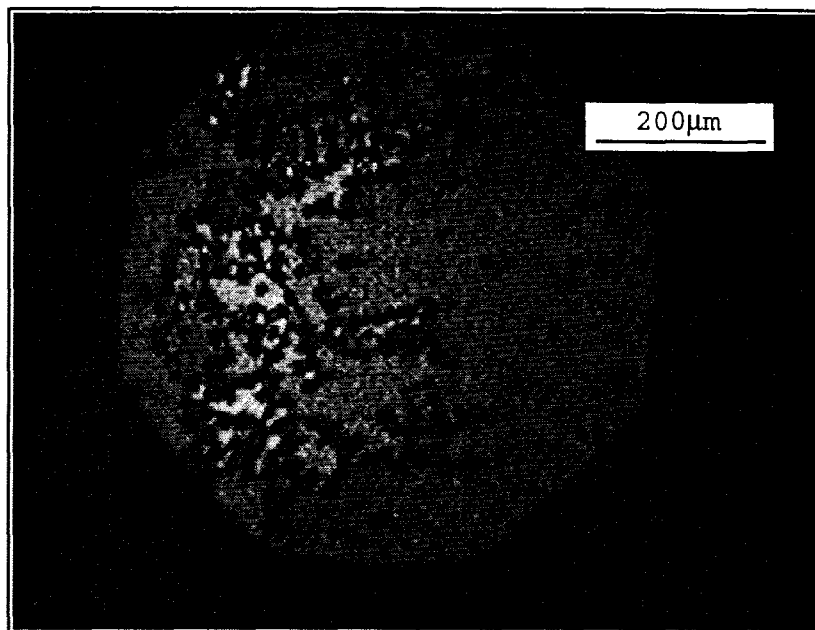


Figure 4-2-9-A- image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS plus d'une heure après l'abaissement du pH à $2,0 \pm 0,5$, à 20°C , à $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$.

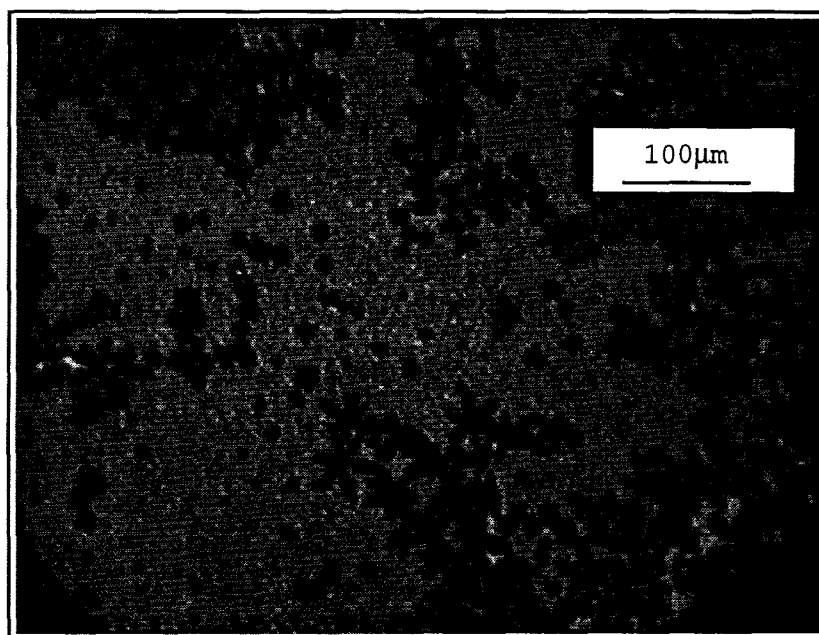


Figure 4-2-9-B- Image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS déposée à $45 \pm 5 \text{ \AA}^2$ par molécule sur une eau de pH neutre, à la température de 20°C , une heure après injection d'acide dans la sous-phase pour abaisser le pH de l'eau à $2,0 \pm 0,5$.

Ces chapelets sont inclus dans une phase de teinte grise. La figure 4-2-9-A révèle des inhomogénéités dans la teinte grise révélant des excès de concentration de molécules fluorescentes. Ils apparaissent aussi bien dans des surfaces fermées délimitées par un

chapelet en forme de boucle, que dans des surfaces ouvertes, i.e. non fermées par un chapelet.

2-4-2- Cas d'une expérience effectuée à «grande» aire par molécule :

Par grandes aires, nous entendons maintenant, des aires par molécule à la fin de la zone d'existence de la phase grise liquide vers $70 \pm 10 \text{ \AA}^2$. Vers 70 \AA^2 par molécule, à la fin de l'évolution, l'état de la monocouche est très bien représenté par la figure 4-3-2. Outre des grains en étoile, on observe 30 à 40 minutes après l'abaissement du pH l'apparition de domaines noirs de forme arrondie dans les plaques grises. Immédiatement après leur apparition, ces domaines peuvent être supprimés par une compression de la couche. De la même manière, une détente les fait pousser. Cela prouve clairement qu'il s'agit de gaz en équilibre avec la phase grise. Au bout d'un peu plus d'une heure après l'abaissement du pH, une compression ne permet plus de les faire disparaître, l'aspect de la monocouche ne change plus. Seules les grandes plages noires gazeuses déjà rencontrées à plus petites aires disparaissent à la compression.

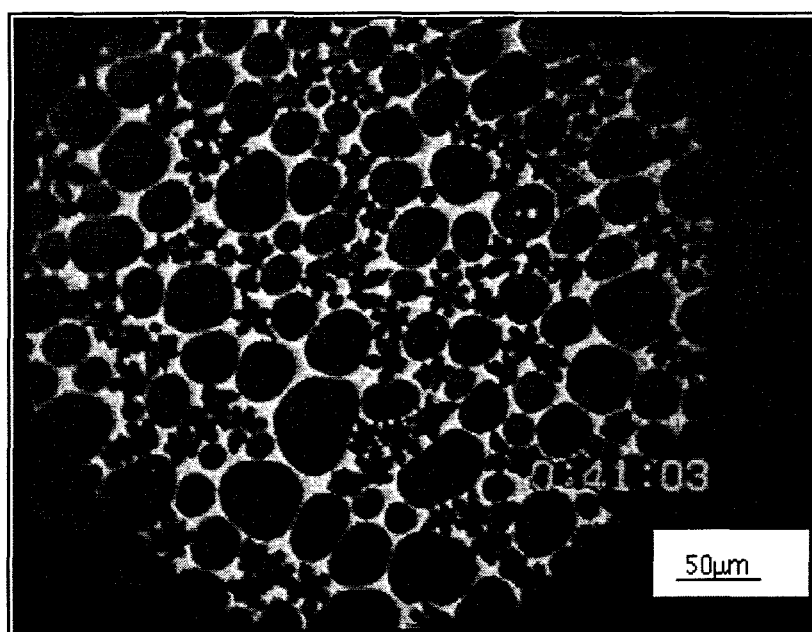


Figure 4-3-2- image de microscopie de fluorescence d'une monocouche d'OTMS plus d'une heure après l'abaissement du pH à $2,0 \pm 0,5$, à 20°C , à $70 \pm 5 \text{ \AA}^2$. Objectif 40X, grossissement 0.8.

2-4-3- Influence du pH :

Lorsque l'on abaisse le pH vers des valeurs de plus en plus faible, 1 par exemple, on observe des grains de taille plus réduite et plus nombreux dans la couche. Leur forme au microscope apparaît maintenant ronde, les branches des étoiles des cas précédents n'apparaissent plus. Notons au passage qu'elles apparaissent peut-être, mais que la taille

étant réduite, on s'approche de la résolution spatiale du microscope, les détails des frontières de domaines ne sont plus discernables. Enfin, il n'y a pas apparition de bulles de gaz dans le système, très vite, au bout d'une heure, tout semble gelé. Comme on peut s'y attendre, l'évolution vers l'état final apparent est plus rapide.

3- ANALYSE DE L'EVOLUTION :

Remarques préliminaires : dans la suite, les grains noirs seront appelés les grains ou les étoiles. La phase grise qui entoure ces grains et qui constitue les plaques sera appelée le continuum. Toutes les autres phases, et en particulier le gaz, seront appelées par leurs noms habituels.

3-1- Nature des grains :

Il convient tout d'abord de s'interroger sur la nature des grains. Dès que le pH est abaissé, l'hydrolyse est accélérée. Au cours de celle-ci, de la surface libre apparaît dans le système. Puisque la pression n'est pas maintenue constante, les domaines de molécules hydrolysées peuvent présenter une coexistence de phase entre un état liquide (condensé ou expansé) et une phase gaz, dont la fraction augmenterait au fur et à mesure que l'hydrolyse avance. On peut donc supposer que les grains noirs sont des domaines de gaz. Lorsque la couche est détendue, la taille des grains n'augmente pas et lorsque la couche est comprimée, ils ne disparaissent pas. Ces grains, ne se comportent donc pas comme la thermodynamique l'impose pour une phase gazeuse. De plus, la forme de ces domaines, comme le montre la figure 4-2-3, n'est pas un disque, mais plutôt une étoile à six branches. La tension de ligne entre le gaz et une phase liquide comme celle qui apparaît en gris clair dans les images, impose une forme ronde aux bulles de gaz. Donc la forme des domaines n'est pas cohérente avec une phase gazeuse.

Dans les systèmes de molécules amphiphiles non polymérisables, une phase noire possédant une forme anisotrope est généralement interprétée par une phase condensée^[Moo86, Aka91]. Supposons que la phase noire est une phase condensée classique non polymérisée, en coexistence avec une phase liquide apparaissant en gris dans les images. D'une part, la disparition de ces domaines attendue au cours de la détente, ou au moins la réduction de leur taille, n'est pas observée expérimentalement, même au bout de plusieurs heures (cf. fig. 4-2-7). D'autre part, la croissance de la phase noire attendue lors d'une compression, n'est pas observée expérimentalement (cf. fig. 4-2-8). L'insensibilité de ces grains à la compression et à la détente, souligne l'aspect irréversible de leur formation. Une telle irréversibilité n'est jamais observée dans le cas

des amphiphiles non polymérisables, et n'est pas cohérente avec une phase condensée classique (LC). Par conséquent, ces domaines correspondent à une phase polymérisée.

La forme anisotrope et surtout l'irréversibilité de leur formation montre que les grains ne correspondent ni à une phase gazeuse, ni à une phase condensée non polymérisée. Ce sont donc les domaines polymérisés qui apparaissent à la suite de la réaction de condensation qui a lieu dans la monocouche.

3-2- Croissance et taille des domaines polymérisés :

L'évolution de la proportion de noir dans les images de microscopie de fluorescence correspond aux premiers moments de la cinétique d'apparition de la phase polymérisée à la suite de l'abaissement du pH. Toutes les courbes faites pour des expériences dans les mêmes conditions de température et de pH, nous ont donné le même résultat.

D'une part, cette évolution montre que la condensation débute pendant l'hydrolyse. En effet rappelons qu'à $\text{pH} = 2$, celle-ci ne se termine qu'au bout d'une heure. Or les images et la courbe de la figure 4-2-4 montrent que les premiers domaines polymérisés apparaissent vingt minutes après l'abaissement du pH. D'autre part, l'évolution de la surface couverte par les grains s'arrête au bout d'une heure i.e. quand l'hydrolyse est pratiquement terminée. Cette phase couvre alors $55 \pm 5\%$ de la surface de la couche.

Plutôt que de faire une moyenne sur toutes les images enregistrées dans un intervalle de temps et de reporter cette moyenne dans le graphe de la figure 4-2-4, nous avons préféré reporter les proportions de toutes les images, afin que le lecteur se rende compte de la réduction de la dispersion des mesures au cours de temps. Cette réduction montre qu'au début, il s'agit d'une nucléation très hétérogène de grains polymérisés dans la couche. Les statistiques très larges des tailles de domaines témoignent aussi de cette hétérogénéité de la nucléation, qui ne se fait pas partout au même moment.

Les grains atteignent leur taille limite une demi-heure après le déclenchement du processus comme les histogrammes de la figure 4-2-5-A & B le montrent. La surface couverte de grains polymérisés n'augmente donc pas par croissance des îlots, mais plutôt par une nucléation de grains. Ils finissent par se répartir de manière homogène dans toute la monocouche réduisant ainsi la dispersion entre les images.

La formation de liens siloxane débute dès le début de l'hydrolyse. Elle conduit à l'apparition au bout de vingt minutes de domaines noirs polymérisés. L'augmentation de la surface polymérisée noire se fait principalement par multiplication des domaines dans la couche, et non par croissance, les domaines atteignant une taille moyenne de $100 \pm 60 \mu\text{m}^2$ au bout d'une demi heure. Au bout d'une heure, i.e. peu après la fin de l'hydrolyse des molécules, la condensation n'apporte plus de changement apparent à cette échelle.

Au bout d'une heure après l'abaissement du pH, c'est à dire peu après la fin de l'hydrolyse des molécules, l'évolution de l'aspect de la monocouche due à la condensation est terminée. Nous allons maintenant examiner plus en détail l'aspect de la monocouche à l'échelle mésoscopique à la fin apparente de la condensation.

3-3- Forme des grains :

Les grains polymérisés ont une forme en étoile à six branches. La symétrie 6 de ces domaines est évidente dans les figures 4-2-3-A, 4-2-9-A, et 4-2-9-B. La polymérisation n'est pas à l'origine de cette forme. En effet, les groupes réactifs ont plutôt une symétrie 3. Par contre, cette symétrie six doit être reliée à l'arrangement des molécules imposés par les chaînes aliphatiques. En effet, nous avons montré au chapitre 3 paragraphe 2, que les domaines de molécules hydrolysées se ségrègent des domaines de molécules non hydrolysées. Une molécule hydrolysée possédant une symétrie cylindrique, un arrangement hexagonal de symétrie 6 est l'arrangement le plus probable en phase condensée. Cette hypothèse sera prouvée au chapitre 5 paragraphe 1. Dès lors, les domaines de molécules hydrolysées en expulsant les molécules fluorescentes forment des étoiles à 6 branches, rappel de la symétrie 6 du réseau microscopique. Une fois les domaines formés, les molécules se condensent chimiquement. La formation des domaines est alors irréversible. La couleur noire est en accord avec ce modèle.

Une telle forme a déjà été rencontrée dans des simulations numériques de croissance de domaines par diffusion et agrégations de molécules (D.L.A.). La forme en étoile à six branches est obtenue en général avec un potentiel dans le système qui possède la même symétrie six^[Vic89]. Ces simulations de formes de croissance de domaine sont confirmées par des expériences sur des systèmes modèles (Cellules de Hele Shaw)^[Vic89].

Dans la littérature, on trouve d'autres exemples d'analogie entre les symétries de l'arrangement des molécules et les symétries des domaines à grande échelle. Dans la polymérisation d'un phospholipide diacétylénique, Göbel, Gaub et Möhwald, ont montré

que les domaines visualisés en microscopie de fluorescence possèdent une symétrie 4 qui existe aussi dans le réseau microscopique des chaînes. De plus, les différences entre les axes cristallins se retrouvent dans les domaines, puisque la croissance de certaines branches bien particulière est favorisée par rapport aux autres^[Göb87]. Un autre exemple, dans un système non polymérisable, est constitué par la molécule amphiphile M-ala*. Son réseau microscopique en phase condensée est rectangulaire distordu, d'un angle de 104°. On retrouve cet angle au niveau mésoscopique entre les branches des dendrites, qui se forment pendant la croissance de la phase condensée lorsqu'elle est observée par microscopie de fluorescence^[Nas95]. Cependant, dans les deux cas, les auteurs soulignent toujours que l'accord entre les deux n'est pas aussi évident qu'il n'y paraît. En microscopie de fluorescence, la structure observée résulte de l'expulsion de la sonde fluorescente. On ne peut donc pas assurer que la structure obtenue n'est pas due à une perturbation apportée par la méthode d'observation^[Göb87, Nas95]. D'autre part, le degré de cristallinité (la portée de l'ordre) dans les deux cas cités *supra* est grand (pics de diffraction à résolution limitée, longueur de cohérence supérieure à 500Å). Alors que dans notre cas, la portée de l'ordre est limitée (50-100Å, cf. CHP. 5, §1). Cela rend la relation entre l'échelle microscopique et la structure à l'échelle du micron plus difficile à justifier. La question de l'influence de l'ordre sur la structure en microscopie de fluorescence reste donc ouverte, et nécessite une analyse plus poussée. En particulier, une étude par une méthode non perturbatrice telle que la microscopie à l'angle de Brewster^[Hén91, Hön91] permettrait de savoir si la forme de croissance observée est liée à la présence des molécules fluorescentes. Elle a en particulier permis de montrer que les dendrites observées sur la M-ala en microscopie de fluorescence, étaient aussi observées en l'absence de molécules fluorescentes dans la couche.

La taille des domaines présente une limite supérieure, qui est atteinte avant la fin de l'évolution. Lors de la compression d'une monocouche en coexistence entre une phase condensée et une phase liquide, la croissance de la phase condensée est stoppée lorsque les domaines entrent en contact. La croissance se manifeste alors par l'apparition de branches latérales ou par l'épaississement des branches existantes. Dans notre système, cela n'est pas observé, la croissance s'arrête en général, bien avant que les îlots ne se touchent. Enfin, dans l'état final, le taux de couverture (55%) de la phase noire polymérisée est largement inférieure à 100%. Un phénomène arrête la croissance des grains. Nous allons voir qu'une partie de la polymérisation se fait sans expulsion de marqueur fluorescent et donc n'est pas détectable optiquement. Bien que non polymérisé au début, le continuum finirait par polymériser.

* C₁₃H₂₆CONHCHCH₃COOH

3-4- Nature du continuum :

Le continuum est constitué d'un mélange de molécules non hydrolysées, partiellement ou totalement hydrolysées et d'objets polymérisés de taille insuffisante pour être détecté en fluorescence (inférieure au micron). Malgré cette complexité, grâce aux renseignements que nous avons glanés jusqu'à maintenant, nous allons donner quelques indications sur sa nature au cours du temps.

Au cours de l'évolution de l'aspect de la monocouche, i.e. dans la première heure, les grains peuvent se déplacer à l'intérieur, ils peuvent croître, et leur nombre augmente. Cela nécessite une certaine fluidité du continuum pour permettre aux molécules de s'attacher aux domaines, et pour expulser les molécules fluorescentes devenues indésirables. De plus, par une détente, nous sommes capables de faire naître des bulles de gaz. Par conséquent, le continuum n'est pas encore réticulé dans la première heure après l'abaissement du pH.

Après la fin de l'évolution apparente des caractéristiques de la monocouche, les bulles de gaz* finissent par ne plus ressentir la pression imposée par le mouvement de la barrière. De plus, les grains polymérisés ne croissent plus, et leur multiplication ne se produit plus. Cela conduit à une couverture partielle de la couche (55% de phase noire). Enfin, les inhomogénéités de la répartition des molécules fluorescentes indiquent que la diffusion qui devrait permettre à la concentration superficielle de molécules fluorescente de s'homogénéiser, est stoppée dans la phase grise. L'explication que nous donnons est que la polymérisation du continuum au dessus du seuil de percolation, conduit à la divergence de la viscosité et donc à la suppression de la diffusion. Autrement dit, la polymérisation dans le continuum a atteint un niveau pour lequel il est devenu un gel. Peu après la fin de l'évolution apparaissant dans les images, i.e. plus d'une heure après l'abaissement du pH, le continuum a l'aspect d'un gel bidimensionnel, qui emprisonne tous les éléments la constituant.

Le continuum apparaît gris, i.e. la présence de la molécule fluorescente n'est pas trop défavorable énergétiquement comme elle l'est dans les grains noirs. Cela veut dire que la densité dans cette phase est faible. Soit les molécules fluorescentes sont piégées dans un réseau polymérisé à porosité fermée, soit elles sont uniformément réparties dans un réseau polymérisé au dessus du seuil de percolation, mais malgré tout peu dense. Dans les deux cas, cela peut être causé par les molécules fluorescentes qui se concentrent

* elles sont formées par l'hydrolyse à grande aire par molécule ou par détente si l'expérience est faite à petites aires.

dans le milieu au fur et à mesure de la condensation. Cette augmentation de la concentration provoque des perturbations dans le milieu : l'arrêt ou le ralentissement de la croissance des domaines causé par une polymérisation incomplète mais suffisante pour causer l'effet de gel.

Le continuum, qui entoure les grains polymérisés et qui constitue à la fin de l'évolution les grandes plaques, évolue aussi au cours du temps. Dans une première période (une heure) après abaissement du pH, la polymérisation en cours ne permet pas encore d'atteindre l'état de gel. Ensuite, après la fin apparente de l'évolution (à l'échelle du micron), la polymérisation a atteint un niveau suffisant pour que le continuum ait l'apparence d'un gel.

4- CONDENSATION EN MILIEU BIDIMENSIONNEL :

4-1- cinétique de condensation :

Nous avons mesuré qualitativement la cinétique de condensation chimique des têtes polaires dans une monocouche d'*n*-alkyltrialkoxysilanes. La condensation débute avant la fin de l'hydrolyse des têtes polaires et se caractérise à l'échelle du micron par l'apparition au bout de vingt minutes de domaines polymérisés dont la formation est irréversible. Ensuite, ils se multiplient. Ils sont inclus dans de plus grands domaines à l'aspect gris, appelé le continuum. Celui-ci fini par être polymérisé une heure après le déclenchement de l'hydrolyse. Le système apparaît alors présente alors l'aspect d'un gel, plus aucune évolution ne pouvant être provoquée dans le système par variation de l'aire par molécule. A l'échelle du micron, il semble donc que tout soit terminé au bout d'une à deux heures après le déclenchement de l'hydrolyse.

L'état polymérisé final est constitué d'une part de grains sombres polymérisés et hautement condensés et d'autre part du continuum réticulé qui les contient. Il se présente sous l'aspect de plaques de plusieurs millimètres carrés, qui flottent librement dans une phase gazeuse, dont l'apparition résulte de la création de surface libre suite à l'hydrolyse des molécules.

Nous avons mis en évidence l'apparition du gel à l'échelle mesoscopique que les expériences préliminaires de Barton & al avait démontré à l'échelle macroscopique (cf. CHP. 1, §3-2-2, et ref. Bar91). Ils ont montré qu'en saupoudrant du talc sur la couche après une compression, lorsque la barrière de compression est retirée, aucune relaxation

du film n'apparaît. Le comportement de la lame de Wilhelmy montre aussi l'effet du gel à cette échelle^[Bar91]. Par contre, pour des échelles plus petites, d'autres types d'expériences sont nécessaires et cela va être l'objet d'une partie de l'étude exposée au chapitre 5.

4-2- Comparaison avec le cas tridimensionnel :

4-2-1- Cinétiques :

Nous allons maintenant comparer nos résultats avec ce qui est connu à propos des gels de silices tridimensionnels obtenus à partir d'un précurseur de la même famille chimique, le tétraalkoxysilane (cf. CHP. 1, §3-1). Dans ce système, en milieu acide, les effets de la condensation interviennent au bout d'un temps largement supérieur au temps d'hydrolyse, l'étape pouvant se prolonger sur plusieurs semaines^[Dev90]. Dans notre milieu bidimensionnel, la cinétique de condensation est accélérée considérablement : la condensation intervient au cours de l'hydrolyse, et le temps pour atteindre la gélification du système est du même ordre de grandeur que l'hydrolyse (l'heure). La géométrie bidimensionnelle a donc un effet important sur la cinétique de condensation.

La dimension 2 de l'espace dans laquelle les molécules évoluent, augmente la probabilité de rencontre des groupes réactifs. De plus, dans la géométrie des couches de Langmuir, une pré orientation favorable à la réaction existe : les groupes réactifs qui interviennent dans le mécanisme de condensation sont forcés à être dans un plan commun ; de plus, la symétrie cylindrique des chaînes aliphatiques en phase rotateur favorise un arrangement hexagonal centré des molécules. Dans cet arrangement, les molécules ont six plus proches voisines. La disposition des groupes réactifs ayant une symétrie 3, les deux symétries sont complémentaires et favorisent la rencontre des groupes réactifs.

4-2-2- Structure du «gel» :

Dans le cas tridimensionnel, le gel résulte de l'agrégation de grains très denses polymérisés de taille unique fixée par la valeur du pH (cf. CHP. 1, fig. 3-3-1). Les tailles sont dans la gamme du nanomètre. Dans notre milieu bidimensionnel, la formation du réseau polymérique est caractérisée par la nucléation (et la croissance) de domaines polymérisés très condensés de taille micrométrique (les grains). L'échelle de grandeur des domaines est donc totalement différente ($100 \pm 60 \mu\text{m}^2$) et la distribution des tailles est très large. Enfin, la formation de chapelets de ces petits domaines n'apparaît pas par un mécanisme d'agrégation comme à trois dimensions. La morphologie des domaines

polymérisés (statistiques des tailles, forme des grains et du gel) est donc différente à trois dimensions et à deux dimensions.

Nous venons de mettre en évidence deux différences entre le cas bidimensionnel et le cas tridimensionnel. Ces différences sont essentiellement dues à la spécificité de la géométrie des couches de Langmuir et au comportement des amphiphiles à longue chaîne. Il nous reste maintenant à déterminer les aspects de structures un peu amorcés dans ce chapitre par une étude plus fine à l'échelle moléculaire.

Références chapitre 4:

- Aka91** S. Akamatsu, F. Rondelez, J. Phys. II France, 1, (1991) 1309.
- Bar91** S.W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, Langmuir, 7, (1991) 1029.
- Boi93** J.P. Boilot, comm. pers.
- Dev90** F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, Phys. Rev. A, 41, (1991) 5591.
- Göb87** H.D. Göbel, H.E. Gaub, H. Möhwald, Chem. Phys. Lett, 138, (1987) 441.
- Hén91** S. Hénon, J. Meunier, Rev. Sci. Instrum., 62, (1991) 936.
- Hön91** D. Hönig, D. Möbius, J. Phys. Chem., 95, (1991) 4590.
- Lös84** M. Lösche, H. Möhwald, Eur. Biophys. J., 11, (1984) 35.
- McC84** H.M. McConnell, L.K. Tamm, R. Weis, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, 81, (1984) 3249.
- Moo86** B.G. Moore, C.M. Knobler, D. Broseta, F. Rondelez, J. Chem. Soc. Farad. II, 82, (1986) 1753.
- Nas95** P. Nassoy, M. Goldmann, comm. pers.
- Ulm92** A. Ulman, Adv. Mat., 2, (1992) 573.
- Vic89** T. Vicsek, Fractal growth phenomena, World Scientific, Singapore, 1989.
- Zer86** T.W. Zerda, I. Artaki, L. Jonas, J. non Cryst. Solids, 81, (1986) 365.

CHAPITRE 5 :

STRUCTURE ET EVOLUTION A L'ECHELLE MOLECULAIRE DU FILM POLYMERISE : UNE ETUDE PAR DIFFUSION DES RAYONS X.

Maintenant que l'hydrolyse des molécules est bien connue et contrôlée, et que nous avons une idée assez précise de la cinétique de condensation, nous allons pouvoir examiner la structure de la monocouche au niveau moléculaire. Dans le plan de la couche, des expériences de diffraction rasante des rayons X vont permettre de déterminer l'organisation des molécules et de quantifier l'influence d'une polymérisation des têtes polaires sur l'arrangement. Hors du plan, nous allons étudier par la réflectivité des rayons X la configuration des chaînes normales au plan de l'interface et l'évolution avec la polymérisation de la densité électronique de la tête polaire.

1- INFLUENCE DES TÊTES POLAIRES POLYMERISEES SUR LA STRUCTURE FINALE :

Au cours des deux chapitres précédents, nous avons étudié en détail le processus chimique qui, en deux étapes, hydrolyse puis condensation, conduit à la formation d'un réseau polymérique. Cette étude nous permet de connaître qualitativement à tout instant de l'évolution, la composition chimique de la monocouche. Au chapitre 1, nous avons vu que le diagramme de phase des couches de Langmuir d'amphiphiles à longues chaînes hydrocarbonées est suffisamment bien compris pour permettre de prévoir la structure microscopique connaissant la nature chimique et la densité des molécules (cf. CHP. 1, §1-3). Nous allons maintenant examiner les modifications apportées à cette structure lors de la réticulation des têtes polaires.

1-1- Etude par diffraction des rayons X en incidence rasante :

La détermination de l'organisation des molécules à l'échelle microscopique peut être réalisée par la méthode de la diffraction en incidence rasante des rayons X, que nous avons détaillé au paragraphe 4 du chapitre 2. Cette étude a été menée en deux campagnes de mesures sur deux synchrotrons différents. La première à HASYLAB a permis d'explorer le cas de la sous-phase acide. La seconde campagne menée au LURE a permis d'explorer les deux autres cas, neutre et basique. Nous avons également vérifié que nous retrouvions au LURE, les caractéristiques obtenus à HASYLAB pour le cas acide. La résolution au LURE est meilleure qu'au HASYLAB car la longueur d'onde au LURE est plus élevée. En revanche, le temps de comptage est plus long au LURE ; le nombre de points mesuré est donc moins important. Outre l'erreur liée au montage expérimental, une différence entre les résultats des deux montages peut être expliquée par une dispersion des résultats déjà constatée à d'autres échelles. Le temps de faisceau limité que nous avons sur les synchrotrons, ne nous permet malheureusement pas de faire des tests de reproductibilité aussi nombreux que nous le voudrions.

1-1-1- Structure microscopique d'une monocouche d'OTMS à pH=1,5±0,5 :

1-1-1-1- Résultats expérimentaux :

Nous avons étudié la structure d'une couche d'OTMS déposée sur une sous-phase de pH = 1,5 ± 0,5, et comprimée immédiatement après le dépôt de la monocouche sur l'eau jusqu'à une pression superficielle de $\pi = 10 \text{ mNm}^{-1}$. Les résultats du chapitre 3

indiquent que l'hydrolyse est terminée au bout d'un peu plus d'une demi heure, et que l'aire par molécule est de 20\AA^2 . Cette période est mise à profit pour aligner l'échantillon et le faisceau. L'acquisition des spectres de diffraction peut alors commencer. Au HASYLAB, elle prend de 5 à 15 minutes pour un spectre intégré dans le plan, alors qu'elle prend une heure pour un spectre de la tige de Bragg (cf. CHP2, §4-1).

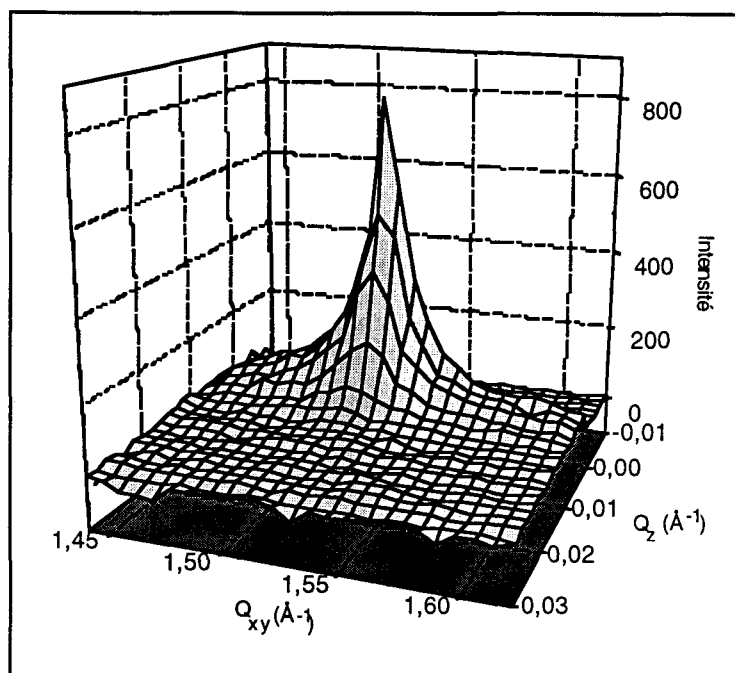


Figure 5-1-1- Spectre de la tige de Bragg obtenue pour une monocouche d'OTMS déposée sur une sous-phase acide de $pH = 1,5 \pm 0,5$, à la pression superficielle de $\pi = 10 \pm 0,3 mN/m^{-1}$, à la température de $21^\circ C$, après la fin de l'évolution de l'aire par molécule

La figure 5-1-1 correspond au spectre de l'unique tige de Bragg que nous avons détectée dans la gamme de vecteur d'onde dans le plan Q_{xy} entre $1,28\text{\AA}^{-1}$ et $1,99\text{\AA}^{-1}$. Cette tige a une forme tout à fait classique et peut être divisée en deux courbes plus aisément manipulables (cf. CHP. 2, §4-2-3) : le spectre intégré (en Q_z) dans le plan (fig. 5-1-2), et le spectre hors du plan, coupe de la tige à la valeur de $Q_{xy}=1,52\text{\AA}^{-1}$ présentant une intensité maximale dans le plan (fig. 5-1-3). Aucune variation dans le temps des spectres n'a été détectée sur plus de 24 heures d'expérience sur une couche.

Pour l'analyse du spectre dans le plan, nous avons adopté la stratégie par les moindres carrés décrite au paragraphe 4-2-3 du chapitre 2. L'ajustement du pic est visualisé dans la figure 5-1-2, et les paramètres qui en résultent, sont rassemblés dans le tableau 5-1 :

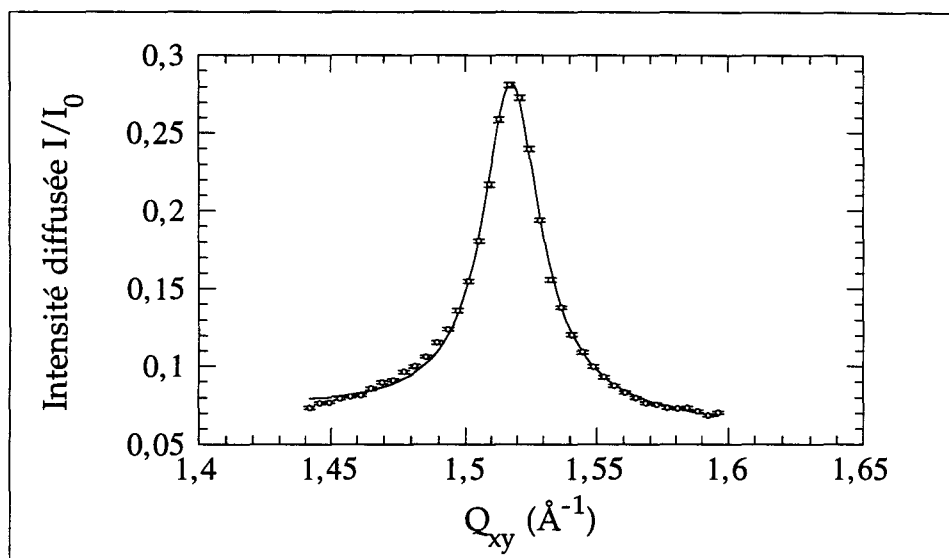


Figure 5-1-2- Spectre intégré de diffraction dans le plan pour une monocouche d'OTMS déposée sur une sous-phase acide de $pH = 1,5 \pm 0,5$, à la pression superficielle de $\pi = 10,0 \pm 0,3 mN/m^{-1}$. La température de $21^\circ C$, après la fin de l'hydrolyse. La courbe est l'ajustement obtenu avec une fonction lorentzienne décrivant la forme du pic, et une variation linéaire pour le bruit de fond.

Q_{10} :	$1,517 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$
FWHM* :	$0,027 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$
Intensité :	$0,215 \pm 0,002$
χ^2 :	$3,1 \cdot 10^{-4}$

Tableau 5-1- Résultats de l'ajustement aux moindres carrés de la figure 5-1-2

Pour le spectre hors du plan, nous avons reporté dans la figure 5-1-3 l'intensité en fonction du vecteur de diffusion pour la valeur de la composante dans le plan de $1,52 \text{ \AA}^{-1}$. Conformément à la stratégie décrite au paragraphe 4 du chapitre 2, les points expérimentaux ont été ajustés avec une gaussienne dont les paramètres d'ajustement sont reportés dans le tableau 5-2. Cette analyse montre que le maximum de l'intensité se trouve dans le plan de la couche.

* Largeur totale à mi hauteur, ou Full Width at Half Maximum

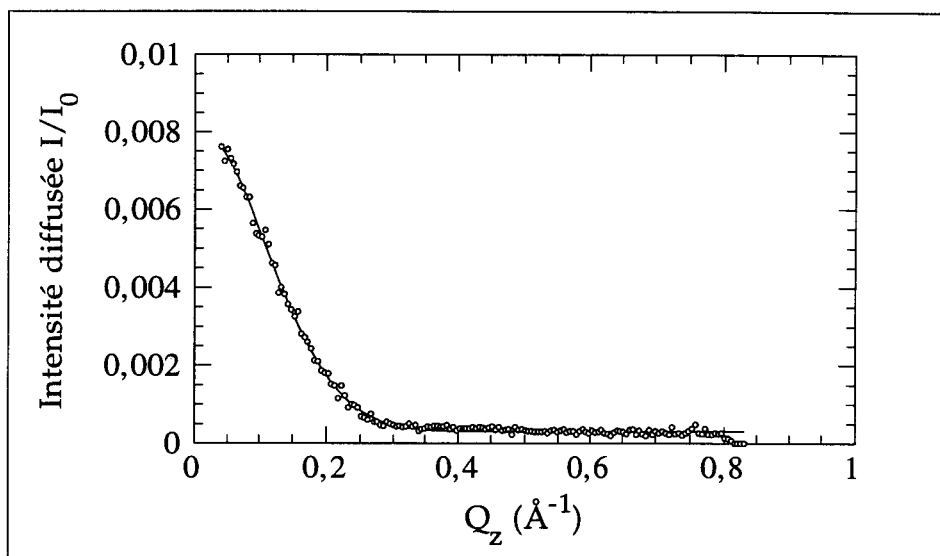


Figure 5-1-3- Spectre diffraction hors du plan à $Q_{xy} = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$, pour une monocouche d'OTMS déposée sur une sous-phase acide de $\text{pH} = 1,5 \pm 0,5$, à la pression superficielle de $\pi = 10,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$, après la fin de l'hydrolyse. La température est de 21°C . La courbe est l'ajustement obtenu avec une fonction gaussienne, et une variation linéaire du bruit de fond linéaire. Pour l'ajustement, les points correspondant au pic de Vineyard ont été supprimés.

Q_z :	$7 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$
χ^2 :	$2,1 \cdot 10^{-6}$

Tableau 5-2- Résultats de l'ajustement aux moindres carrés de la figure 5-1-3

1-1-1-2- Structure dans le plan de la couche :

En première approximation, nous allons considérer que les plans des chaînes hydrocarbonées ne sont pas ordonnés. Notre système est alors constitué de molécules dont la symétrie est cylindrique. À deux dimensions, l'arrangement le plus compact pour des cylindres, est l'arrangement hexagonal centré. Un tel réseau est dessiné figure 5-1-4-A. Au chapitre 2, nous avons montré théoriquement qu'une expérience de diffraction sur une couche de Langmuir résulte en un réseau de tiges de Bragg normales au plan de la couche, et disposées sur un réseau réciproque du réseau cristallin bidimensionnel. Pour le réseau hexagonal, le réseau réciproque est aussi hexagonal. Les vecteurs de base du réseau réciproque sont donnés figure 5-1-4-B. Pour une poudre, les noeuds discrets du réseau se transforment en cercles continus dont les rayons sont égaux à la norme des vecteurs du réseau réciproque. D'après la figure 5-1-4-B, le premier pic de diffraction, qui doit être détecté sur un réseau hexagonal, est un pic de diffraction du premier ordre, dégénéré trois fois, dont la position est donnée en fonction des paramètres géométriques du réseau direct par la formule suivante :

$$Q_{10} = \frac{2\pi}{d} \text{ avec } d = a \cdot \sin(60^\circ) \quad (5-1-1)$$

a est le paramètre de maille, alors que d est la distance entre plans réticulaires.

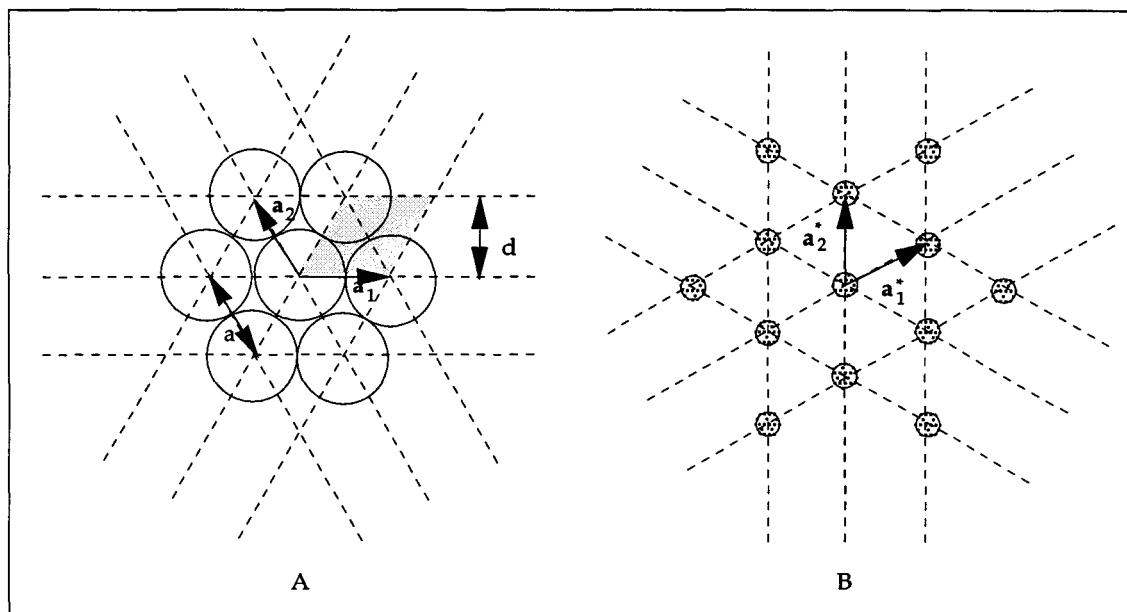


Figure 5-1-4- Réseau hexagonal centré avec ses vecteurs de base et les «plans» réticulaires (A) et son réseau réciproque ainsi que ses vecteurs de base (B).

Expérimentalement, on observe un seul pic dans la gamme de $1,28$ à $1,99 \text{ \AA}^{-1}$. On peut donc admettre qu'il n'y a qu'un seul pic du premier ordre dégénéré trois fois. En effet, aucun autre pic du premier ordre n'a été détecté et l'ajustement aux moindres carrés avec un seul pic suffit à décrire convenablement le signal de diffraction mesuré. Si on suppose que le pic à $Q_{xy} = 1,517 \text{ \AA}^{-1}$, qui est représenté figure 5-1-2, est le pic du premier ordre (1 0) d'un réseau hexagonal, les valeurs sont alors $d = 4,14 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour la distance réticulaire et $a = (2/\sqrt{3}) \cdot d = 4,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour le paramètre de maille. Toujours en supposant que l'organisation est hexagonale, le paramètre de maille étant connu, nous pouvons déterminer l'aire de la cellule unitaire A_c . Comme le motif ne contient qu'une molécule, l'aire de la cellule unitaire est identique à l'aire par molécule A . Un simple calcul géométrique dans la figure 5-1-4-A donne la relation entre A et le paramètre de maille a :

$$A = a^2 \cdot \sin(120^\circ) \quad (5-1-2)$$

Dans notre système, l'aire par molécule mesurée par diffraction rasante des rayons X est $A = 19,8 \pm 0,2 \text{ \AA}^2$. Cette valeur est en excellent accord avec celle mesurée par isotherme de 20 \AA^2 par molécule (cf. CHP. 3, §2). De plus, elle est

cohérente avec la distance de 4,8Å attendue entre chaînes aliphatiques dans un réseau hexagonal. Enfin, un pic placé à cette position ($\sim 1,52\text{\AA}^{-1}$), i.e. correspondant à de telles distances, est classiquement rencontré dans les phases les plus condensées (S, CS, LS) des acides gras à longue chaînes hydrocarbonées (de 14 à 22 carbones)^[Lin89, Ken91]. Donc, **la position du pic de diffraction détecté dans le plan est cohérente avec un arrangement hexagonal des molécules amphiphiles, avec un empilement compact des chaînes aliphatiques.**

Pour confirmer de manière indiscutable cet arrangement, il faudrait vérifier que les positions des pics d'ordre supérieur correspondent bien aux noeuds du réseau réciproque hexagonal. D'après la figure 2-1-4-B, le pic du deuxième ordre est attendu à une position $Q_{20} = \sqrt{3} \cdot Q_{10} = 2,6 \text{\AA}^{-1}$. Malheureusement, dans notre cas, ces pics sont inobservables. En effet, des études sur des couches de Langmuir d'amphiphiles à longues chaînes, où des pics de diffraction d'ordre supérieur ont été détectés, donnent un rapport d'intensité entre le pic du premier ordre et le pic du deuxième ordre de l'ordre de 35^[Boh90]. Si on applique ceci à notre cas, l'intensité devrait être pour le pic du deuxième ordre d'environ $6 \cdot 10^{-3}$, ce qui est nettement inférieur au bruit de fond qui se situe à 0,17. De plus, $2,6 \text{\AA}^{-1}$ correspond à un angle 2θ plus grand que pour le pic du premier ordre. La surface de l'échantillon, que nous détectons via les fentes de Soller (fig. 2-4-10, CHP. 2), est donc plus faible que pour le pic du premier ordre, ce qui affaiblit encore l'intensité du pic. Il est donc illusoire de chercher dans notre système les pics de diffraction d'ordre supérieur.

De récentes expériences de diffraction sur des molécules d'Octadécyltrichlorosilane polymérisées en volume ont révélé la présence du même pic de diffraction à $1,52 \text{\AA}^{-1}$ et de son harmonique à $2,6 \text{\AA}^{-1}$. Le rapport de l'intensité des deux pics est aussi de l'ordre de 35^[Par95]. Cela explique pourquoi dans notre système, il n'est pas possible d'observer les pics d'ordre supérieur à un.

1-1-1-3- Augmentation du nombre de pics pour décrire le spectre :

Bien que le spectre mesuré dans le plan puisse être décrit correctement par un unique pic de diffraction, un examen attentif de la figure 5-1-2 montre que pour le pied gauche du pic les points expérimentaux sont au dessus de la courbe ajustée, d'une distance variant d'une à 5 fois la barre d'erreur. Nous avons donc essayé un nouvel ajustement en ajoutant un deuxième pic lorentzien dans la fonction d'ajustement. Le résultat d'une telle opération est donné dans le tableau 5-3.

L'ajout d'un deuxième pic améliore l'écart quadratique moyen (le « χ^2 ») d'un facteur quatre ($3,1 \cdot 10^{-4}$ pour le modèle à un pic, contre $7,2 \cdot 10^{-5}$ pour le modèle à deux pics). L'intensité du premier pic à $1,493 \text{ \AA}^{-1}$ constitue moins de 10% de l'intensité du pic principal. Les paramètres de position et de largeur du pic principal à $1,518 \text{ \AA}^{-1}$ correspondent à ceux de l'ajustement à un seul pic, compte tenu des barres d'erreurs et de la résolution expérimentale.

1 ^{er} pic	Q ₁₀ :	$1,493 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$
	FWHM :	$0,078 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$
	Intensité :	$0,018 \pm 0,005$
2 nd pic	Q ₁₀ :	$1,518 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$
	FWHM :	$0,026 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$
	Intensité :	$0,209 \pm 0,004$
χ^2	$7,2 \cdot 10^{-5}$	

Tableau 5-3- Résultats de l'ajustement aux moindres carrés du pic de la figure 5-1-2 grâce à deux pics lorentziens

Physiquement, un deuxième pic dans le plan s'explique par une levée de la dégénérescence du pic du premier ordre du réseau hexagonal. Cela veut dire que celui ci n'est plus réellement hexagonal, mais qu'il est distordu ou rectangulaire. Dans notre cas, un deuxième pic pour un vecteur de diffusion plus petit que le pic principal, s'explique par la levée de dégénérescence. Il y a donc écartement d'un plan réticulaire dans la figure 5-1-4-A. Dans notre modèle de molécules cylindriques, cet écartement intervient lorsque les molécules se penchent collectivement dans une direction donnée.

Un moyen simple pour vérifier si les molécules sont penchées, comme nous l'avons souligné au chapitre 2, est de regarder si le maximum d'intensité dans le spectre hors du plan se trouve dans le plan ou en dehors. Le spectre de la tige (figure 5-1-3) montre que le maximum d'intensité se trouve dans le plan de la couche. Cela infirme l'hypothèse d'une inclinaison des molécules, qui ferait apparaître un second pic dans le spectre dans le plan.

Sur la mesure de vérification effectuée au LURE, nous n'avons pas retrouvé l'irrégularité détectée à HASYLAB sur le pied gauche du pic, ce qui confirme qu'il s'agit en fait d'un artefact expérimental et non pas d'une caractéristique physique de notre système. Toutefois, puisqu'au LURE le flux de photons incident est plus faible, le nombre de points et leur statistique est plus faible, il fallait donc donner d'autres arguments en faveur d'une description hexagonale du réseau microscopique avec des

molécules droites non inclinées. Enfin, comme les paramètres du pic principal sont identiques à ceux obtenus dans l'ajustement à un pic, la suite des interprétations et de la discussion qui vont suivre n'est pas mis en péril.

1-1-1-4- Portée de l'ordre de position :

Au chapitre 2, nous avons montré que la forme des pics de diffraction est déterminée par la fonction de corrélation, lorsque le pic n'est pas limité par la résolution de l'instrument. Dans notre cas, la largeur mesurée est de $0,027 \text{ \AA}^{-1}$ près de quatre fois supérieure à la résolution de l'instrument ($0,007 \text{ \AA}^{-1}$).

La figure 5-1-5 compare l'ajustement du pic par une fonction lorentzienne et par une gaussienne. Pour la lorentzienne, $\chi^2 = 3 \cdot 10^{-4}$, alors que pour la gaussienne, $\chi^2 = 3 \cdot 10^{-3}$. Celle-ci ne décrit pas du tout la forme du pic alors que la lorentzienne le décrit assez bien. La largeur supérieure à la résolution expérimentale, associée à ce caractère lorentzien du pic, montre que nous mesurons bien par l'intermédiaire de la forme du pic et de sa largeur, la «qualité» de l'ordre microscopique dans la couche polymérisée.

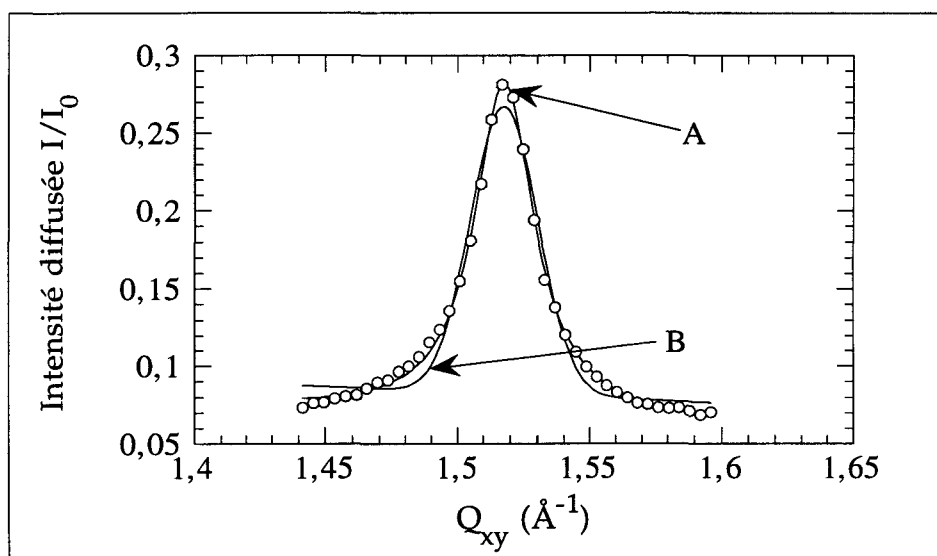


Figure 5-1-5- Comparaison de la fonction lorentzienne (A) et de la fonction gaussienne (B) pour ajuster le pic de diffraction.

Nous pouvons déduire à partir de la largeur totale à mi hauteur la longueur de cohérence dans notre système à pH=2 (formule 2-4-1-35). Celle ci est de l'ordre de 75 \AA . La barre d'erreur de 20 \AA est déduite des barres d'erreur sur la mesure des paramètres du pic. Dans la suite du texte, nous ne donnerons pas les barres d'erreur sur les longueurs de cohérence la barre d'erreur étant toujours la même. De plus, nous ne sommes pas

intéressés par la valeur absolue de la longueur de cohérence, mais plutôt par sa valeur, comparée à d'autres longueurs dans des systèmes différents mesurés sur le même montage expérimental. Nous ne pouvons pas assurer que la longueur de cohérence de 75Å, déduite du pic, est la taille des cristallites. Pour le prouver, il faudrait pouvoir mesurer plusieurs pics d'ordre supérieur et montrer que les largeurs sont les mêmes pour chaque pic^[Gui64].

Sur une sous-phase de pH acide, après la fin de l'hydrolyse, la structure à l'échelle moléculaire de la couche est une organisation hexagonale des molécules avec un paramètre de maille de $4,78 \pm 0,02 \text{Å}$, une aire par molécule mesurée par rayons X de $19,8 \pm 0,2 \text{Å}^2$ en accord avec celle mesurée par isotherme de pression superficielle. La portée de l'ordre est de 75Å (environ 15 molécules). Aucune inclinaison des molécules par rapport à la verticale n'a été décelée.

1-1-2- Variation de la structure finale en fonction de la pression et de la température :

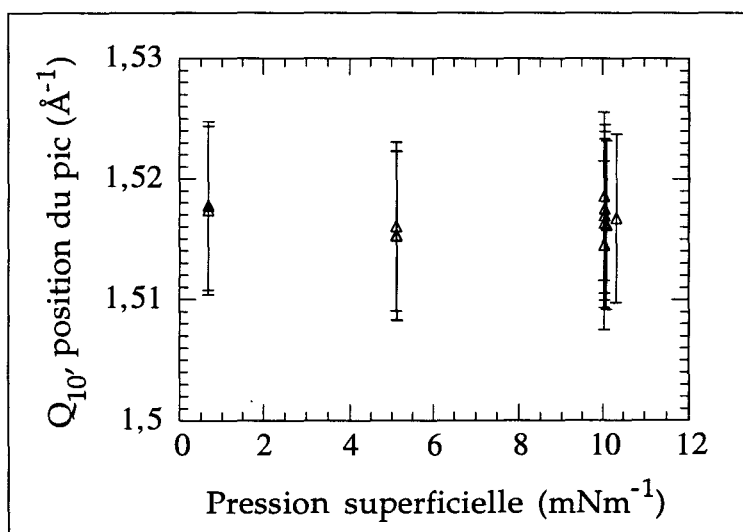


Figure 5-1-6-A- Evolution de la position du pic 1 0 en fonction de la pression superficielle pour une couche d'OTMS à 20°C après la fin de l'hydrolyse.

Les deux paramètres thermodynamiques que nous pouvons varier, sont d'une part la pression superficielle et d'autre part la température. Pour la pression superficielle, les résultats sont tracés dans les figures 5-1-6-A & B. Nous constatons que le paramètre de maille est identique à toutes les pressions entre 10 mNm^{-1} , pression de polymérisation, et 0,5 mNm^{-1} pression à la fin du plateau de pression de l'isotherme (courbe D, fig. 3-2-1).

Il en est de même pour la largeur du pic (longueur de cohérence) dans la limite de la dispersion et de la barre d'erreur des mesures.

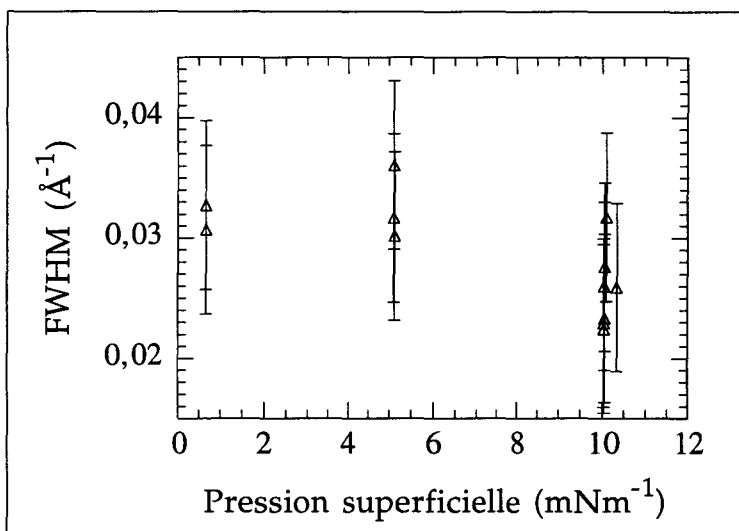


Figure 5-1-6-B- Evolution de la largeur totale à mi hauteur (FWHM) du pic (1 0) en fonction de la pression superficielle pour une couche d'OTMS à 20°C après la fin de l'hydrolyse.

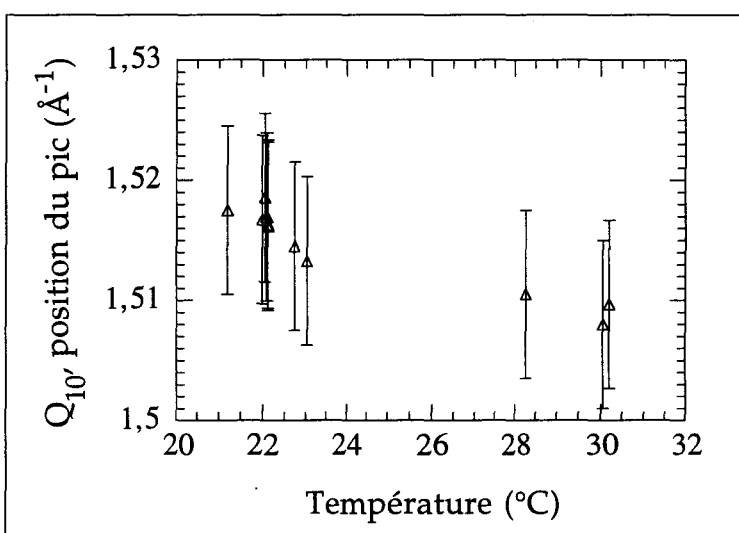


Figure 5-1-7-A- Evolution de la position du pic 1 0 en fonction de la température pour une couche d'OTMS à $\pi = 10,0 \pm 0,3 \text{mNm}^{-1}$ après la fin de l'hydrolyse.

Pour la température, le résultat de la variation est donné dans la figure 5-1-7 A & B. Dans la figure 5-1-7-A, la position du pic se déplace légèrement avec la température. Cette décroissance est de $0,001 \pm 0,0001 \text{\AA}^{-1}/^{\circ}\text{C}$. Pour la largeur du pic, et donc pour la longueur de cohérence, aucune variation n'a été décelée (cf. fig. 5-1-7-B).

Le coefficient de dilatation thermique peut-être calculé grâce à la formule suivante :

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{\partial A}{\partial T} \Big|_{\pi} = - \frac{1}{A} \frac{16\pi}{\sqrt{3}Q_{10}^3} \frac{\partial Q_{10}}{\partial T} \Big|_{\pi} \quad (5-1-1)$$

Dans notre système, le coefficient de dilatation thermique vaut $\alpha = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$. nous n'avons trouvé dans la littérature aucune référence donnant le coefficient de dilatation thermique dans des monocouches de molécules à chaîne hydrocarbonée. Par contre, pour une molécule avec une chaîne totalement fluorée à dix carbones, le coefficient vaut $\alpha = 3 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ [Fau95]. Il est du même ordre de grandeur que dans notre système. Le coefficient de dilatation thermique ne semble donc pas affecté par la polymérisation.

Les caractéristiques de l'arrangement des molécules sont indépendantes de la pression superficielle et de la température. Avec la température, une dilatation thermique faible est mesurée, sans changement de la portée de l'ordre.

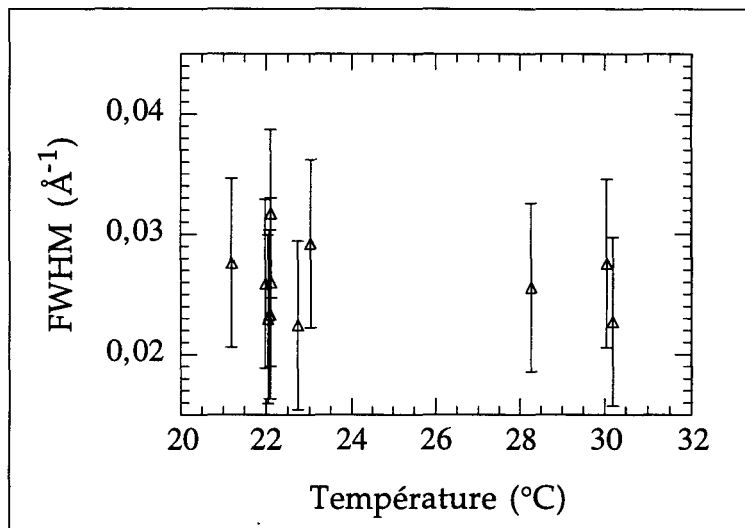


Figure 5-1-7-B- Evolution de la largeur totale à mi hauteur (FWHM) du pic 10 en fonction de la température pour une couche d'OTMS à $\pi = 10,0 \pm 0,3 \text{mN}^{-1}$ après la fin de l'hydrolyse.

1-1-3- Variation de la structure finale en fonction du pH de la sous-phase

1-1-3-1- Avant hydrolyse :

Grâce à la lenteur de l'hydrolyse sur une sous-phase neutre de $\text{pH} = 5,5 \pm 0,5$, nous avons pu mesurer les spectres de diffusion dans le plan avant le début de la perte des groupes méthoxy (i.e. avant la polymérisation). Dans la première heure après le dépôt, et

dans la large gamme de vecteurs de diffusion explorée ($0,8 - 1,66 \text{ \AA}^{-1}$), nous n'avons décelé aucun pic de diffraction qui se superposerait au bruit de fond de l'eau. Si les molécules étaient ordonnées, un pic de diffraction devrait apparaître dans les spectres. Cette expérience confirme l'assertion que les isothermes de pressions nous avaient fait émettre au chapitre 3 (§2-3) : **les chaînes aliphatiques sont totalement désordonnées avant le début du processus de polymérisation.**

1-1-3-2- Après l'hydrolyse :

Les spectres de diffraction mesurés pour trois valeurs de pH : $1,5 \pm 0,5$, cas acide, $5,5 \pm 0,5$ cas neutre, et $12 \pm 0,5$ cas basique sont donnés dans la figure 5-1-8.

Sur une sous-phase neutre (pH=5,5), le pic de diffraction mesuré 20 heures après le dépôt de la monocouche, i.e. après hydrolyse des molécules, est représenté dans la figure 5-1-8. Le pic peut être ajusté de manière satisfaisante par une fonction lorentzienne et un bruit de fond linéaire. L'unicité et la position du pic, sensiblement identique à celle trouvée sur la sous-phase acide, nous amènent aux mêmes conclusions quant à l'organisation hexagonale des molécules.

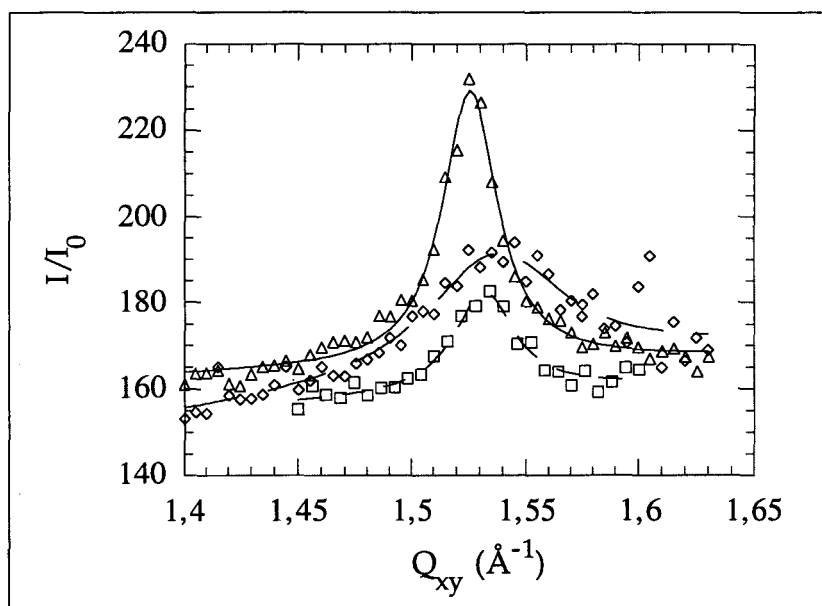


Figure 5-1-8- Spectres de diffraction comparés pour une sous-phase de pH acide : triangle et trait plein pour la courbe ajustée ; pour une sous-phase neutre : carré et pointillé court ; et pour une sous-phase basique : losange et pointillé long. $T=20^\circ\text{C}$, $\pi = 10,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$ pour les cas acide et basique, et $\pi = 6,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$ pour le cas neutre. Dans les trois cas, l'hydrolyse est achevée.

Sur une sous-phase basique (pH=12), l'hydrolyse des molécules est terminée une demi heure après le dépôt de la monocouche. Nous constatons la présence du pic représenté dans la figure 5-1-8. Aucune évolution dans le temps n'a pu être décelée comme pour les autres cas, après la fin de l'hydrolyse. L'unicité et la position du pic sont aussi cohérentes avec une organisation hexagonale des molécules.

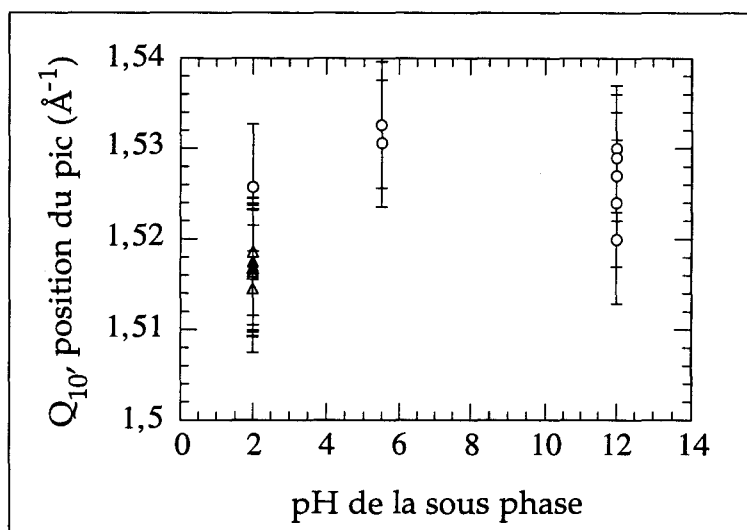


Figure 5-1-9-A- Evolution de la position du pic 10 en fonction du pH de la sous-phase. Les conditions expérimentales sont identiques à celle de la figure 5-1-8. Les ajustements ont été faits pour des formes de pic lorentziennes. Les ronds correspondent à des expériences faites au LURE alors que les triangles correspondent à des expériences menées au HASYLAB.

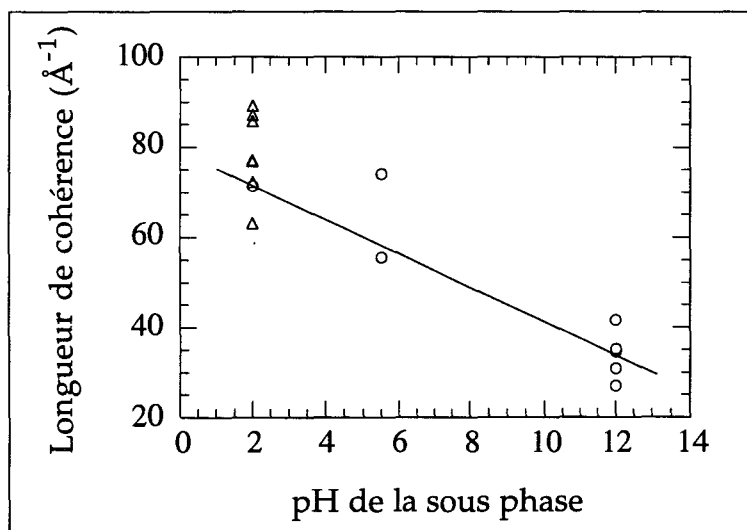


Figure 5-1-9-B- Evolution de la longueur de cohérence en fonction du pH de la sous-phase. Les conditions expérimentales sont identiques à celle de la figure 5-1-8. Les ajustements ont été faits pour des formes de pic lorentziennes. Les ronds correspondent à des expériences faites au LURE alors que triangles correspondent à des expériences menées au HASYLAB.

Quel que soit le pH, le signal de diffraction obtenu est cohérent avec une organisation hexagonale des molécules. Si nous comparons les trois pics obtenus sur trois sous-phases de pH différents, comme cela est fait dans le figure 5-1-8, nous voyons que leurs positions tombent dans un intervalle commun dont la largeur est assez proche de la résolution expérimentale. Par contre, leurs formes et surtout leurs largeurs présentent des différences bien marquées. Afin de quantifier ces changements de forme, nous avons reporté les différentes valeurs obtenues des positions et des largeurs en fonction du pH de l'eau dans le graphe de la figure 5-1-9-A pour la position du pic, et dans la figure 5-1-9-B pour la longueur de cohérence.

La figure 5-1-9-A montre qu'un léger déplacement de la position du pic vers les grands vecteurs d'onde apparaît. Un tel déplacement du pic se traduit dans l'espace réel par la contraction du réseau.

La figure 5-2-9-B montre une décroissance bien nette de la longueur de cohérence avec le pH de la sous-phase. La longueur de cohérence est de 75Å en pH acide, passe à 60Å en pH neutre, et est divisée par deux en pH basique à la valeur de 30Å.

La portée de l'ordre est divisée par deux lorsque l'on passe du pH acide au pH basique.

1-2- Evolution de l'ordre des chaînes avec les changements de tête polaire :

1-2-1- Conséquence de l'état de la tête polaire sur l'organisation des molécules :

L'hydrolyse transforme la tête triméthoxysilane encombrante en une tête trihydroxysilane de section comparable à celle de la chaîne aliphatique. Cette transformation est contrôlée par le pH de la sous-phase. La condensation impose la distance entre molécules, et la présence de liaisons siloxanes introduit une irréversibilité dans le système qui est visible à toutes les échelles examinées jusqu'à présent (macroscopique au CHP. 3, §2-3, et mésoscopique au CHP. 4, §2-1 et 3-5).

1-2-1-1- Cas d'une sous-phase de pH acide :

Sur la sous-phase acide, l'hydrolyse est rapide, nous avons vu qu'en moins de 50 minutes, l'ensemble des groupes méthoxy ont été hydrolysés. La section de la tête polaire est alors de l'ordre de celle de la chaîne aliphatique. Lorsque la tête est complètement

hydrolysée mais non ionisée et non polymérisée, le système va pouvoir maximiser les interactions de Van der Waals et adopter l'organisation hexagonale compacte (§1-1-1). Nous savons que la condensation démarre dès que des molécules sont hydrolysées. Cependant, elle ne semble pas, dans cette première analyse des résultats, perturber l'organisation.

1-2-1-2- Cas d'une sous-phase de pH neutre :

Sur une sous-phase de pH neutre, la séparation des deux étapes de la polymérisation n'est pas aussi prononcée. La perte des groupes méthoxy est très lente (de 15 à 20 heures). Celle-ci est essentiellement due à l'hydrolyse directe. Toutefois, elle est aussi due au mécanisme de condensation dissymétrique entre silanol et méthoxy de deux molécules voisines. Au bout d'une quinzaine d'heures, l'irréversibilité indique que la condensation a eu lieu de manière simultanée et a atteint un niveau suffisant pour atteindre le gel.

Du point de vue de la structure ce cas se divise en deux situations suivant le temps que l'on considère. Avant hydrolyse, une tête triméthoxysilane non hydrolysée, vient perturber l'organisation en limitant le rapprochement. L'aire par molécule ne pouvant être inférieure à 40 \AA^2 , on peut s'attendre soit à une inclinaison importante des chaînes en configuration *all trans* ou soit au désordre pour des pressions superficielles supérieures à 0 mNm^{-1} . L'expérience nous montre qu'entre l'inclinaison des molécules et le désordre, le système a choisi le désordre, i.e. l'introduction de défauts gauches dans les chaînes hydrocarbonées. Par cette détermination de la structure, nous confirmons ce qui est dit au chapitre 3, où du point de vue macroscopique, la monocouche présente tous les aspects d'une phase liquide dont la compressibilité est déterminée par les chaînes désordonnées.

Après polymérisation, les molécules sont hydrolysées, mais aussi réticulées. La perte des groupes méthoxy étant due pour une part au mécanisme de condensation dissymétrique, l'organisation des molécules ne résulte pas seulement des critères de minimisation énergétique entre chaînes, mais aussi de la formation des liaisons siloxanes entre têtes polaires. Cependant, nous retrouvons le réseau microscopique hexagonal identique au cas acide, i.e. présentant un pic au même endroit.

1-2-1-3- Cas d'une sous-phase de pH basique :

L'hydrolyse est tout aussi rapide qu'en pH acide. Pour la condensation, des différences après l'hydrolyse existent. D'une part, il est bien connu que les bases fortes attaquent la silice, et plus précisément, la présence à forte concentration d'ions

hydroxydes (OH^-) déstabilise les liaisons siloxanes^[Ile79]. Quantitativement, dans les procédés sol-gel de formation de la silice (cf. CHP1 § 3-1), ce phénomène apparaît réellement au dessus d'une valeur de pH de 10. D'une part, dans notre géométrie bidimensionnelle, le pH de surface est inférieur d'une à deux unités au pH de volume. Par conséquent, bien que le pH de volume soit à 12, le pH de surface lui est de l'ordre de 10. Par conséquent, à pH de volume égal à 12, notre système peut être polymérisé.

D'autre part, l'acide silicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$) présente un pK de 9,8^{[Ile79]*}. Cela veut dire que pour une valeur de pH au dessus du pK, les molécules ionisées (présentant des groupes SiO^-) sont majoritaires. La différence entre notre molécule hydrolysée et l'acide silicique vient de la présence d'une chaîne hydrocarbonée à la place d'un silanol. On peut donc s'attendre à une diminution du pK pour l'octadécyltrihydroxysilane. Lorsque la tête polaire est ionisée (donc hydrolysée), des interactions électrostatiques fortes et répulsives apparaissent. Cependant, il faut tenir compte des contre-ions de la sous-phase, ici les ions sodium (Na^+). Ceux ci viennent se mettre en couche ionique sous la monocouche, ce qui écrante considérablement les répulsions électrostatiques entre têtes polaires ionisées. Ce phénomène est bien connu dans les acides gras, où aucune variation de la structure microscopique n'a été détectée en fonction de la force ionique de l'eau^{**}.

1-2-2- La physique et ses conséquences :

1-2-2-1- Modèle des états correspondants :

Le modèle des états correspondants permet d'expliquer les différentes phases du diagramme de phase générique des amphiphiles à longues chaînes (cf. CHP. 1, §1-3). Si le système permet aux chaînes aliphatiques de se rapprocher suffisamment pour interagir, les chaînes vont toujours chercher à maximiser leurs interactions de type Van der Waals. Si elles le peuvent, les molécules vont se rapprocher jusqu'à une distance qui correspond au fond du puits de Lennard Jones, 4,8Å pour des chaînes hydrocarbonées. Les molécules ayant une symétrie cylindrique, la seule organisation qui permet de maximiser les interactions entre les cylindres (les chaînes) dans une géométrie bidimensionnelle, est l'arrangement hexagonal centré. Ces différentes prédictions sont vérifiées dans ce système.

* Il faut prendre garde que cette valeur concerne le **monomère**. En effet, on donne toujours habituellement, une valeur de pK de 2 pour les groupes silanols de la silice, i.e. du polymère. D'ailleurs, R.K. Iler dans son livre précise et nous y reviendront plus loin que le pK d'un silanol décroît avec la taille du polymère auquel il est lié^[Ile79].

** Notons que ceci est vrai uniquement si les ions dans la sous-phase sont des ions monovalents. S'il s'agit d'ions divalents, ils induisent un rapprochement des molécules en couplant deux molécules amphiphiles monovalentes^[San55, Shi92].

1-2-2-2- Condensation chimique des têtes polaires :

Tous ceci est vrai s'il n'y a pas de liaisons entre les têtes polaires. Le réseau microscopique des molécules non polymérisées mais hydrolysées le plus probable est un réseau hexagonal. La répartition des groupes réactifs sur la molécule présente une symétrie d'ordre 3. Dans le réseau hexagonal, la molécule possède six voisines. Par conséquent, pour polymériser, la molécule a deux solutions, et chaque groupe réactif peut toujours trouver en face de lui un groupe pour réagir. Cependant, il ne suffit pas que les groupes réactifs soient les uns en face des autres, il faut aussi que la distance entre molécules soit voisine de la longueur des liaisons chimiques à établir. Classiquement, dans les systèmes d'amphiphiles à longues chaînes, il est mesuré que la distance moyenne entre molécules est de $4,8\text{\AA}$ [Lin89, Ken91]. Pour A. Ulman, lorsqu'une liaison siloxane est établie entre deux molécules, les chaînes sont à une distance de $4,3\text{\AA}$ [Ulm92]. La création d'une telle liaison nécessite une certaine distorsion des chaînes. La polymérisation de notre système prouve que l'énergie d'interaction de Van der Waals perdue est petite en comparaison de l'énergie gagnée en formant la liaison chimique siloxane à partir de deux groupes silanols (8 eV [Wea88]).

Grâce à la connaissance de l'évolution chimique de la molécule d'Octadécyltriméthoxysilane que nous avons mis en évidence au chapitre 3 & 4, et grâce aux raisonnements inspirés du modèle des états correspondants, nous sommes capables de justifier les grandes lignes l'organisation des molécules dans la monocouche : désordonnée avant la polymérisation, hexagonale après. Cependant, nous sommes loin d'avoir interprété tous les caractéristiques que les expériences décrites au paragraphe 1-1 nous ont révélées.

1-3- Influence de la polymérisation sur l'organisation des molécules :

1-3-1- Arrangement irréversible des molécules :

La structure dans notre système ne peut être changée grâce à une modification des paramètres thermodynamiques. Dans le cas des amphiphiles classiques, acides gras ou alcools, lorsque les monocouches sont détendues à partir d'une des phases les plus condensées, le ou les pics de diffraction selon les cas, se décalent, s'effondrent, ou se dédoublent. Ces changements sont caractéristiques de transitions de phase dans la monocouche. Dans notre système, de tels changements n'apparaissent pas. **Nous venons donc de démontrer que l'irréversibilité est présente à toutes les**

échelles dans ce système, même au niveau de l'arrangement microscopique des molécules.

1-3-2- Réduction de la portée de l'ordre : comparaison avec les acides gras :

Dans notre système polymérisable, nous avons montré que la portée de l'ordre est inférieure à 100Å dans tous les cas (cf. fig. 5-1-9-A). Pour les acides gras à longue chaîne, parmi les structures identiques à notre cas, i.e. présentant un pic à la même position ($1,52 \text{ \AA}^{-1}$), la phase LS du diagramme générique présente la portée la plus faible (fig. 1-1-6 du CHP. 1, ainsi que les ref. Ken91 et Pet92). La largeur du pic inférieure à $0,01 \text{ \AA}^{-1}$, correspond à une longueur de cohérence d'environ 150Å^[Ken91]. Dans les autres cas de phases très condensées, les pics sont «résolution limités», et correspondent à des longueurs de cohérence supérieures à 500Å. Les longueurs de cohérence sont du même ordre dans les alcools à longues chaînes^[Lin89]. Ces systèmes, identiques du point de vue de la chaîne aliphatique, ne présentent pas de possibilité de polymérisation des têtes polaires. **Nous pouvons donc conclure que la polymérisation des têtes polaires provoque au niveau des chaînes aliphatiques une réduction de la portée de l'organisation de celles-ci.**

Cette réduction peut être due à plusieurs sources de perturbations apportées par la polymérisation. Pour étudier la source microscopique de ces défauts, nous allons nous intéresser à l'évolution de la structure en fonction du pH de la sous-phase

1-3-3- Réduction de la portée de l'ordre : influence du pH de la sous-phase :

Deux hypothèses peuvent permettre d'expliquer la diminution de la portée de l'ordre dans ce système. La première implique les molécules hydrolysées libres. Si la tête hydrolysée est légèrement plus grande que la chaîne aliphatique*, les chaînes vont s'incliner pour occuper l'espace disponible. Cette inclinaison des molécules non réticulées crée un défaut d'empilement des chaînes aliphatiques qui réduit la portée de l'ordre dans la couche. La seconde hypothèse implique les molécules pontées, i.e. présentant au moins une liaison siloxane. Nous avons vu au paragraphe 1-2-2, que la création d'une liaison siloxane nécessite une légère distorsion de la chaîne aliphatique

* L'adjectif «légèrement» employé ici signifie que les différences ne sont pas visibles sur les modèles moléculaires, mais qu'elles influent néanmoins sur la physique. Plus précisément, une interaction répulsive entre les têtes polaires ne serait pas visible sur les modèles moléculaires, mais éloignerait de manière significative les molécules.

pour pouvoir rapprocher les chaînes aliphatiques jusqu'à la distance de 4,3Å. Cette distorsion peut créer un défaut d'empilement qui réduit alors la portée de l'ordre.

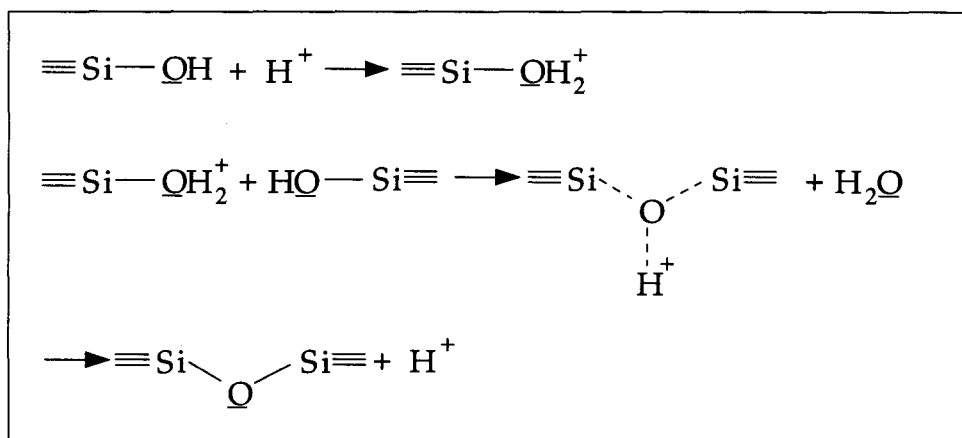


Figure 5-1-10- Mécanisme de condensation chimique des groupes silanols en dessous du point isoélectrique.

Pour trancher, nous allons nous intéresser à l'influence de la valeur du pH de l'eau sur la condensation des molécules. Zerda & al ont mené une telle étude par spectroscopie Raman dans le cas des tétraalkoxysilanes en solution avec de l'eau et du méthanol^[Zer86]. Ils ont mis en évidence deux régimes de condensation de part et d'autre d'un point de pH baptisé le point isoélectrique. Pour l'acide silicique (Si(OH)₄), il se situe à la valeur de pH de 2,2.

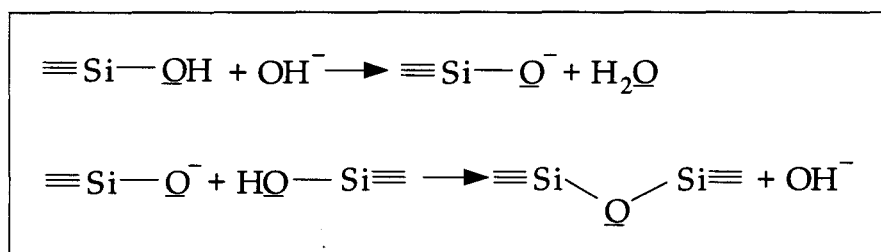


Figure 5-1-11- Mécanisme de condensation chimique des groupes silanols au dessus du point isoélectrique.

Pour une valeur de pH inférieure au point isoélectrique, le mécanisme réactionnel de condensation est celui de la figure 5-1-10. Il s'agit d'une catalyse par les protons. Dans ce mécanisme Zerda et al ont montré que la probabilité qu'un groupe silanol Si – OH réagisse avec l'espèce intermédiaire $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ est d'autant plus forte que le groupe silanol est faiblement acide. L'acidité d'un silanol croît avec la taille du polymère^{*[Ile79]}. Par conséquent, **le pH acide conduit à des polymères**

* Acidité au sens de Brönsted, i.e. un acide est une «particule» pouvant céder un ou plusieurs protons.

présentant un degré de condensation faible, i.e. un nombre de liaisons siloxane faible.

Dans le cas neutre ou basique, i.e. au dessus du point isoélectrique, la présence de l'intermédiaire réactionnel $\equiv \text{Si} - \text{OH}_2^+$ est peu probable, par contre, les groupes silanols $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ peuvent être ionisés en $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$. Dès lors, le mécanisme réactionnel de condensation est décrit dans la figure 5-1-11. Il s'agit d'une catalyse par les ions hydroxydes. La probabilité qu'un groupe ionisé $\equiv \text{Si} - \text{O}^-$ attaque un groupe silanol $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ s'est d'autant plus forte que le silanol est acide. L'acidité d'un silanol croit avec la taille du polymère. Par conséquent, **en pH neutre et basique, la polymérisation conduit à des polymères de grande taille i.e. présentant un grand nombre de liaisons siloxanes.**

Plus le pH du milieu où la polymérisation a lieu, augmente, plus le nombre de liaisons siloxanes dans l'état final va augmenter.

Nous pouvons relier la diminution de la portée de l'ordre dans la monocouche avec l'augmentation du nombre de liaisons siloxanes entre les têtes polaires. Nos expériences, montrent qu'avec l'augmentation du nombre de liaisons siloxane, et inversement la diminution du nombre de molécules libres, la portée de l'ordre diminue. **La légère distorsion des chaînes provoquée par la polymérisation semble bien responsable de l'introduction de défauts d'empilement dans la couche.** Le rapprochement des molécules du à la liaison siloxane permet aussi d'expliquer la légère augmentation de la position du pic avec le pH perceptible dans la figure 5-1-8.

1-3-4- Origine du signal de diffraction :

Le signal de diffraction peut provenir soit des molécules non polymérisées, soit des molécules réticulées. Nos expériences montrent que la création d'une liaison siloxane désorganise localement la structure. Par conséquent, le signal de diffraction ne provient pas des chaînes des molécules réticulées, mais plutôt des molécules libres ou peu réticulées. Notons qu'une longueur de cohérence de 75\AA correspond à environ 15 molécules. L'irréversibilité est tout à fait cohérente avec la formation d'un réseau polymérisé bidimensionnel dans le système. Dans ce cas, l'irréversibilité est due à l'emprisonnement des zones organisées dans un «filet» de molécules réticulées qui les empêchent de subir l'évolution des paramètres thermodynamiques.

1-4- Comparaison avec la littérature :

1-4-1- Systèmes bidimensionnels :

Si on compare nos résultats avec les structures microscopiques obtenus dans d'autres systèmes, tels que les alcools à longue chaîne ou les acides gras, les distances obtenues entre chaînes aliphatiques correspondent aux phases les plus condensées du diagramme de phase générique (phase LS de l'acide docosanoïque, $C_{20}H_{39}COOH$ [Ken91], phase dite «Solide» de heneicosanol $C_{21}H_{41}OH$ [Lin91]. D'une part, l'identité des paramètres de mailles dans ces trois systèmes reste cohérente avec ce qui est actuellement compris sur les couches de Langmuir. D'autre part, **dans notre système, malgré la polymérisation, les chaînes aliphatiques ont tendance à s'organiser classiquement comme dans une monocouche d'acide gras.**

Barton & al ont réalisé des expériences de diffraction sur un système voisin au notre utilisant les molécules d'Octadécyltrichlorosilanes (OTS), déposées sur une sous-phase de pH acide. Le pic de diffraction mesuré sur ce système correspond à celui obtenu sur les méthoxysilanes sur une sous-phase acide puisqu'après l'hydrolyse les molécules sont identiques. Leur conclusion que le film polymérisé est mieux ordonné que les acides gras n'est pas en accord avec nos interprétations. La comparaison a été faite avec une phase d'un acide gras, l'acide stéarique. Mais le choix de la phase de la monocouche fut malheureux. Sa position, $1,49 \text{ \AA}^{-1}$, est différente de celle obtenue sur le silane, et indique que la phase est une mésophase, qui présente un ordre à portée limitée. Il aurait mieux valu comparer ce pic avec celui d'une des phases cristallines (surtout la phase S) dont le pic est à la même position et la portée bien meilleure. Mais surtout, la largeur du pic que nous avons mesurée sur un montage de meilleure résolution est de $0,024 \text{ \AA}^{-1}$. Elle est inférieure à la résolution expérimentale utilisée dans l'étude de Barton & al ($0,04 \text{ \AA}^{-1}$) [Bar91]. Un tel montage ne permet donc pas une étude de la portée de l'ordre dans ce système.

Nous pouvons aussi comparer nos résultats au cas bidimensionnel des couches de silanes greffées sur silice (silanisation). Dans un tel système, les caractéristiques de l'ordre microscopique sont identiques à celles que nous avons obtenue sur sous-phase acide, i.e. un pic cohérent avec un ordre hexagonal de paramètre de maille identique ($1,52 \text{ \AA}^{-1}$) et avec une portée limitée d'environ 75 \AA [Qui92, Dav94]. Deux remarques peuvent être faites. D'une part, la structure est la même sur deux substrats de nature différente (solide amorphe avec des sites réactifs et liquide), les interactions entre la couche et le substrat n'exercent donc aucune influence sur la structure du film après

polymérisation. Ceci est cohérent avec le mécanisme généralement proposé dans la littérature (cf. CHP. 1, §2-1). En effet, sur solide, une couche de molécules du même type que les nôtres, s'assemble en couche monomoléculaire à la surface d'une pastille de silicium recouverte d'une couche d'eau superficielle. Sur cette couche d'eau, les molécules s'adsorbent physiquement, puis réticulent dans le plan de la couche avant de se greffer sur la surface de silice. La structure finale résultant de cette étape, cela explique l'identité des deux structures. D'autre part, l'obtention sur solide de la structure obtenue sur sous-phase acide se comprend parfaitement lorsque l'on se rappelle que 1) le groupe réactif est un atome de chlore qui produit de l'acide chlorhydrique pendant l'hydrolyse en silanisation, 2) la couche d'eau est fine (quelques nanomètres), concentrant l'acide produit, et 3) la surface de la silice est généralement considérée comme acide^[11e79].

1-4-2- Système tridimensionnel des gels de silice :

Pour les gels de silice formés par polymérisation tridimensionnelle des tétraalkoxysilanes, la structure finale est amorphe^[11e79]. Les grains élémentaires constituant le sol, ne possèdent aucune organisation interne mis à part qu'ils sont hautement polymérisés. C'est très différent de notre cas. Cette différence provient essentiellement de la chaîne aliphatique qui impose une organisation dans la couche avant polymérisation pour maximiser les interactions de Van der Waals. La polymérisation perturbe légèrement cette organisation mais la respecte grâce à l'accord des symétries et des distances, ni trop grandes ce qui détruirait l'organisation des chaînes aliphatiques, ni trop petite ce qui empêcherait la polymérisation de se produire pour de simples raisons d'encombrement stérique. **Par conséquent, bien que la chimie dans les deux systèmes soit la même , la structure finale se différencie nettement du cas tridimensionnel.**

2- APPARITION DE L'ORDRE PENDANT LA POLYMERISATION :

2-1- Problématique :

Quelque soit le pH de la sous-phase, l'ordre dans la couche monomoléculaire apparaît toujours après polymérisation. Par contre, cet ordre n'apparaît pas avant le début de l'hydrolyse, l'étape d'initiation du processus. Par conséquent, au cours de celle ci, le système s'organise. C'est cette évolution que nous allons examiner dans ce paragraphe.

Nous allons exploiter le contrôle du système que nous avons acquis. La sous-phase de pH neutre semble la plus adaptée. En effet, l'évolution de l'aire par molécule,

i.e. le temps pour terminer l'hydrolyse des groupes méthoxy, étant de plus de quinze heures, cela nous donne pleinement le temps pour faire un nombre suffisant de spectres pour mesurer une évolution. Par contre, les cas acide et basique ne sont pas utiles pour mesurer l'évolution. Elle est beaucoup trop rapide en comparaison du temps pour acquérir un spectre (1/4 d'heure au HASYLAB, une heure au LURE). Certes un synchrotron présentant un flux important comme l'E.S.R.F. pourrait nous aider, mais de toute façon, le temps pour régler l'expérience après dépôt de la monocouche, rend réhibittoire toute tentative d'expérience sur de telles sous-phases.

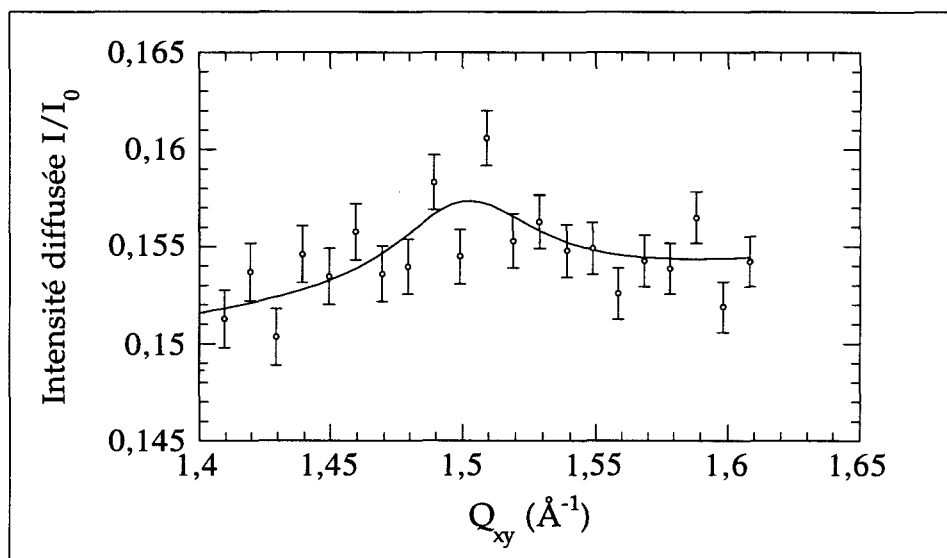


Figure 5-2-1- Spectre intégré de diffraction dans le plan pour une monocouche d'OTMS déposée sur une sous-phase acide de $pH = 5,5 \pm 1$, à la pression superficielle de $\pi = 6,0 \pm 0,3 mN/m$, à la température de $21^\circ C$, 120 minutes après le dépôt sur la sous-phase. la courbe est l'ajustement obtenu avec une fonction lorentzienne décrivant la forme du pic, et un bruit de fond linéaire.

2-2- Croissance du pic (1 0) à pH neutre :

Nous avons mesuré au cours du temps le signal de diffraction dans une large zone de vecteurs d'onde ($0,8 \text{\AA}^{-1}$ à $1,7 \text{\AA}^{-1}$). Ce n'est qu'au bout de 120 minutes après le dépôt de la monocouche sur l'eau qu'un pic détectable apparaît. La figure 5-2-1 montre que celui ci apparaît vers $1,52 \text{\AA}^{-1}$ et que le pic est mal défini et assez large. La figure 5-2-2 montre le spectre hors du plan pour la valeur de la composante dans le plan donnant le maximum d'intensité. La présence du pic de Vineyard sur cette figure est la signature d'un pic de diffraction et confirme que le pic d'intensité dans le plan à $Q_{xy} = 1,52 \text{\AA}^{-1}$ n'était pas un artefact. Ensuite, nous avons suivi l'évolution au cours du temps de ce pic en vérifiant de temps à autre que rien n'apparaissait dans le spectre large.

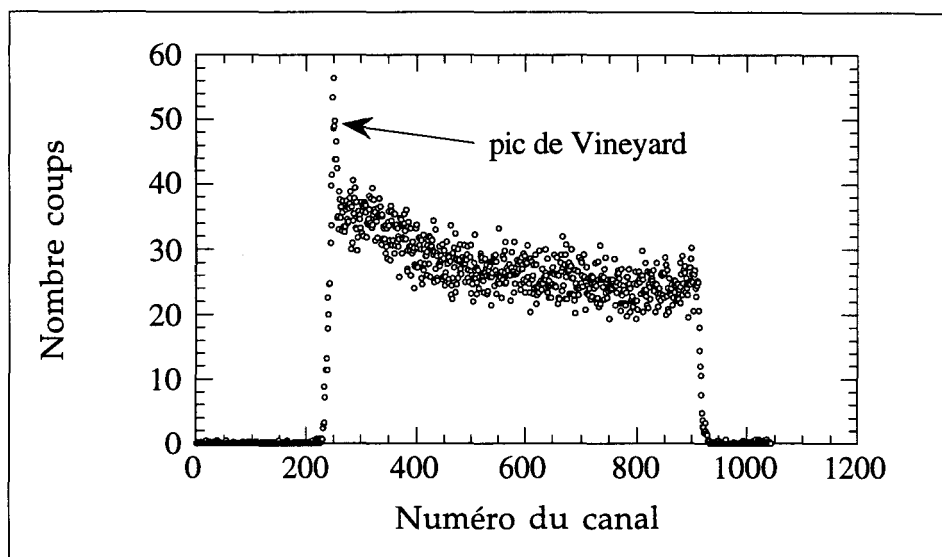


Figure 5-2-2- Spectre diffraction hors du plan à $Q_{xy} = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$, pour une monocouche d'OTMS déposée sur une sous-phase acide de $\text{pH} = 5,5 \pm 1$, à la pression superficielle de $\pi = 6,0 \pm 0,3 \text{ mN/m}^{-1}$, à la température de 21°C , 120 minutes après le dépôt..

Au delà de 1200 minutes, les caractéristiques du pic sont devenues stationnaires et nous avons stoppé l'expérience. La détermination des paramètres du pic a été faite par deux méthodes d'ajustement différentes* et pour deux fonctions différentes**. Dans tous les cas, les résultats sont les mêmes comme cela est montré dans la figure 5-2-5. La position du pic est représentée figure 5-2-3. Les deux premières mesures se différencient par rapport aux autres. Cependant, la précision sur ces valeurs est faible compte tenu du mauvais rapport signal sur bruit de ces pics (cf. fig. 5-2-1). Pour les autres points, la position du pic se sature à la valeur de $1,53 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur est identique aux valeurs de l'état final examiné dans le paragraphe 1 de ce chapitre dans la limite de la barre d'erreur. Ajouté à l'unicité du pic trouvé, cela montre que le réseau est hexagonal, sans évidence toujours dans la limite de la résolution expérimentale que les molécules soient penchées comme nous le confirme les spectres hors du plan centrés en $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$.
Donc l'ordre microscopique qui apparaît est un ordre hexagonal correspondant à des molécules droites

La figure 5-2-4 donne l'évolution de la longueur de cohérence en fonction du temps. Celle-ci croît pour finalement atteindre la valeur 60 \AA correspondant à l'état final décrit *supra*. **L'apparition de l'ordre hexagonal se fait par augmentation de la portée de l'ordre jusqu'à une valeur limite faible.** Enfin, lorsqu'on examine

* Moindre carrés et maximum de vraisemblance.

** Lorentzienne et gaussienne. La gaussienne a été nécessaire pour les premiers pics de diffraction, où la lorentzienne ne permettait pas aux algorithmes d'ajustement de converger sans être obligé de fixer tous les paramètres sauf un.

l'intensité du pic en fonction du temps (figure 5-2-5), on s'aperçoit que celle-ci augmente progressivement avec le temps d'hydrolyse. La quantité de phase ordonnée sous l'empreinte du faisceau augmente. **L'apparition de l'ordre dans la monocouche témoigne de la croissance d'une phase ordonnée hexagonale.**

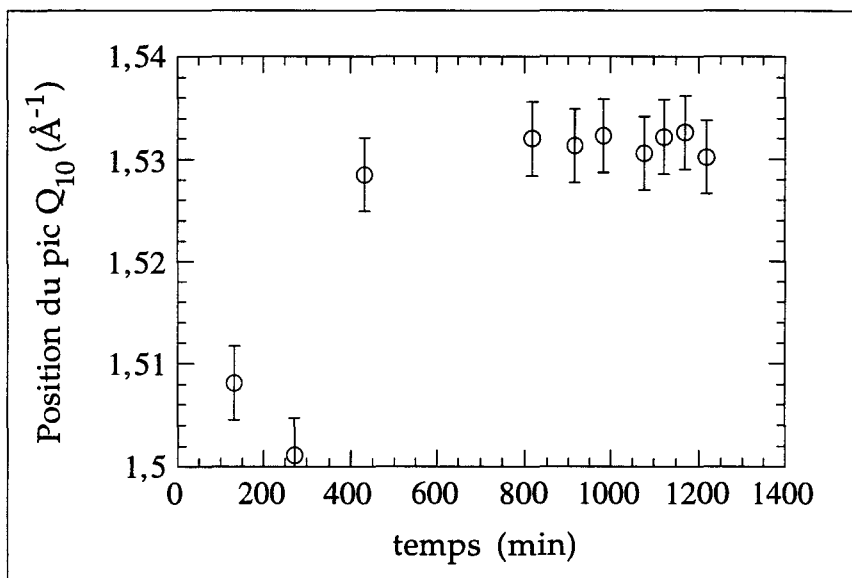


Figure 5-2-3- Evolution de la position du pic en fonction du temps, couche d'OTMS sur sous-phase de pH neutre, à la pression de $6\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, et à la température de 20°C . les pics ont été ajustés aux moindres carrés grâce à une fonction lorentzienne.

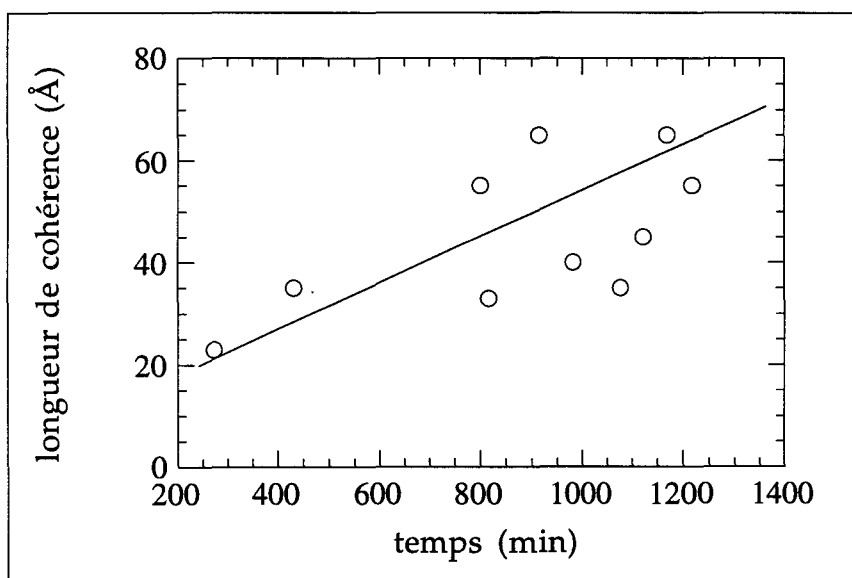


Figure 5-2-4- Evolution de la longueur de cohérence en fonction du temps, couche d'OTMS sur sous-phase de pH neutre, à la pression de $6\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, et à la température de 20°C . Les pics ont été ajustés aux moindres carrés grâce à une fonction lorentzienne.

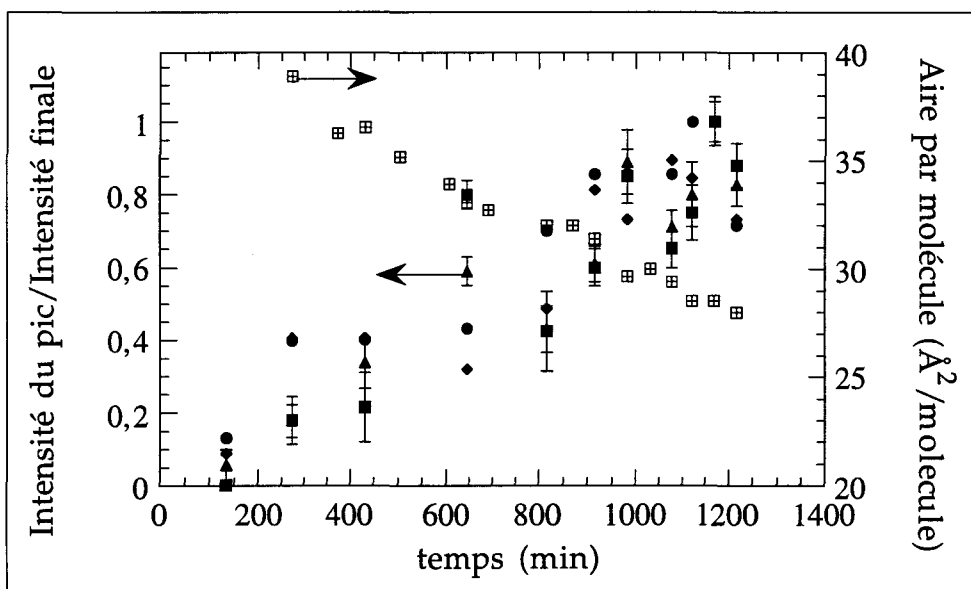


Figure 5-2-5- Evolution de l'intensité du pic et de l'aire moyenne par molécules en fonction du temps, couche d'OTMS sur sous-phase de pH neutre, à la pression de $6\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, et à la température de 20°C . Les triangles correspondent à une fonction lorentzienne ajustée par les moindres carrés, les losanges à une fonction lorentzienne ajustée par le maximum de vraisemblance, les carrés à une fonction gaussienne ajustée par les moindres carrés et enfin les ronds à une lorentzienne ajustée par le maximum de vraisemblance.

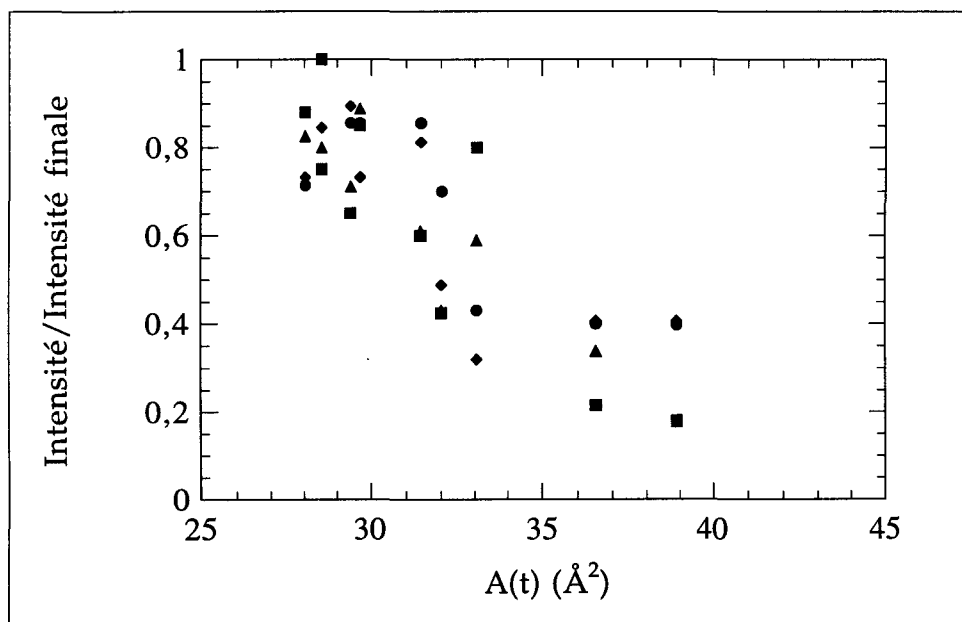


Figure 5-2-6- Intensité du pic en fonction de l'aire moyenne par molécule, couche d'OTMS sur sous-phase de pH neutre, à la pression de $6\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, et à la température de 20°C . Les triangles correspondent à une fonction lorentzienne ajustée par les moindres carrés, les losanges à une fonction lorentzienne ajustée par le maximum de vraisemblance, les carrés à une fonction gaussienne ajustée par les moindres carrés et enfin les ronds à une lorentzienne ajustée par le maximum de vraisemblance.

L'absence d'autres pics dans l'évolution des spectres, indique que nous n'avons pas vu apparaître de phases ordonnées autre que la phase hexagonale finale. Par contre, si on s'intéresse à la portée de cet ordre, une évolution existe. Cependant celle-ci finit par être stoppée par un nombre important de défauts qui apparaissent dans la structure en formation. Nous avons montré *supra* que ces défauts sont dus à la formation des liens siloxanes entre têtes polaires.

2-3- Discussion :

Avant de se lancer dans une discussion sur l'apparition de l'ordre, il faut s'interroger tout d'abord sur l'évolution de l'intensité. Si l'intensité évolue, c'est que le nombre de centres diffusants organisés augmente. Deux sources de centres diffusants organisés peuvent être distinguées : d'une part, la fraction de molécules organisées qui augmente, d'autre part, la compression qui augmente la densité de molécules, organisées ou non, dans la couche. La surface éclairée est constante (rappelons que les spectres ont été corrigés de manière à être des spectres à surface détectée constante, cf. CHP. 2, §4-2-3-1). Si S est la surface de l'échantillon éclairé, si A(t) est l'aire par molécule (macroscopique) au temps t, le nombre de centres diffusants dans la surface S est proportionnel à

$$\frac{S}{A(t)} \quad (5-2-1)$$

La longueur de cohérence des domaines (60Å) étant faible par rapport à la longueur de cohérence des rayons X (de l'ordre du micron^[Gou93]), l'intensité des différents domaines s'ajoute. L'intensité mesurée est donnée par :

$$I \propto \frac{1}{A(t)} \cdot I_{TH} \quad (5-2-2)$$

avec I_{TH} l'intensité pour un nombre de cristallites constant. Si la fraction de cristallites est constante en fonction de l'aire par molécule, l'intensité devrait varier comme l'indique la formule 5-2-2. Par conséquent, Nous avons tracé l'intensité en fonction de l'inverse de l'aire par molécule. Dans la courbe de la figure 5-2-7, la courbe n'est pas une constante, quelle que soit la fonction et la méthode d'ajustement. Par conséquent, cette analyse des données de diffraction montre que l'augmentation de l'intensité du pic n'est pas seulement due à la compression de la couche au cours du

processus de perte des groupes méthoxy, mais aussi à l'augmentation du nombre de domaines organisés dans la couche.

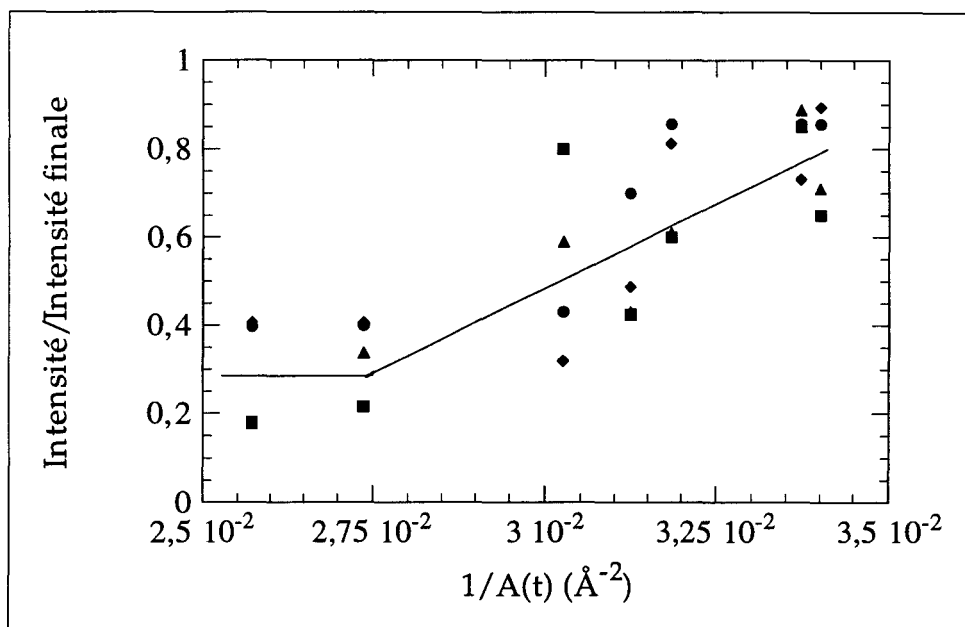


Figure 5-2-7- Evolution de l'intensité du pic détectée sur la couche d'OTMS en fonction de l'inverse de l'aire par molécule. Les triangles correspondent à une fonction lorentzienne ajustée par les moindres carrés, les losanges à une fonction lorentzienne ajustée par le maximum de vraisemblance, les carrés à une fonction gaussienne ajustée par les moindres carrés et enfin les ronds à une lorentzienne ajustée par le maximum de vraisemblance.

Ces expériences montrent que l'organisation des molécules devient détectable 100 minutes après le début de l'hydrolyse. A ce moment, l'aire moyenne par molécule est encore voisine de 40 \AA^2 , c'est à dire que très peu de molécules sont hydrolysées (10%). Nous pouvons donc conclure qu'à la suite de l'hydrolyse, des domaines organisés sont créés et croissent (longueur de cohérence augmente). C'est l'effet de ségrégation rencontré au chapitre 3. Dès que les groupes hydrolysés sont en face les uns des autres, grâce à l'organisation dans la monocouche, la condensation démarre. Nous avons montré au paragraphe 1 que l'apparition des liaisons siloxanes entre molécules crée des défauts dans l'empilement des chaînes hydrocarbonées. Ces défauts sont à l'origine de la limitation de la croissance de la longueur de cohérence. Cette limitation intervient avant la fin de l'hydrolyse vers 1000 minutes, i.e. 30 \AA^2 (50% de molécules non hydrolysées). Ce qui indique que la condensation est déjà suffisamment avancée pour engendrer le phénomène. Cette intervention de la condensation au début de l'hydrolyse, a déjà été mise en évidence aux échelles supérieures (mésoscopique et microscopique). Nous venons donc de la mettre en évidence à cette échelle.

Nos expériences montrent que l'hydrolyse est suivie de la constitution de domaines de molécules encore libres qui adopte une organisation hexagonale. Dans ce réseau, la polymérisation se propage en faisant apparaître des défauts qui limite la portée de l'ordre.

3- STRUCTURE NORMALE AU PLAN DE LA COUCHE : ETUDE PAR REFLECTIVITE DES RAYONS X :

Nous allons maintenant examiner la structure hors du plan. Pour ce faire nous allons utiliser la méthode de la réflectivité des rayons X exposée au chapitre 2 dans le paragraphe 5. Une autre motivation pour une telle étude réside dans la détermination l'évolution de la densité électronique de la tête polaire, qui est directement reliée, après la fin de l'hydrolyse, à la fraction d'oxygène pontant, i.e. de liaisons siloxanes dans la couche.

3-1- Structure normale au plan de l'interface eau-air :

La figure 5-3-1 donne en échelle semi logarithmique la réflectivité spéculaire en fonction de l'angle d'incidence pour une couche totalement hydrolysée une sous-phase de $\text{pH}=5,5\pm 0,5$. la gamme de vecteur d'onde explorée varie de 0 jusqu'à $0,7 \text{ \AA}^{-1}$. On remarque la zone de réflectivité totale (coefficient de réflectivité égal à un), en deçà de l'angle critique et une décroissance oscillante au delà. La courbe présente une décroissance de la réflectivité en fonction du vecteur d'onde, qui s'accompagne d'oscillations. Les deux minima que présente la courbe se situent le premier à $0,19\pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ et le second à $0,47\pm 0,02 \text{ \AA}^{-1}$. Les valeurs des vecteurs d'onde de cette courbe sont dans la gamme pour laquelle les approximations prises pour l'analyse des spectres décrite au chapitre 2 sont valides.

Pour l'analyse du spectre, la présence de minima dans cette courbe dont le deuxième n'est pas l'harmonique du premier, incite à prendre un modèle à deux couches pour décrire la densité électronique. Dans le modèle, nous avons pris pour densité des chaînes la densité d'une chaîne hydrocarbonée à 18 carbones et pour la tête silane, une densité électronique variant entre une tête trihydroxysilane (1Si, 3O, 3H) et une tête complètement pontée (1Si et $\frac{3}{2}$ O). Le résultat de l'ajustement par la méthode décrite au paragraphe 5-5 du chapitre 2 est donné par le trait continu dans la figure 5-3-1. Les paramètres obtenus sont rassemblés dans le tableau 5-4.

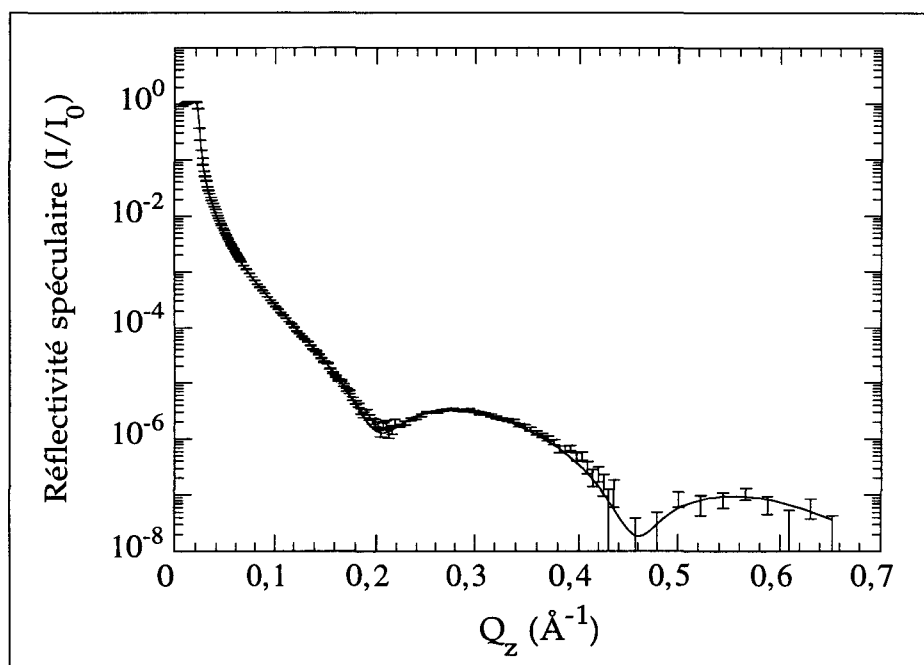


Figure 5-3-1- Spectre de réflectivité spéculaire sur une monocouche d'OTMS déposée sur une surface de pH neutre, pour une pression superficielle de $5,0 \pm 0.3 \text{ mN/m}^{-1}$ à la température de 20°C et après la fin de l'évolution de l'aire par molécule.

couche	épaisseur (Å)	rugosité (Å)	densité électronique
chaînes	20	3,5	1
têtes	2	4,5	1,1

Tableau 5-4- Résultat de l'ajustement de la courbe de réflectivité de la figure 5-3-1 par un modèle à deux couches (tête et chaîne).

L'épaisseur de la couche est donc d'après cet ajustement de $22,0 \pm 4,5 \text{ Å}$. Cet ajustement confirme *in situ*, que nous avons bien affaire à une couche monomoléculaire. On remarque que la rugosité de la couche de la tête polaire est importante et de l'ordre de la taille de la tête. Cela pose un problème pour la validité des paramètres obtenus par l'ajustement. De plus, cela crée une barre d'erreur importante sur l'épaisseur de la couche.

Cette courbe est tout à fait classique pour une couche de Langmuir de molécules possédant une chaîne de 18 carbones, non inclinée par rapport à la normale au plan. Sur une couche de silanes sur surface de silicium (silanisation) le spectre de réflectivité spéculaire est identique^[Tid90]. Une même identité est trouvée lorsque l'on compare la courbe obtenue ici avec celle donnée par Bourdieu & al sur pour une monocouche d'OTS

à l'interface eau-air après la polymérisation^[Bou94]. Dans tous ces systèmes, **les molécules sont orthogonales par rapport au plan de la monocouche.**

Pour aller un peu plus loin, nous pouvons remarquer que, d'une part la présence de maxima et de minima dans la courbe de réflectivité spéculaire, qui ne sont pas harmoniques les uns par rapport aux autres montrent que l'expérience est sensible à l'interface entre les chaînes et la tête polaire. Dans le paragraphe suivant, nous allons essayer de tirer quelques renseignements sur la densité électronique de la tête polaire, qui varie en fonction du degré de condensation.

3-2- Evolution de la densité électronique de la tête polaire au cours de la polymérisation :

3-2-1- Théorie et simulation :

De la même manière que tout au long de ce travail nous n'avons eu de cesse de mesurer l'évolution des caractéristiques de la monocouche afin de mesurer les processus chimiques, nous allons examiner l'évolution des densités électroniques suivant l'axe z, pour déterminer les modifications du nombre d'électrons dans la tête polaire dues à la condensation. Pour une tête trihydroxysilane non réticulée, le nombre d'électrons est de $14 + 3 \cdot (6 + 1) = 35$ électrons. Pour la tête silane entièrement pontée (liée à trois autres molécules), ce nombre d'électrons tombe à $14 + 3 \cdot (\frac{1}{2} \cdot 8) = 26$ électrons*. Il y a donc perte de 9 électrons entre une tête non réticulée et une tête réticulée. Une telle décroissance de 25% du nombre d'électrons dans la tête crée une diminution de la différence d'indice optique entre la couche des têtes et la couche des chaînes aliphatiques. D'après la formule clef que nous avons démontrée au paragraphe 5-1 du chapitre 2, rappelée par l'équation 5-3-1, et en supposant les densités électroniques continues, la réflectivité est déterminée par le gradient d'indice à l'interface entre les deux couches :

$$\frac{R(Q_z)}{R_F(Q_z)} = \left| \frac{1}{\rho_\infty} \int \frac{d\langle\rho\rangle_{xy}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 \quad (5-3-1)$$

Pour savoir si nous serions capables expérimentalement de détecter les variations du degré de polymérisation des têtes polaires, nous avons fait des simulations de la réflectivité à partir du module de calcul de la réflectivité du programme d'ajustement. Dans la figure 5-3-2, les spectres de réflectivité spéculaire normalisés par rapport à la

* Le 1/2 vient du fait que dans la liaison siloxane, l'oxygène compte pour la moitié pour chaque silicium et donc pour chaque molécule.

réflectivité de Fresnel sont tracés pour différentes valeurs du nombre d'oxygènes pontant, i.e. du nombre moyen de siloxane par tête polaire. Ces spectres ont été obtenus en maintenant constant tous les paramètres du système et en variant la densité de la tête polaire. Nous constatons que les extremums sont de moins en moins marqués lorsque le nombre de liaisons siloxane augmente. Ceci est dû à la diminution du gradient de densité électronique pendant la condensation des groupes silanols. De plus, la position des extremums augmente légèrement avec le nombre de liaisons par tête.

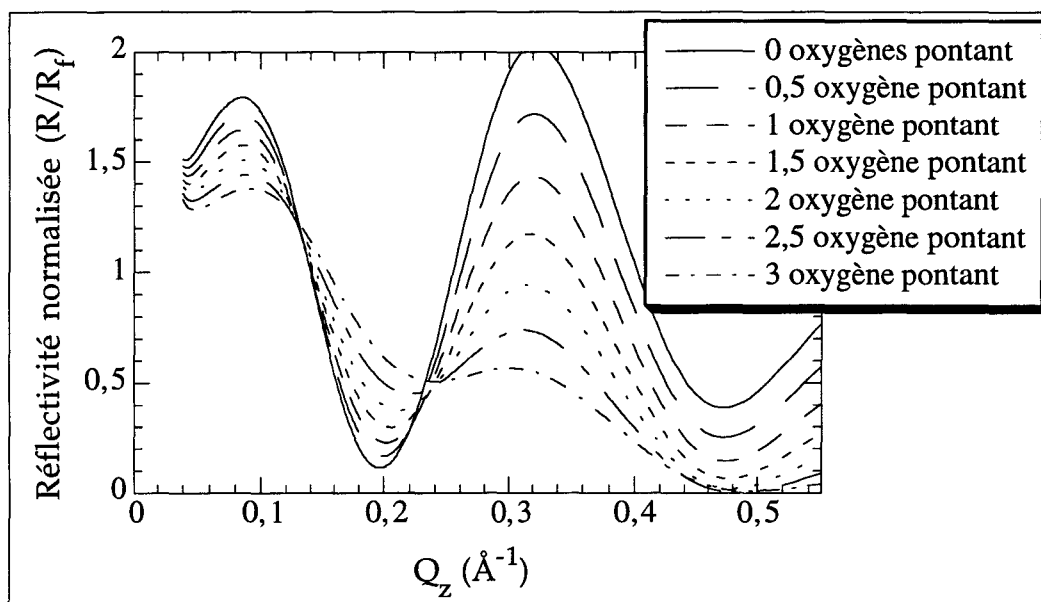


Figure 5-3-2- Spectre de réflectivité spéculaire sur une monocouche d'OTMS déposée sur une surface de pH neutre, pour une pression superficielle de $5,0 \pm 0.3 \text{ mN/m}^{-1}$ à la température de 20°C et après la fin de l'évolution de l'aire par molécule.

3-2- Résultats expérimentaux :

Nous avons donc déposé une couche monomoléculaire d'OTMS sur une surface de pH neutre. Après la fin de la compression pour atteindre la pression de régulation de $\pi = 5 \text{ mN/m}^{-1}$, nous avons abaissé le pH pour accélérer l'hydrolyse. Nous avons mesuré à la suite, plusieurs spectres de réflectivité spéculaire. Le résultat est donné dans la figure 5-3-3.

Dans cette figure, nous voyons immédiatement que la réflectivité diminue au cours du temps. Ce changement de réflectivité est dû, comme nous l'avions prédit, à la diminution du nombre d'électrons qui est liée à l'augmentation du nombre de liaisons siloxanes dans le système. La courbe montre en outre que les extremums sont de moins en moins marqués au cours du temps, et que parallèlement, les positions des extremums augmente plus légèrement que les simulations ne l'avaient montré.

Les extremums de moins en moins marqués sont cohérents avec une augmentation du nombre de liaisons siloxanes due à la condensation. Les simulations avaient montré que la position des extremums devrait se déplacer vers les grands vecteurs de diffusion. Cela n'est pas aussi net dans les courbes expérimentales. On peut supposer qu'à ce niveau, un couplage des paramètres modère cet effet. En effet, la réticulation modifie la densité électronique, mais peut aussi modifier les épaisseurs et compenser le déplacement des extremums. Dans les simulations, nous n'avons pas tenu compte de ces couplages.

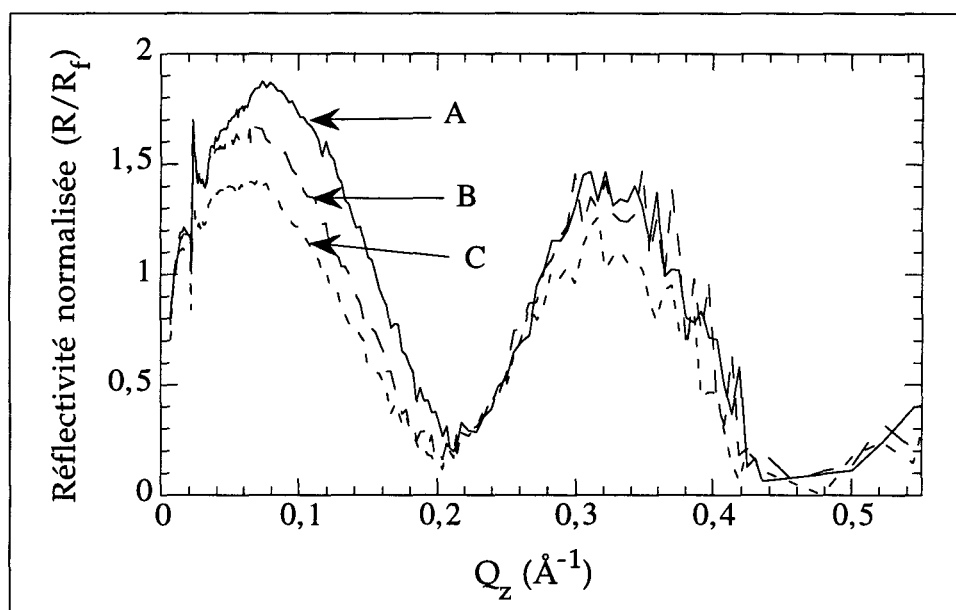


Figure 5-3-3- Evolution de la réflectivité normalisée par rapport à la réflectivité de Fresnel pour une couche d'OTMS, A : immédiatement après l'hydrolyse, B : 72 heures après, C : 96 heures après.

Cette expérience, nous permet donc de suivre la condensation des groupes silanols. Elle nous montre que 96 heures après la fin de toute évolution aussi bien à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle mésoscopique, le nombre de liaisons siloxanes continue d'augmenter. **Elle donne l'important résultat que la condensation des têtes polaires n'est pas terminée et qu'elle se poursuit plus de quatre jours après la fin de l'hydrolyse, alors que les autres expériences ne permettaient pas de voir qu'il se passait encore quelque chose dans la couche.** Ce phénomène est à rapprocher de ce qui se passe à trois dimensions, où bien que le point de gel soit atteint assez rapidement, la condensation se poursuit à un niveau microscopique pendant plus longtemps. En particulier, en pH acide, il est connu que la condensation peut prendre plus de trois semaines^[Dev90].

Références chapitre 5 :

- Bar91** S.W. Barton, A. Goudot, F. Rondelez, *Langmuir*, 7, (1991) 1029.
- Boh90** T.M. Bohanon, B. Lin, M.C. Shih, G.E. Ice, P. Dutta, *Phys. Rev. B*, 41, (1990) 4846.
- Bou94** L. Bourdieu, J. Daillant, D. Chatenay, A. Braslau, D. Colson, *Phys. Rev. Lett.*, 75, (1994) 1502.
- Dav94** J. Davidovits, M. Goldmann, résultats non publiés.
- Dev90** F. Devreux, J.P. Boilot, F. Chaput, A. Lecomte, *Phys. Rev. A*, 41, (1990) 6901.
- Fau95** M.C. Fauré, Mémoire de D.E.A. physique des Liquides, Université PARIS VI, 1994.
- Gou93** A. Goudot, Thèse de doctorat de l'université PARIS VI, 1993
- Ile79** R.K. Iler, *The Chemistry of Silica*, Wiley & Sons, New York, 1979.
- Gui64** A. Guinier, *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1964.
- Kar94** S. Karaborni, G. Verbist, *Europhys. Lett.*, 27, (1994) 467.
- Ken91** R.M. Kenn, C. Böhm, A.M. Bibo, I.R. Peterson, H. Möhwald, J. Als-Nielsen, K. Kjaer, , *J. Chem. Phys.*, 95 (1991) 2092.
- Lin89** B. Lin, J.B. Ketterson, P. Dutta, B.N. Thomas, J. Buontempo, S.A. Rice, *J. Chem. Phys.*, 90, (1989) 2393.
- Par95** A.N. Parikh, M. Goldmann, comm. pers.
- Qui92** P. Quint, H. Möhwald, in *Proc. of the German Israël Mat. Sci. Symp.*, Haïfa, 1992.
- Pet92** I.R. Peterson, V. Brzezinski, R.M. Kenn, R. Steitz, *Langmuir*, 8, (1992) 2996.
- San55** J.V. Sanders, J.A. Spink, *Nature*, 173, (1955) 644.
- Shi92** M.C. Shih, T.M. Bohanon, J.M. Mikrut, P. Zscharck, P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, 92, (1992) 4556.
- Tid90** I.M. Tidswell, B.M. Ocko, O.S. Pershan, G.M. Wassermann, J.D. Axe, *Phys. Rev. B*, 41, (1990) 1111.
- Ulm92** A. Ulman, *Adv. Mat.*, 2, (1992) 573.
- Wea88** *Handbook of Chemistry and Physics*, 69th Edition, 1988-1988, R.C. Weast, CRC Press, Boca Raton, U.S.A.
- Zer86** T.W. Zerda, I. Artaki, J. Jonas, *J. non Cryst. Solids*, 81, (1986) 365.

CONCLUSION

Nous avons étudié séparément la cinétique d'hydrolyse des groupes méthoxy et la condensation chimique des têtes silanes qui conduisent à la formation en couche de Langmuir d'un polymère à partir de molécules d'*n*-Octadécyltriméthoxysilane. L'étude de l'hydrolyse a pu être effectuée par l'intermédiaire des mesures de pression superficielle. En effet, la diminution de l'aire par molécule à pression constante reflète le passage de la tête polaire triméthoxysilane initiale à une tête trihydroxysilane. Dans le premier cas, la section de la tête est largement supérieure à la section de la chaîne aliphatique, tandis que dans le second cas, la section de la tête est équivalente à celle de la chaîne. A 20°C, la fin de l'hydrolyse est atteinte au bout d'une heure sur une sous phase acide (pH=1,5) et au bout de 20 heures sur une sous phase neutre (pH=5,5). L'aire par molécule est alors de 20Å².

L'étude de la condensation est effectuée par microscopie de fluorescence. La formation irréversible de domaines condensés et polymérisés, une vingtaine de minutes après le déclenchement de l'hydrolyse, montre que la condensation commence dès qu'un nombre suffisant de molécules ont été hydrolysées. Une heure après le déclenchement du processus, les observations montrent que la percolation de la monocouche est intervenue et que la structure du film n'évolue plus par la suite. L'irréversibilité qui apparaît en fluorescence est confirmée par mesure d'isothermes de pression superficielle où les courbes tracées en compression et en détente ne sont pas superposables. Enfin, la réflectivité des rayons X, nous a permis de montrer que la formation des liaisons siloxanes se poursuit plus de quatre jours après la fin de toute évolution macroscopique de la couche.

La diffraction des rayons X a permis de déterminer l'arrangement microscopique des molécules. Avant polymérisation, les chaînes sont totalement désordonnées. Après polymérisation, leur arrangement apparaît hexagonal avec un paramètre de maille de $4,78 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et une aire par molécule mesurée par rayons X de $19,8 \pm 0,2 \text{ \AA}^2$. La portée de l'ordre dans la monocouche est au mieux de 75Å (cas d'une sous-phase acide). L'arrangement microscopique des molécules ne dépend ni de la pression superficielle, ni de la température, ni du pH de la sous-phase. Par contre, la portée de l'ordre est largement dépendante du pH. Elle diminue de la moitié en passant du pH acide au pH basique. La détermination des caractéristiques des deux étapes chimiques de préparation du polymère, nous a permis de connaître à tout instant la composition chimique moyenne des têtes polaires. Les changements de section de cette tête permettent d'expliquer le passage d'une structure désordonnée avant le début du processus à une structure hexagonale après polymérisation, comme on pouvait le prévoir à partir du modèle des états correspondants. Cependant, des écarts au comportement classique des amphiphiles à

longue chaîne ont été relevés : inhibition des transitions de phases, irréversibilité de la structure formée à toutes les échelles de grandeur. Enfin, la diminution de la portée de l'ordre lors d'une augmentation du pH de la sous-phase, nous a permis de montrer que la création de liaisons siloxanes entre les têtes polaires est à l'origine des défauts d'empilement qui conduisent à une organisation dont la portée est plus limitée que dans les monocouches d'acides gras de longueur de chaîne équivalente. Une telle conclusion peut s'appliquer aux couches auto-assemblées de silanes sur surfaces de silice où l'arrangement des chaînes hydrocarbonées est identique.

Un système équivalent à celui examiné dans ce travail est celui des gels de silices obtenus par procédé sol-gel à trois dimensions. Le précurseur utilisé dans les deux cas étant similaire, des analogies étaient attendues. En ce qui concerne la chimie du système, les deux systèmes sont en effet comparables. L'hydrolyse des molécules présente les mêmes caractéristiques, et la condensation se manifeste de la même manière ; cependant pour cette dernière étape, le cas bidimensionnel présente des cinétiques nettement accélérées par rapport au cas tridimensionnel. La réduction de la dimensionnalité de l'espace joue là un rôle marquant. Par contre, la physique des deux systèmes est complètement différente, les mécanismes de croissance du réseau polymérique sont totalement différents. Les interactions de Van der Waals entre chaînes imposent une organisation hexagonale des molécules dès qu'elles sont hydrolysées. Cette organisation, en raison des symétries communes et des distances pratiquement identiques entre molécules, n'empêche pas la polymérisation.

Il serait intéressant dans l'avenir de modifier ces deux éléments, (symétries et distance), pour déterminer si une perte des symétries ou un allongement de la distance entre têtes polymérisées modifie la structure finale ou la possibilité de former le polymère. C'est ce que nous projetons de faire en utilisant des molécules à chaîne fluorée de section plus importante (30\AA^2 environ), qui devrait empêcher la formation de liens covalents entre les têtes polaires.

