



**HAL**  
open science

# Surfaces hétérogènes contrôlées et systèmes diphasiques bidimensionnels

Vincent Dupres

► **To cite this version:**

Vincent Dupres. Surfaces hétérogènes contrôlées et systèmes diphasiques bidimensionnels. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université de Cergy Pontoise, 2001. Français. NNT: . tel-00001210

**HAL Id: tel-00001210**

**<https://theses.hal.science/tel-00001210>**

Submitted on 14 Mar 2002

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

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

**THESE de DOCTORAT de L'UNIVERSITE de CERGY-PONTOISE**

**présentée par**

**Vincent DUPRES**

**pour obtenir le titre de Docteur de l'Université de Cergy-Pontoise**

*discipline : physique*

**Sujet :**

**Surfaces hétérogènes contrôlées et systèmes diphasiques  
bidimensionnels**

**soutenue le 7 septembre 2001 devant le jury composé de**

**M. B. Berge                      président, rapporteur**

**M<sup>me</sup> S. Cantin**

**M. J. Daillant**

**M<sup>me</sup> S. Hénon**

**M. J. Meunier**

**M<sup>me</sup> F. Perrot**

**M. J.-M. Valleton              rapporteur**

## TABLE DES MATIERES

Introduction.....	1
-------------------	---

### **Chapitre 1 : Description des systèmes étudiés**

<b>A. Généralités .....</b>	<b>7</b>
1. Les molécules amphiphiles .....	7
2. Les films de Langmuir .....	9
3. Les propriétés thermodynamiques des films .....	10
a) Grandeurs thermodynamiques des films .....	10
b) Les isothermes .....	16
4. Les films de Langmuir-Blodgett .....	21
5. Propriétés de mouillage des films.....	26
<b>B. Diagramme de phases des acides et description des phases .....</b>	<b>29</b>
1. Diagramme de phases .....	29
2. Description des phases .....	30
3. Les mésophases des acides gras .....	31
a) Organisation des molécules dans les mésophases .....	31
b) Les phases condensées des acides gras .....	37
4. La phase cristalline CS et les nouvelles phases.....	40
a) La phase cristalline CS.....	40
b) Les « nouvelles phases » .....	41
5. Tableau récapitulatif des caractéristiques des phases dans les acides gras.....	42

### **Chapitre 2 : Méthodes expérimentales**

<b>A. Elaboration des films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett .....</b>	<b>45</b>
1. Préparation des films de Langmuir.....	45

a) La cuve de Langmuir .....	45
b) Elaboration des monocouches .....	46
2. Les films de Langmuir-Blodgett .....	47
a) Les cuves de Langmuir-Blodgett.....	47
b) Les paramètres des transferts.....	49
<b>B. Les mesures de potentiel de surface .....</b>	<b>51</b>
<b>C. Les microscopies de fluorescence et à l'angle de Brewster.....</b>	<b>52</b>
1. La microscopie de fluorescence .....	52
a) Le processus de fluorescence.....	52
b) Les sondes fluorescentes utilisées.....	53
c) Description du montage expérimental .....	55
2. Microscopie à l'angle de Brewster .....	56
<b>D. La microscopie à force atomique.....</b>	<b>58</b>
1. Principe de la technique .....	58
2. Description expérimentale.....	59
<b>E. Diffraction des rayons X sous incidence rasante .....</b>	<b>60</b>
1. Interaction d'un rayonnement X avec la matière.....	60
a) Diffusion cohérente d'un rayonnement X par une particule .....	61
b) Diffusion cohérente d'un rayonnement X par un atome .....	65
c) Diffusion d'un rayonnement X par un cristal.....	66
d) Intensité diffractée par les films de Langmuir.....	72
e) Intensité diffractée par un ensemble de couches .....	79
2. Principe de la technique .....	81
3. Description des dispositifs expérimentaux.....	82
4. Indice de réfraction de la matière pour les rayons X .....	86
<b>F. La mesure des propriétés de mouillage.....</b>	<b>89</b>

### **Chapitre 3 : Caractérisation des films mixtes d'acide stéarique et de FEP à l'interface eau-air**

<b>A. Les molécules amphiphiles utilisées .....</b>	<b>93</b>
1. Pourquoi ces deux types de molécules ?.....	93

2. Description des molécules utilisées .....	94
<b>B. Etude thermodynamique du mélange acide stéarique / FEP.....</b>	<b>96</b>
1. Les isothermes de compression des composés purs .....	96
2. Les isothermes de compression des films mixtes .....	97
3. Propriétés thermodynamiques des films mixtes .....	99
4. Caractérisation des films mixtes acide stéarique / FEP.....	102
<b>C. Etude optique du mélange acide stéarique / FEP.....</b>	<b>107</b>
1. Observation des films des composés purs.....	107
2. Observation des films mixtes .....	110
3. Etude statistique des images de microscopie de fluorescence .....	115
a) Taux de couverture .....	116
b) La polydispersité.....	119
4. Conclusion.....	120
<b>D. Etude du mélange acide stéarique / fep en diffraction X sous incidence rasante .....</b>	<b>121</b>
1. Etude des films à 30 mN/m.....	122
a) Les films des composés purs .....	122
b) Les films mixtes.....	124
2. Etude des films de Langmuir à 5 mN/m .....	126
a) Les films des composés purs .....	126
b) Les films mixtes d'acide stéarique et de FEP .....	128
<b>E. Conclusion.....</b>	<b>130</b>

**Chapitre 4 : L'influence des paramètres liés à l'acide gras et à la sous-phase sur les films à l'interface eau-air.**

<b>A. La modification de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras.....</b>	<b>133</b>
1. Différences observées entre les deux acides gras.....	134
2. Etude thermodynamique des mélanges acide béhénique / FEP sur eau pure.....	135
3. Etude optique des films mixtes.....	137
a) La modification des paramètres liés aux acides gras .....	138
b) La différence de taille des domaines d'acide.....	141

<b>B. L'adjonction d'ions divalents dans le sous-phase .....</b>	<b>146</b>
1. Détermination de la concentration optimale d'ions dans la sous-phase .....	146
a) La formation de sur-structures.....	147
b) Les autres inconvénients liés à une concentration élevée en ions $\text{Cd}^{2+}$ .....	149
2. Les monocouches d'acide béhénique en présence de chlorure de cadmium .....	151
3. Caractérisation des films mixtes en présence de cadmium.....	158
a) Etude thermodynamique des films mixtes .....	158
b) Etude optique des films mixtes.....	161
c) Expériences de diffraction X sous incidence rasante.....	165

## **Chapitre 5 : Etude des films transférés sur substrats solides par la technique de Langmuir-Blodgett**

<b>A. Détermination des paramètres de transfert.....</b>	<b>173</b>
1. Choix du substrat .....	174
2. L'ancrage des films sur les substrats .....	176
a) L'apport des ions métalliques dans la sous-phase .....	176
b) L'influence des couches intercalaires d'acide .....	179
3. Paramètres retenus pour les systèmes transférés sur surfaces solides .....	181
<b>B. L'organisation des couches d'acide béhénique.....</b>	<b>182</b>
1. Calcul des taux de transfert .....	182
2. La caractérisation suivant la normale au plan de la surface.....	184
3. L'organisation moléculaire dans le plan : la diffraction X sous incidence rasante .....	187
a) La diffraction par l'ensemble des couches .....	187
b) La variation de l'angle d'incidence.....	193
c) L'amélioration du rapport signal sur bruit avec le nombre de couches .....	195
d) Comparaison avec une monocouche de béhénate de cadmium sur substrat solide et à l'interface eau-air .....	197
4. Conclusion.....	201
<b>C. Caractérisation des films mixtes sur deux couches d'acide gras.....</b>	<b>202</b>
1. Une couche de FEP sur deux couches d'acide béhénique.....	202
a) Les films en microscopie à force atomique.....	202

b) Les films en diffraction X sous incidence rasante .....	204
2. L'acide béhénique à 28 mN/m.....	209
3. Les films mixtes sur deux couches d'acide béhénique .....	210
a) Etude en AFM.....	210
b) Analyse de la structure labyrinthique.....	211
c) Les films mixtes en diffraction X sous incidence rasante .....	214
d) L'organisation des molécules de FEP dans la phase continue.....	216
4. L'influence des ions Cd <sup>2+</sup> .....	220
<b>D. Etude préliminaire des propriétés de mouillage des films.....</b>	<b>222</b>
1. Principe expérimental .....	222
2. Forme des gouttelettes et mesure de l'angle de contact.....	223
a) Les films de béhénate de cadmium : évolution de l'angle de contact en fonction du nombre de couches.....	224
b) Une monocouche de FEP sur deux couches de béhénate de cadmium .....	226
3. Vérification du volume .....	226
4. Conclusion.....	227
Conclusion .....	229
Annexe .....	233
Références.....	241

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Matériaux et des Surfaces de l'Université de Cergy-Pontoise, dirigé par K. Hricovini.

J'aimerais profiter de ces quelques lignes pour remercier F. Perrot qui a dirigé cette thèse. Tout au long de ces trois années, elle a su me guider dans mes travaux tout en m'accordant une grande liberté d'initiative.

J'ai eu le plaisir de travailler avec S. Cantin qui a suivi le déroulement de cette thèse. Son aide constante et son expérience m'ont beaucoup apporté, tout comme ses nombreuses relectures de mon manuscrit. Cette thèse lui doit beaucoup et moi aussi.

Je suis très reconnaissant à B. Berge d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je remercie également ce dernier et J.M. Valleton pour avoir accepté la lourde tâche de rapporteur. Je tiens également à remercier J. Daillant, S. Hénon et J. Meunier d'avoir bien voulu juger ce travail et pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette étude.

J'exprime toute ma reconnaissance à M. Goldmann et P. Fontaine pour leur aide lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante au LURE mais également pour les nombreuses discussions que nous avons pu avoir sur les systèmes amphiphiles. J'aimerais aussi remercier ce dernier pour toute l'aide qu'il nous a apporté lors de notre séjour à l'ESRF et sans qui cette expédition n'aurait pu voir le jour.

Je tiens aussi à remercier J. Meunier pour m'avoir permis d'utiliser à plusieurs reprises son nouveau microscope à l'angle de Brewster. Les expériences de microscopie à force atomique présentées dans ce manuscrit ont été effectuées au GPS de Paris VI. Je tiens d'ailleurs à remercier E. Lacaze pour les nombreuses journées qu'elle nous a accordées ainsi que J.P. Michel pour son aide et sa disponibilité lors de ces expériences. Mes remerciements vont également à S. Bernard et A. El Abed du laboratoire OCIIB de Paris V pour leur aide lors des expériences de potentiel de surface.

Je remercie O. Fichet pour m'avoir permis d'utiliser à de nombreuses reprises sa cuve de Langmuir-Blodgett ainsi que pour ses conseils avisés. D'ailleurs j'aimerais exprimer ma reconnaissance à l'ensemble des chimistes de l'Université qui à un moment ou à un autre ont apportés leur contribution à ces travaux.

Je remercie également mes collègues enseignants qui m'ont aidé à mener de front mes travaux de recherche avec mes activités d'enseignements ainsi que les membres du laboratoire, en particulier F. Benhabib pour son soutien. J'espère qu'il ne me tiendra pas rigueur de ne jamais avoir goûté son thé. Un jour peut-être... .

# INTRODUCTION

Cette thèse a pour objet l'élaboration et la caractérisation de surfaces hétérogènes contrôlées, dans le but de relier les caractéristiques des surfaces à leurs propriétés de mouillage. De nombreuses applications, dans des domaines très diversifiés, s'intéressent à la déposition d'un liquide sur un solide. En général, on cherche à obtenir des surfaces parfaitement mouillantes (traitement des pare-brises automobiles, des verres de lunettes, ...) ou au contraire des surfaces non mouillantes comme dans de nombreux systèmes biologiques afin d'éviter les problèmes de contamination de surfaces. Il est néanmoins très difficile d'obtenir des surfaces parfaitement homogènes. Il existe donc un certain intérêt à étudier l'influence de la taille, de la forme et de la distribution des hétérogénéités sur les propriétés de mouillage d'une surface.

L'étude de l'influence de la composition chimique d'une surface sur ses propriétés de mouillage est actuellement un problème ouvert : quelques études existent dans ce domaine, notamment par des mesures d'hystérésis de l'angle de contact d'une goutte de liquide déposée sur la surface [1-4] et par des simulations numériques [5,6]. Néanmoins, l'étude de la distribution des hétérogénéités de surface sur la forme de la base de la gouttelette et sur l'angle de contact n'a suscité que peu d'intérêt jusqu'à maintenant [7]. Pour mener à bien une telle étude, il est nécessaire de caractériser au préalable et de façon précise la surface aux échelles microscopique et moléculaire. Il est ainsi très important de contrôler l'élaboration des surfaces inhomogènes et en particulier la distribution des hétérogénéités.

Une technique particulièrement bien adaptée pour obtenir de telles surfaces est la technique de Langmuir-Blodgett. Celle-ci permet, à partir d'un film de molécules amphiphiles insolubles à la surface de l'eau, de former sur un substrat solide un film constitué de plusieurs couches d'épaisseur monomoléculaire, un film de Langmuir-Blodgett. Depuis une dizaine d'années, l'émergence ou le développement de techniques de plus en plus performantes permet de caractériser de façon précise les surfaces obtenues : l'observation directe des films est possible par la microscopie de fluorescence tandis que les techniques à sondes locales (AFM, STM,...) permettent d'imager les surfaces jusqu'à l'échelle moléculaire. L'organisation moléculaire est accessible par la diffraction des rayons X sous incidence

rasante très bien adaptée aux films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett. Citons également la réflectivité des rayons X, qui permet de déterminer la structure suivant la normale à la surface des films, la réflectivité des neutrons ainsi que les techniques de spectroscopie (FTIR, ...).

Le mélange de deux molécules amphiphiles choisies pour leurs propriétés de mouillage différentes offre un système adéquat, le cas le plus favorable pour relier les propriétés de mouillage des films à leurs caractéristiques étant un système présentant une séparation de phase complète, i.e. une émulsion bidimensionnelle. Dans une telle configuration, les deux espèces chimiques forment deux phases différentes, sur une large gamme de fractions molaires. Relativement peu d'études ont été menées sur de tels systèmes car le choix des molécules pouvant conduire à une séparation de phase complète nécessite une attention particulière. Lorsque les molécules sont miscibles, une étude thermodynamique à partir des isothermes de compression suffit pour caractériser les interactions entre les constituants [8-10]. En présence de systèmes diphasiques, il est en général difficile de discriminer entre séparation de phase partielle ou complète. Une étude thermodynamique classique ou l'utilisation de la microscopie de fluorescence ne permet pas de conclure avec certitude [4,11-16]. La levée de toute ambiguïté nécessite une caractérisation complète des films mixtes en utilisant notamment la diffraction X sous incidence rasante qui permet de recueillir des informations à l'échelle moléculaire. Des problèmes identiques sont rencontrés lors de la caractérisation des films mixtes transférés sur des surfaces solides. Les techniques de microscopie à sonde locale permettent d'imager les surfaces et de mettre en évidence les séparations de phases sans pouvoir néanmoins déterminer la composition exacte de chacune de celles-ci [17,18].

Dans le premier chapitre, nous présentons quelques définitions générales associées aux molécules amphiphiles, aux films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett. Nous nous attachons en particulier à décrire les différentes phases des acides gras. Un second chapitre est consacré à la description des techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

La première partie du troisième chapitre met en évidence les critères qui nous ont poussés à étudier les mélanges entre une molécule à chaîne hydrocarbonée, un acide gras, et une molécule à chaîne hydrophobe partiellement fluorée. La suite du chapitre est ensuite dédiée à l'étude fondamentale nécessaire avant le transfert des films sur substrats solides : la caractérisation de ces derniers à l'interface eau-air. Nous avons ainsi utilisé différentes

techniques afin de déterminer avec précision comment les deux espèces chimiques s'organisent au sein des films : à l'échelle macroscopique, une étude thermodynamique complète permet d'obtenir une première indication sur la nature des interactions entre molécules. L'observation des films mixtes par microscopie optique (microscopie de fluorescence et microscopie à l'angle de Brewster) fournit de plus amples informations lors d'une séparation de phase mais il est indispensable de déterminer l'arrangement des molécules à l'échelle microscopique par diffraction X sous incidence rasante. Cette dernière technique permet de déterminer avec précision la composition des phases en présence d'un mélange diphasique, en comparant la position des pics de diffraction obtenus pour les composés purs et pour les films mixtes.

Dans le but de mieux connaître le comportement des molécules au sein des films mixtes, il est intéressant d'étudier l'effet de la variation des paramètres liés à l'acide gras. La modification de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et l'adjonction d'ions divalents dans la sous-phase possèdent une influence sur l'arrangement des molécules, ce que nous présentons au chapitre 4. Cette étude est également nécessaire avant le transfert des films sur des substrats solides car la recherche des paramètres optimums pour obtenir des films de bonne qualité (ancrage des molécules, absence de multicouches, ...) nécessite d'adapter les conditions d'élaboration des monocouches. Ce point fait l'objet de la première partie du cinquième chapitre consacré à l'étude des films purs et mixtes transférés sur des surfaces solides. Cette étape constitue la base de toute étude postérieure des propriétés de mouillage en fonction de la composition des surfaces (taille, forme et distribution des hétérogénéités) car le transfert sur solide est susceptible de modifier de façon significative l'arrangement des molécules au sein des films mixtes. Les surfaces sont imagées par microscopie à force atomique, technique très bien adaptée pour visualiser l'état des surfaces obtenues et notamment la présence de défauts sur les échantillons (multicouches, trous, ...). L'arrangement des molécules au sein des différentes couches est déterminé par diffraction X sous incidence rasante, notamment par variation de l'angle d'incidence des photons sur l'échantillon. Outre les paramètres de maille, cette technique permet de déterminer le tilt éventuel des molécules ainsi que la portée de l'ordre positionnel qui nous renseigne sur la « qualité » des films élaborés. Pour terminer, des études préliminaires de mouillage sont effectuées, principalement sur les films des composés purs.



# **CHAPITRE I**

## **Description des systèmes étudiés.**



## A. Généralités

### 1. Les molécules amphiphiles

Les molécules amphiphiles sont des molécules constituées de deux parties distinctes de nature différente : une première partie hydrophile, c'est-à-dire qui possède une grande affinité pour l'eau (due au caractère fortement polaire ou ionique de cette partie) et que l'on nomme généralement tête polaire. Quant à l'autre, cherchant à éviter tout contact avec un solvant polaire, elle est qualifiée de queue hydrophobe. Elle est en fait constituée d'une (ou plusieurs) chaîne hydro ou fluorocarbonée (on parle quelquefois de chaîne aliphatique).

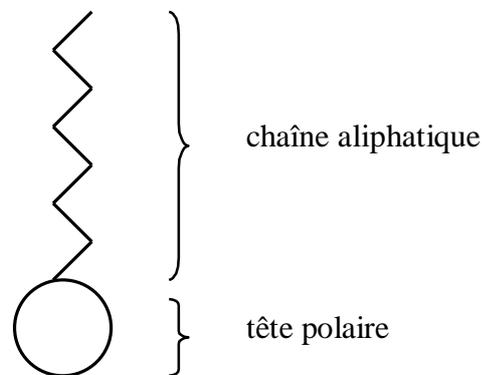


Figure I.1 : Illustration schématique d'une molécule amphiphile.

Il existe plusieurs familles de molécules amphiphiles ; citons par exemple les acides carboxyliques, les alcools, les esters ou bien encore les phospholipides. Elles sont présentes sous forme synthétique dans les détergents et les produits cosmétiques mais on les rencontre également sous forme naturelle dans les systèmes biologiques tels que les membranes constituées de bicouches phospholipidiques (figure I.3).

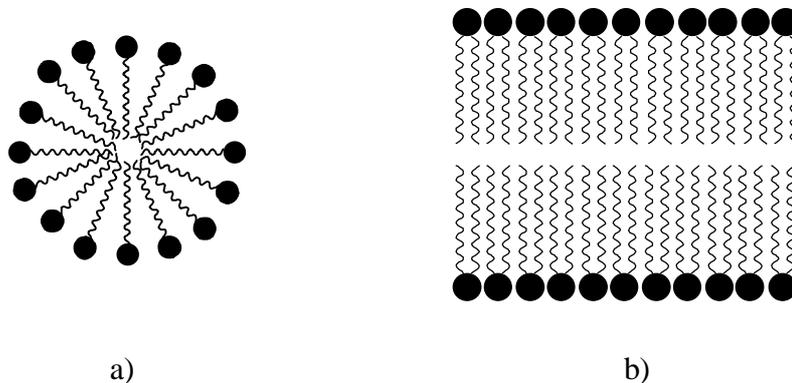
Les acides carboxyliques (aussi appelés acides gras), sont des molécules formées d'un groupement COOH, la tête polaire, d'une chaîne carbonée saturée et non ramifiée, la chaîne aliphatique de la molécule. Le tableau de la figure I.2 donne une liste de quelques acides gras. On peut noter que la solubilité des acides gras varie suivant plusieurs paramètres : la longueur de la chaîne aliphatique (la solubilité diminuant quand la longueur augmente), la valeur du pH de la sous-phase, la température, ... . Une chaîne contenant moins de 12 atomes de carbone

est très soluble dans l'eau. Les acides gras à longue chaîne sont de bons candidats pour la formation de films de Langmuir-Blodgett et ils présentent l'avantage d'avoir suscités de nombreuses études, en particulier à la surface de l'eau, ce qui en fait des systèmes très bien définis.

<i>Formule chimique</i>	<i>Nom officiel</i>	<i>Nom usuel</i>
$C_{13}H_{27}COOH$	acide tétradécanoïque	acide myristique
$C_{14}H_{29}COOH$	acide pentadécanoïque	
$C_{15}H_{31}COOH$	acide hexadécanoïque	acide palmitique
$C_{17}H_{35}COOH$	acide octadécanoïque	acide stéarique
$C_{19}H_{39}COOH$	acide eicosanoïque	acide arachidique
$C_{20}H_{41}COOH$	acide hénéicosanoïque	
$C_{21}H_{43}COOH$	acide docosanoïque	acide béhénique
$C_{23}H_{47}COOH$	acide tetracosanoïque	acide lignocérique
$C_{25}H_{51}COOH$	acide hécacosanoïque	acide cérotique

**Figure I.2** : Noms officiels et usuels de quelques acides gras à longue chaîne avec leur formule chimique. Notons qu'en général, seuls les acides contenant un nombre pair d'atomes de carbone possèdent un nom usuel car ce sont les seuls à exister à l'état naturel.

Les molécules amphiphiles ont également tendance à s'autoarranger : elles s'adsorbent à l'interface et forment des arrangements en solution tels que les micelles, les vésicules, ... .



**Figure I.3** : Schéma simplifié d'une micelle (a) et d'une bicouche phospholipidique (b).

## 2. Les films de Langmuir

Depuis la Grèce antique, des récits de marins relatent qu'un film d'huile répandu à la surface de l'eau tend à calmer les vagues. Depuis cette époque, de nombreuses études furent menées dans le but de comprendre l'origine de ce phénomène. Dès la fin du 19<sup>e</sup> siècle, la notion de monocouche apparût mais c'est Irving Langmuir, prix Nobel en 1932, qui commença véritablement à s'intéresser aux propriétés thermodynamiques des films ainsi formés. Il fut le premier à introduire la notion de molécule amphiphile. Celle-ci, constituée de deux parties antagonistes, permet d'obtenir de tels systèmes bidimensionnels. Il parvint également à mettre en évidence des ruptures de pente dans la tension superficielle en comprimant la monocouche, phénomène qu'il attribua à des transitions de phases dans les films.

Afin de pouvoir étudier quantitativement ces films, il est nécessaire de connaître avec exactitude la quantité de matière à l'interface ce qui implique d'utiliser des molécules insolubles. La nature du film dépend de la surface disponible et de la quantité de molécules déposées. Ainsi un film bidimensionnel d'épaisseur monomoléculaire peut être obtenu, c'est un film de Langmuir.

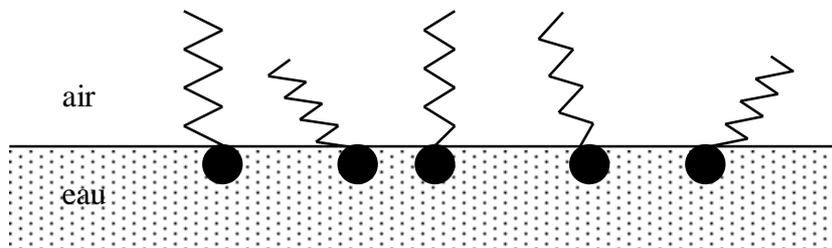


Figure I.4 : Représentation d' un film de Langmuir à l'interface eau-air.

La formation de tels systèmes bidimensionnels est favorable du point de vue énergétique. En effet, les molécules amphiphiles constituent un intermédiaire entre l'eau et l'air. Elles ont la propriété de provoquer une diminution de l'énergie superficielle de l'interface eau-air, cela nous amène quelquefois à les appeler tensioactifs ou surfactants.

Les molécules amphiphiles que nous avons utilisées sont insolubles. Deux techniques existent pour obtenir des films de Langmuir. La première consiste à déposer les molécules sous forme de cristal tridimensionnel et à les laisser s'étaler spontanément. La seconde technique, celle que nous utilisons, consiste à dissoudre une quantité connue de la substance amphiphile dans un solvant organique volatile s'étalant sur l'eau (le chloroforme dans notre cas mais un mélange d'hexane et d'éthanol peut également être employé pour certaines molécules qui ne se dissolvent pas facilement telles que des molécules à chaînes fluorées). On prélève ensuite quelques microlitres de cette solution à l'aide d'une microseringue avant de les déposer, goutte après goutte, à la surface de l'eau. Après quelques minutes, le solvant s'est totalement évaporé et il ne reste, à l'interface, qu'un film d'épaisseur monomoléculaire recouvrant toute la surface et constitué de molécules amphiphiles. Cette méthode possède l'avantage que l'on connaît exactement la quantité de produit déposé à la surface et donc la densité surfacique de molécules présentes.

### **3. Propriétés thermodynamiques des films**

#### a) Grandeurs thermodynamiques bidimensionnelles

Il est possible de caractériser un système bidimensionnel homogène grâce à trois paramètres non indépendants : la température, la pression de surface et l'aire moyenne par molécule.

- la température :

Le film est en équilibre thermique avec l'eau ce qui permet de prendre la température de la monocouche égale à celle de l'eau. Il est possible de contrôler la température de l'eau sur laquelle on dépose le film à l'aide d'une circulation d'eau thermostatée sous la cuve.

- l'aire moyenne par molécule :

L'aire moyenne par molécule  $A$  est la surface moyenne disponible pour chaque molécule amphiphile constituant le film de Langmuir. Elle dépend de la « taille » de la tête polaire mais également de l'encombrement de la chaîne. L'unité généralement employée est

l'angström carré par molécule. Il est intéressant de noter que cette aire moyenne est limitée par une aire qui correspond à l'arrangement compact des molécules. En dessous de cette aire, il se crée des multicouches : on dit que le film collapse. Avec notre méthode de déposition, nous connaissons le nombre de molécules déposées ainsi que l'aire de la cuve ce qui permet de déterminer l'aire moyenne par molécule de façon assez précise. Il est possible de faire varier A en comprimant le film.

- la tension superficielle :

Avant de définir la pression de surface, nous devons nous intéresser à la notion de tension superficielle  $\gamma$ . Cette tension se manifeste à la surface d'un liquide où les molécules n'ont pas le même environnement que les molécules à l'intérieur du liquide. Une molécule à l'intérieur du liquide est en interaction avec toutes les voisines présentes dans son environnement immédiat, ce qui se traduit par une diminution de son énergie potentielle. Au contraire, une molécule localisée près de l'interface liquide-gaz possède moins de voisines comme nous pouvons le voir sur la figure I.5. Cette organisation n'étant pas aussi favorable du point de vue énergétique, les molécules vont avoir tendance à s'entourer d'autant de molécules que possible et donc à minimiser l'aire occupée par l'interface eau-air.

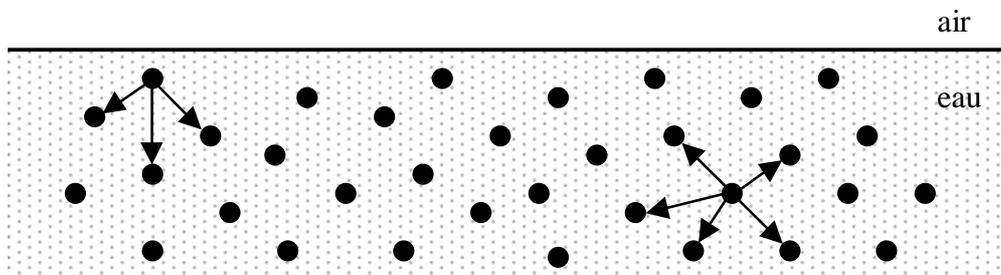


Figure I.5 : Illustration schématique des interactions entre molécules à l'intérieur d'un liquide. Les forces d'attraction entre les molécules près de l'interface liquide-gaz et à l'intérieur du liquide sont représentées par des flèches.

Nous pouvons définir la tension superficielle comme l'énergie libre E à fournir pour augmenter la surface S de l'interface d'une unité d'aire :

$$\gamma = \left( \frac{\partial E}{\partial S} \right)_{T, n_i} \quad (I.1)$$

La tension superficielle peut également s'exprimer en tant que force par unité de longueur. L'exemple ci-dessous permet traditionnellement d'illustrer ce phénomène :

Un film de liquide est maintenu dans un cadre dont l'un des côtés peut se déplacer librement.

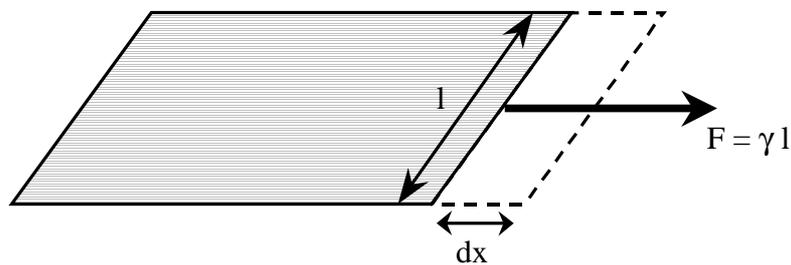


Figure I.6 : Illustration de la définition de tension superficielle.

Pour déplacer la limite entre les surfaces des deux milieux d'une quantité  $dx$ , il faut fournir une force  $F$  proportionnelle à la longueur  $l$  de la tige déplacée ; le coefficient de proportionnalité est  $\gamma$ .

L'unité employée pour la tension superficielle  $\gamma$  est le milliNewton par mètre (mN/m) (S.I.) mais on peut parfois l'exprimer en dyne par centimètre (dyn/cm) (C.G.S.). Le tableau de la figure I.7 présente les valeurs de la tension superficielle en mN/m pour différentes interfaces liquide-air en fonction de la température. Nous remarquons que la tension superficielle dépend de la température  $T$  et du liquide. Pour l'interface eau-air à  $20^\circ\text{C}$ ,  $\gamma$  est voisine de  $72,8$  mN/m, valeur qui s'avère relativement élevée en comparaison de celles relevées pour d'autres interfaces liquide-air. Cet écart est le signe d'interactions de nature différentes entre les molécules pour l'interface eau-air (liaisons hydrogènes) et pour les autres interfaces liquide-air (par exemple des interactions de type Van der Waals pour l'interface alcane-air).

	0°C	20°C	40°C	60°C
eau	75,64	72,75	69,56	66,18
benzène	31,60	28,90	26,30	23,70
acétone	26,21	23,70	21,16	18,60

Figure I.7 : Effet de la température sur la tension superficielle de différents liquides. Nous pouvons noter que  $\gamma$  diminue avec la température.

- la pression de surface :

La pression de surface, notée  $\pi$ , est l'équivalent bidimensionnel de la pression en dimension 3. Elle est définie comme la différence entre la tension superficielle de l'eau pure  $\gamma_0$  et celle de l'eau sur laquelle nous avons déposé une monocouche et que l'on note  $\gamma$  :

$$\pi = \gamma_0 - \gamma \quad (\text{I.2})$$

Son unité est le milliNewton par mètre (mN/m) ce qui signifie que nous avons une force par unité de longueur par analogie avec la force par unité de surface en 3d.

Cette notion peut être mise en évidence lors de l'expérience représentée à la figure I.8. A gauche d'une barrière mobile se trouve une monocouche déposée sur de l'eau alors qu'à droite il n'y a que l'eau. Le dépôt de la monocouche se traduit par une baisse de  $\gamma$  ; la barrière se déplace de façon à minimiser la surface de tension superficielle la plus élevée, c'est-à-dire l'eau. Nous avons donc la relation  $\pi = \gamma_0 - \gamma$  au niveau de la barrière. Notons que ce dispositif est l'une des deux méthodes généralement utilisées pour mesurer la pression de surface, la barrière mobile étant reliée à un pendule de torsion permettant d'obtenir le couple et donc la force s'exerçant au niveau de la barrière mobile. Cette technique, que l'on nomme balance de Langmuir, fut la première utilisée pour la mesure de la pression de surface [19].

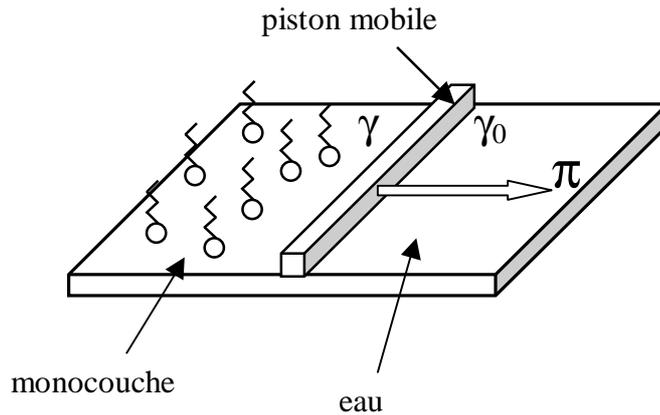


Figure I.8 : Mise en évidence de la notion de pression de surface.

Les difficultés pour obtenir une barrière parfaitement étanche pouvant se déplacer sans frottements font qu'un autre dispositif lui est souvent préféré, la lame de Wilhelmy. C'est cette technique que nous avons utilisée pour mesurer la pression de surface.

Cette lame nous donne en fait accès à la tension de surface  $\gamma$ . Une des extrémités de la lame est plongée dans le liquide, l'autre est reliée à un capteur de force. Il s'exerce sur la lame une force verticale dirigée vers le bas. Cette force, notée  $F$ , est la résultante du poids de la lame, de la poussée d'Archimède et de la force due à la tension superficielle :

$$F = \rho_l e l L g - \rho_e l h g + 2(e + 1) \gamma \cos \theta \quad (\text{I.3})$$

- avec  $\rho_l, \rho_e$  : masses volumiques respectives de la lame et de l'eau  
 $g$  : accélération de la pesanteur  
 $L$  : hauteur de la lame  
 $l$  : largeur de la lame  
 $h$  : hauteur de la partie immergée  
 $e$  : épaisseur de la lame  
 $\theta$  : angle de contact entre la lame et le liquide

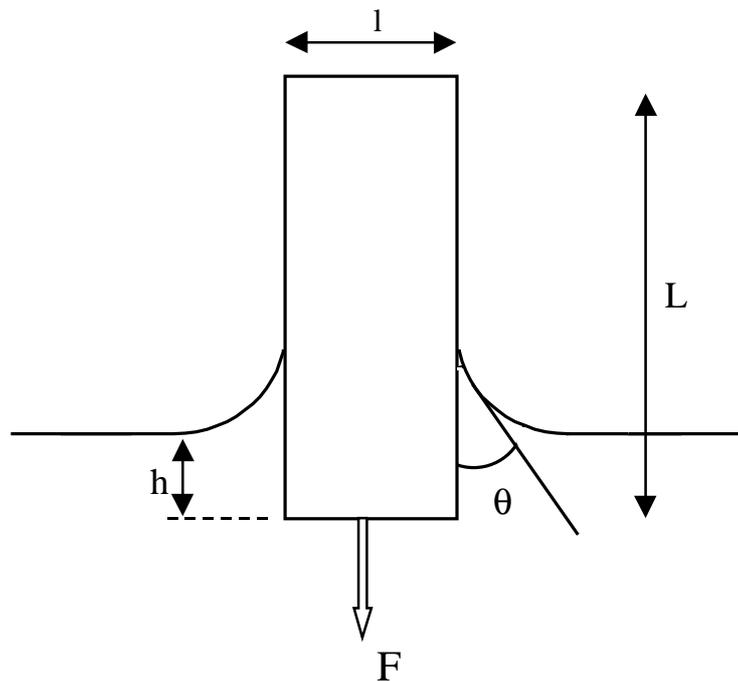


Figure I.9 : Principe de la lame de Wilhelmy, l'extrémité supérieure de la lame est reliée à un capteur de force (non représenté sur le schéma) tandis que l'autre extrémité est plongée dans le liquide.

Pour déterminer la pression de surface, il faut mesurer la force exercée sur la lame pour l'eau pure et pour l'eau recouverte de la monocouche. C'est en fait la différence de force  $\Delta F$  à exercer sur la lame pour que la hauteur immergée  $h$  soit la même dans l'eau pure et dans l'eau recouverte d'un film :

$$\Delta F = 2(e + 1) \times [\gamma_0 \cos \theta_0 - \gamma \cos \theta] \quad (\text{I.4})$$

avec  $\theta_0$  et  $\theta$  les angles de contact respectivement de l'eau pure et de l'eau recouverte de la monocouche sur la lame. La lame utilisée est en papier filtre parfaitement mouillant ce qui rend les angles  $\theta_0$  et  $\theta$  nuls. Nous avons alors :

$$\Delta F = 2(e + 1) \times (\gamma_0 - \gamma) \quad (\text{I.5})$$

En identifiant la pression de surface dans l'expression précédente à l'aide de l'équation (I.2), nous obtenons

$$\pi = \frac{\Delta F}{2(e+1)} \quad (I.6)$$

L'appareil doit être calibré préalablement : le zéro est ajusté avec l'eau pure puis on étalonne l'appareil avec un composé dont on connaît la pression de surface. L'inconvénient majeur de l'utilisation d'une lame en papier filtre réside dans le relargage possible d'impuretés dans la sous-phase. Il est ainsi nécessaire de changer de lame entre chaque série d'expériences sur des molécules différentes. Chaque changement de papier nécessite alors de recalibrer l'appareil. En ce qui concerne les mesures de tension superficielle effectuées par cette méthode, la précision est de l'ordre de 0,1 mN/m.

#### b) Les isothermes

Pour les films de Langmuir, il est possible de tracer (à température constante) l'évolution de la pression de surface  $\pi$  en fonction de l'aire moyenne par molécule  $A$ . Nous obtenons ainsi des isothermes bidimensionnelles  $\pi(A)$  qui se révèlent être l'étape fondamentale à toute étude postérieure du film. Elles peuvent révéler l'existence de plusieurs phases avec naturellement des transitions entre celles-ci qui apparaissent sur les isothermes au travers de paliers et de ruptures de pentes qui correspondent à des discontinuités de l'enthalpie libre du film :

- les transitions de phases du premier ordre : la pression de surface demeure constante au cours de la transition traduisant la coexistence de deux phases. Un plateau permet de mettre en évidence ces transitions sur les isothermes.
- les transitions de phases du 2<sup>e</sup> ordre : elles sont reconnaissables par la présence de ruptures de pentes synonymes d'une brusque variation de la compressibilité du film.

La figure I.10 montre l'allure typique d'une isotherme obtenue pour un acide gras linéaire. Lorsque l'aire par molécule décroît (compression de la monocouche), le film passe successivement par les phases gazeuse, liquide expansé, liquide condensé, puis « solide » avant de s'effondrer.

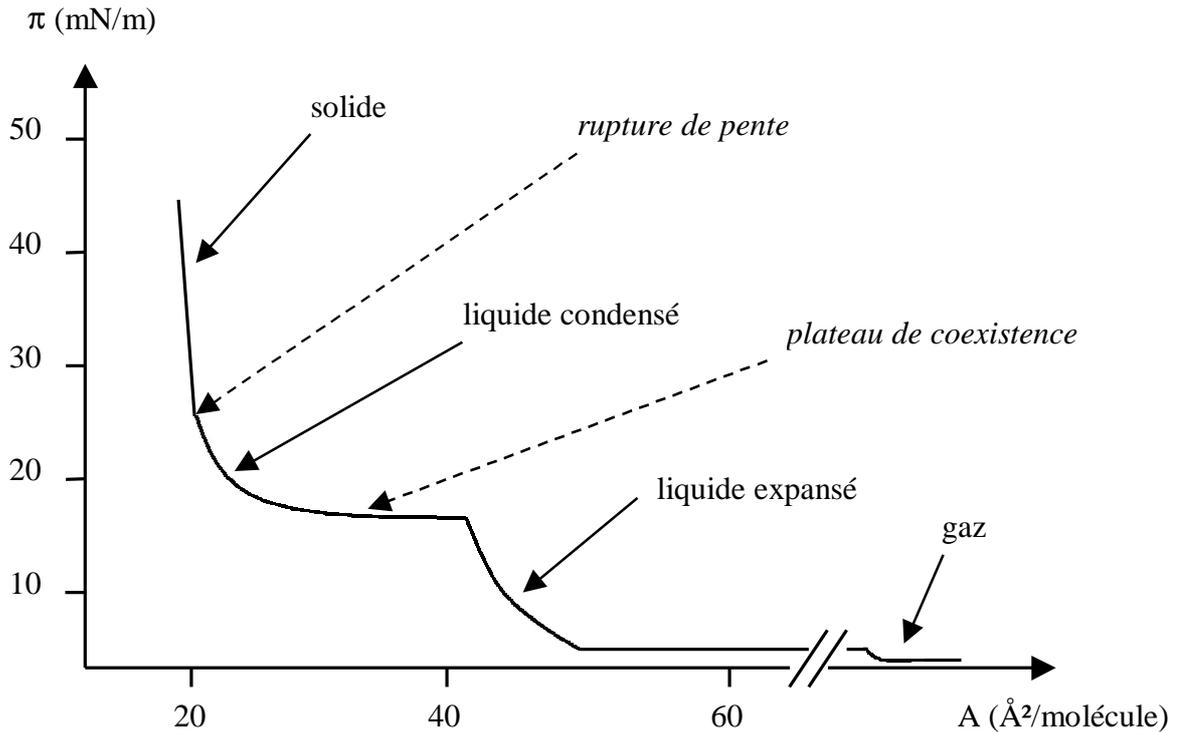


Figure I.10 : Représentation d'une isotherme de compression typique d'un acide gras linéaire. Notons la présence de paliers et de ruptures de pentes qui traduisent l'existence de transitions entre les différentes phases représentées.

Nous allons maintenant nous attacher à la description de ces différentes phases. Précisons toutefois que nous reviendrons par la suite en détail sur la description des phases condensées en analysant le diagramme de phase typique des acides gras qui donne la position des différentes phases en fonction de la pression de surface et de la température. Notons dorénavant que la diversité des phases pour les acides gras est plus importante que dans la description que nous avons présentée sur la figure I.10.

- *La phase gazeuse*

Pour une aire moyenne par molécule supérieure à  $400 \text{ \AA}^2$  par molécule, nous sommes en présence d'une phase gazeuse (analogue au gaz tridimensionnel). Les molécules sont très éloignées les unes des autres, les chaînes sont désordonnées. Il n'y a pas d'interactions entre

les molécules et le film est très compressible. La compressibilité est définie comme  $-1/A$   $(dA/d\pi)_T$  et est directement reliée à l'inverse de la pente de la tangente en chaque point de l'isotherme.

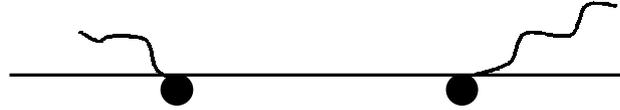


Figure I.11 : Représentation schématique des molécules en phase gazeuse. Les distances entre molécules sont si grandes que l'on peut considérer qu'il n'existe pas d'interactions entre celles-ci.

- *la phase liquide expansé (LE)*

Entre 50 et 400 Å<sup>2</sup> par molécule sur l'isotherme de la figure I.10, nous avons un palier de coexistence entre la phase gazeuse et une phase liquide de très grande compressibilité appelée phase liquide expansée.

C'est véritablement entre 45 et 50 Å<sup>2</sup> par molécule que le film se trouve en phase liquide expansée, notée L<sub>1</sub> sur le diagramme des phases (figure I.25). L'aire moyenne par molécule est importante mais, contrairement à la phase gazeuse, il existe des interactions entre les molécules (analogie avec le gaz de Van der Waals). Les chaînes sont toujours désordonnées.

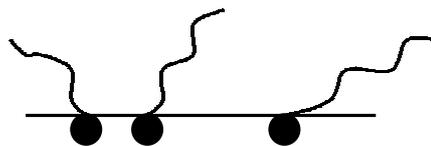


Figure I.12 : Illustration schématique de la conformation des molécules d'acides gras en phase liquide expansée.

La grande compressibilité est attribuée à l'élimination progressive des défauts de conformation des chaînes lorsqu'elles sont comprimées : lorsque les molécules se rapprochent, les chaînes s'étirent dans la direction verticale et adoptent une configuration dite « zig-zag » ou « all-trans ».

- *la phase liquide condensée (LC)*

Entre 25 et 45 Å<sup>2</sup> par molécule, nous arrivons au niveau d'une nouvelle transition de phases que l'on remarque par la présence d'un plateau horizontal. En fait, il y a coexistence entre la phase liquide expansée et une mésophase qui est une phase intermédiaire entre liquide et solide appelée également phase liquide condensée.

Entre 20 et 25 Å<sup>2</sup> par molécule, c'est la phase liquide condensée. Cette phase se révèle peu compressible. Il existe un arrangement compact des têtes polaires avec un ordre positionnel à courte portée des molécules et un ordre orientationnel à quasi-longue portée des directions entre molécules ; quant aux chaînes, elles sont inclinées par rapport à la verticale, dans une direction fixe (par exemple vers un premier ou second voisin).

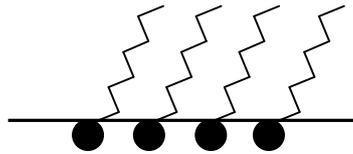


Figure I.13 : Représentation schématique des molécules en phase liquide condensée. Il existe un arrangement compact des têtes polaires tandis que les chaînes sont inclinées dans une direction particulière suivant la mésophase.

Des études menées en diffraction de rayons X ont montré qu'il existe en fait plusieurs phases liquide condensé qui seront décrites en détail par la suite.

- *la phase solide*

Pour des valeurs de A voisines de 20 Å<sup>2</sup> par molécule, le film entre dans une phase solide bidimensionnelle : le film est rigide, les molécules forment un réseau compact caractérisé par un ordre positionnel à quasi-longue portée. Les chaînes présentent très peu de défauts de conformation, elles sont verticales, et l'ordre orientationnel est à longue portée.

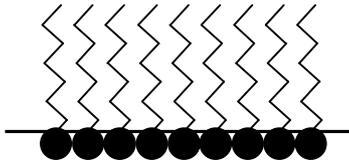


Figure I.14 : Illustration schématique des molécules en phase solide. Les chaînes sont verticales, cette phase est caractérisée par un arrangement compact des molécules.

- *le collapse*

Si nous diminuons encore l'aire disponible pour le film, l'arrangement des molécules étant compact, le phénomène de « collapse » survient. Il s'agit d'un « échappement » des molécules dans la troisième dimension avec par conséquent la formation de multicouches. Le collapse se produit généralement toujours pour la même aire par molécule ce qui se comprend aisément dans le sens où cette aire correspond à la situation où les interactions entre molécules sont très importantes, à tel point qu'il est plus favorable pour les molécules, du point de vue énergétique, de s'arranger en multicouches.

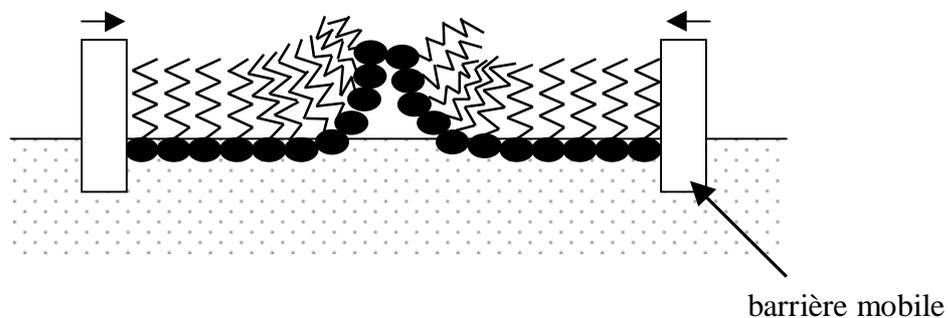


Figure I.15 : Schéma du collapse d'une monocouche lors de la compression du film.

Pour mieux comprendre les contraintes subies par une monocouche à l'interface eau-air, notons qu'une pression de surface de l'ordre de 50 mN/m appliquée sur des molécules d'acide gras d'épaisseur  $e = 25 \text{ \AA}$  correspond à une pression tridimensionnelle d'environ 400 atmosphères<sup>a</sup>.

<sup>a</sup> La pression 3d est définie comme la pression de surface  $\pi$  sur l'épaisseur de la monocouche  $e$ .

#### 4. Les films de Langmuir-Blodgett

Afin d'étudier les propriétés de mouillage d'émulsions bidimensionnelles, il est nécessaire de transférer le film de Langmuir à l'interface liquide-gaz sur un substrat solide. Pour cela, nous utilisons la technique de Langmuir-Blodgett dont nous allons maintenant donner le principe.

Les films de Langmuir-Blodgett sont constitués de couches monomoléculaires empilées les unes sur les autres à la surface d'un substrat solide. L'avantage de cette méthode de déposition est de permettre un contrôle de l'organisation du film à l'échelle moléculaire.

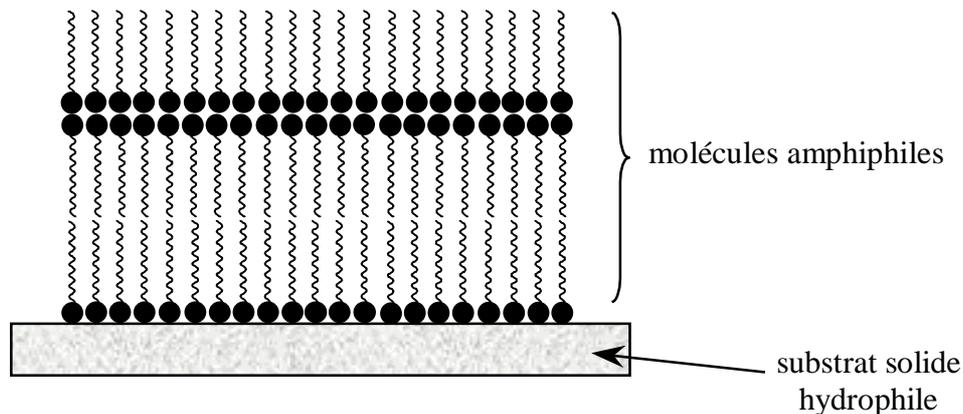


Figure I.16 : Schéma simplifié d'un film de Langmuir-Blodgett.

Les premières études sur la déposition de monocouches d'acides carboxyliques à longues chaînes furent menées par Katharine Blodgett et présentées par Langmuir au début des années 30 [20-21]. La technique utilisée à cette époque pour le transfert des films sur substrat solide n'a que très peu changée ; des améliorations techniques ont bien sûr été apportées au fil des années mais le principe reste quant à lui profondément identique. On utilise une cuve analogue à celle employée pour les films de Langmuir traditionnels à la différence qu'elle possède un mécanisme qui permet de suspendre un substrat solide au-dessus de la cuve (on le nomme généralement le « dipper ») et perpendiculairement à la monocouche.

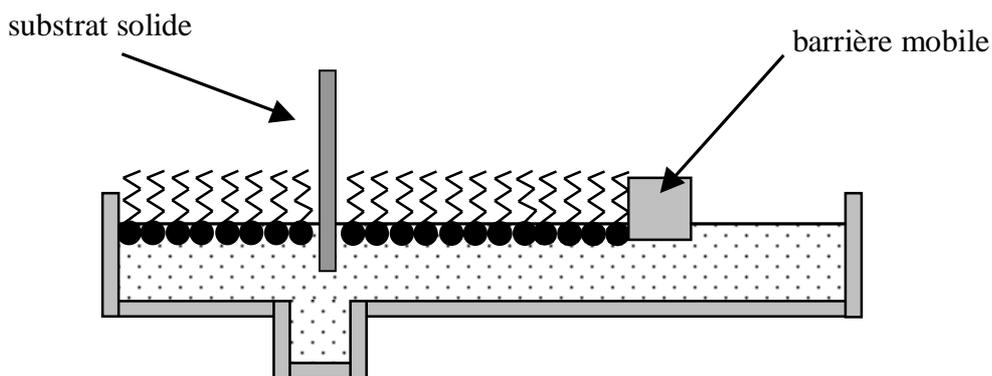


Figure I.17 : Illustration schématique d'une cuve de Langmuir-Blodgett utilisée pour la déposition de molécules sur des substrats solides.

Si le substrat est de nature hydrophile, il sera plongé au préalable dans la sous-phase. Après déposition des molécules amphiphiles sur la surface de l'eau, on comprime le film jusqu'à la pression souhaitée (généralement appelée pression de transfert). Il est alors possible d'actionner le dipper dont le rôle est de déplacer le substrat perpendiculairement à la surface du film afin de recouvrir celui-ci d'une couche monomoléculaire (figure I.18).

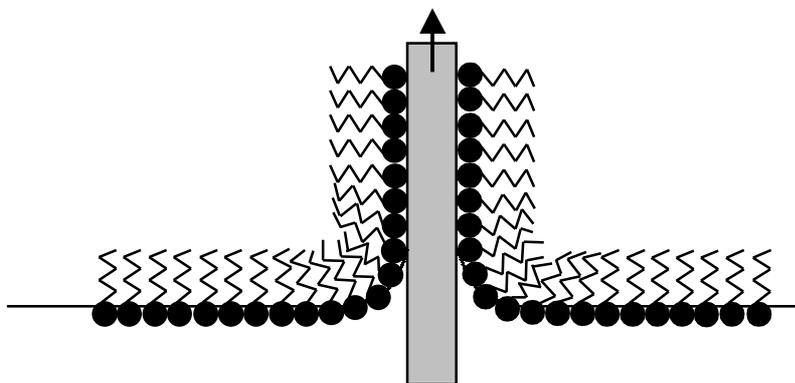


Figure I.18 : Illustration schématique du transfert d'une première couche sur un substrat hydrophile par la technique de Langmuir-Blodgett.

Après cette opération, le substrat se retrouve hors de l'eau. Il est alors possible de le replonger dans la cuve pour obtenir une seconde couche et ainsi de suite suivant le nombre de

couches désiré.

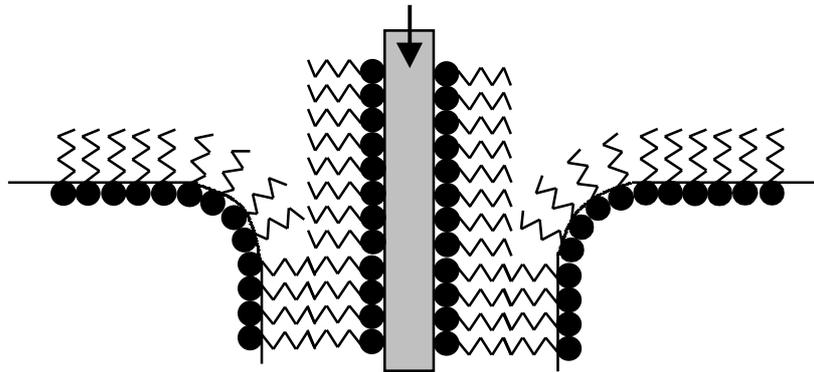


Figure I.19 : Illustration schématique du transfert d'une seconde couche par la technique de Langmuir-Blodgett.

Nous avons représenté dans nos exemples le cas d'un substrat solide hydrophile mais il existe également des substrats hydrophobes, c'est-à-dire que ce ne sont pas les têtes polaires des molécules qui vont « s'associer » au substrat mais la partie hydrophobe. La première couche sera alors transférée en plongeant le substrat dans la cuve et non en le sortant de celle-ci.

Dans l'exemple que nous venons de présenter, le film obtenu est de type Y ce qui correspond à un arrangement tête-tête et chaîne-chaîne des molécules dans le film (figure I.20). C'est la situation que l'on rencontre le plus couramment.

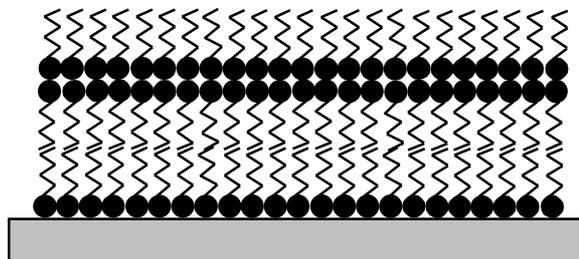


Figure I.20 : Illustration schématique de l'organisation des molécules dans un film de type Y déposé sur un substrat hydrophile.

Deux autres types d'organisations des couches peuvent être rencontrés suivant la nature des molécules (figure I.21). Les films de type X présentent la particularité de n'avoir que des monocouches transférées à la descente du substrat dans la sous-phase. La situation opposée est également possible avec des monocouches transférées à la remontée du substrat uniquement (films de type Z). Notons que cette dernière situation se produit pour des molécules aromatiques avec de courtes chaînes hydrocarbonées qui ne forment pas de véritables monocouches à l'interface eau-air [22]. De tels systèmes sont donc très différents des films d'acides gras que nous avons étudiés.

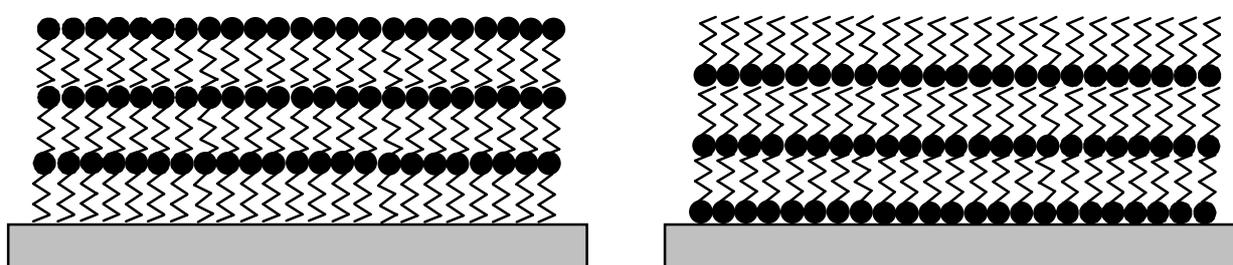


Figure I.21 : Illustration schématique de l'organisation des monocouches transférées sur des substrats de type X (figure de gauche) et de type Z (figure de droite).

Notons que pour les films d'acides gras (ou les sels d'acides correspondants) la situation normale correspond au film de type Y. Dans l'exemple présenté en figure I.20, le film comporte un nombre impair de couches ce qui ne constitue pas un choix arbitraire de notre part ; les films de Langmuir-Blodgett sont en général stables à l'air ambiant s'ils sont terminés par les chaînes aliphatiques des molécules (nous considérons toujours le cas d'un substrat hydrophile, la configuration la plus stable consiste en un nombre pair de couches dans le cas d'un substrat hydrophobe). Précisons que les systèmes présentés sur les figures I.20 et I.21 n'ont pas la prétention de rendre compte de l'organisation réelle des films sur des surfaces solides, les arrangements obtenus lors des transferts ne présentent en général pas une organisation aussi parfaite, des défauts pouvant notamment apparaître. Nous reviendrons sur ce point quand nous présenterons les expériences que nous avons effectuées sur des films transférés, notamment en microscopie à force atomique.

Dans la plupart des cas, le choix des paramètres de transfert exerce une influence sur le type de film. Par exemple, des études menées sur des esters à longue chaîne ont montré que, selon les conditions expérimentales, des films de type X ou Y peuvent être obtenus [22].

La qualité du transfert dépend de différents paramètres tels que la stabilité du film liée à la pression de transfert et la vitesse de déplacement du substrat lors du transfert. L'adjonction d'ions divalents dans la sous phase, sous une concentration adaptée, peut également permettre d'obtenir, dans certaines conditions, des films plus rigides et dont la stabilité est accentuée lors du transfert. Nous reviendrons en détail sur ces notions dans le chapitre 4.

- Inconvénients de la technique de Langmuir-Blodgett

Cette technique s'avère parfaitement adaptée pour élaborer des films constitués de plusieurs couches bien organisées, en particulier avec les acides gras. Cependant, elle présente quelques inconvénients :

- il est difficile de déposer des monocouches qui ne se trouvent pas en phase « condensée », les films devant présenter une rigidité suffisante. En ce qui concerne les acides gras, les films sont généralement transférés dans les phases  $L'_2$ , LS et S, la gamme des pressions de surface employées va de 20 à 40 mN/m et les températures sont comprises entre 15 et 25°C.
- les films très « rigides » subissent des contraintes importantes (notamment de cisaillement) qui peuvent modifier leur structure lors des transferts.

D'autres techniques sont alors exploitables suivant les systèmes que l'on souhaite obtenir, notamment la technique de Langmuir-Schaeffer ou bien les films auto-assemblés, ces derniers donnant des films plus résistants avec une meilleure stabilité thermique. Cependant, ils présentent une organisation moléculaire plus difficilement modulable que les films obtenus par la technique de Langmuir-Blodgett. De plus amples informations sur ces techniques peuvent être notamment consultées dans les ouvrages de M.C. Petty [22], G. Roberts [23] et A. Ulman [24].

## 5. Propriétés de mouillage des surfaces

De façon générique, le mouillage décrit les phénomènes physiques lorsque trois phases, dont au moins une est liquide, sont mises en contact. Lorsque l'on dépose une petite goutte de liquide sur une surface solide, deux comportements peuvent apparaître :

- soit il existe une ligne de contact entre les trois phases, l'interface liquide-gaz fait avec le solide un angle de contact : on parle de mouillage partiel
- soit la goutte s'étale complètement sur le solide et on dit alors qu'il y a mouillage total

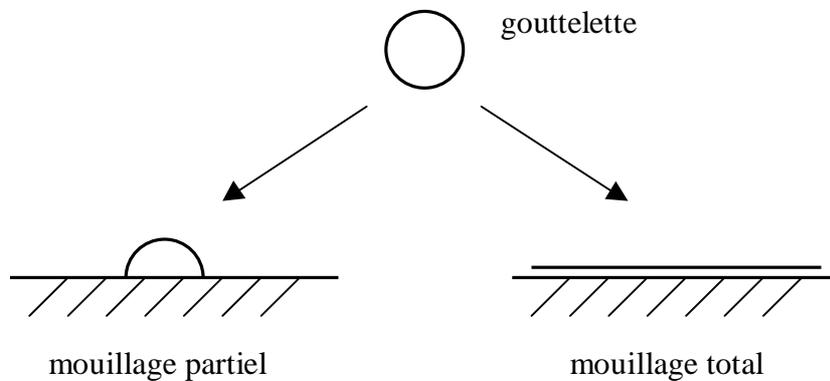


Figure I.22 : Gouttelette de liquide déposée sur une surface solide, illustration du mouillage partiel et total.

Dans le cas du mouillage partiel, nous avons la relation d'Young entre les tensions superficielles :  $\gamma_{SG}$  la tension interfaciale solide-gaz,  $\gamma$  la tension superficielle liquide-gaz et  $\gamma_{SL}$  la tension interfaciale liquide-solide.

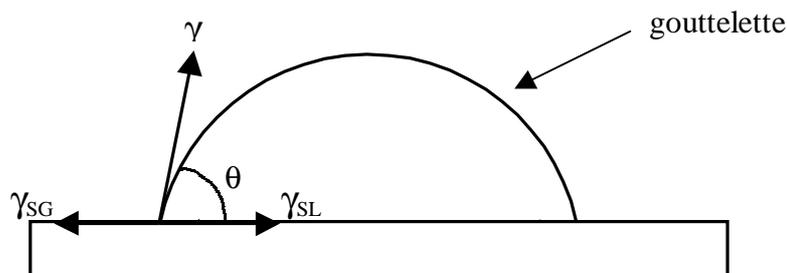


Figure I.23 : Gouttelette déposée sur une surface solide.

A l'équilibre, la somme des forces qui s'exercent au niveau de la ligne triple est nulle. En projetant, sur la surface du solide, les différentes forces en présence (tensions interfaciales) on obtient la relation d'Young :

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma \cos\theta \quad (I.7)$$

où  $\theta$  est l'angle de contact qui dépend de la nature de la surface et du liquide. Nous donnons ci-dessous quelques exemples d'angles de contact relevés pour différents systèmes :

ordre de grandeur [25]:

- H<sub>2</sub>O - téflon :  $\theta = 110^\circ$
- H<sub>2</sub>O - verre propre : mouillage total
- Hg - téflon :  $\theta = 150^\circ$
- Hg - verre :  $\theta = 140^\circ$

Notons que les inhomogénéités et les impuretés entraînent une modification des propriétés de mouillage ; l'angle que fait le liquide avec le substrat varie d'un point à un autre du substrat.

De plus, l'angle de contact peut présenter un phénomène d'hystérésis, suivant la façon de déposer la goutte. On distingue l'angle d'avancée  $\theta_a$  quand la gouttelette est déposée en faisant avancer le front de liquide (en poussant sur la seringue) et l'angle de reculée  $\theta_r$  dans le cas où le liquide est déposé en faisant reculer le front (en tirant sur le piston de la seringue). Cet effet d'hystérésis est dû en particulier à la présence de rugosités de surface et d'impuretés. La différence entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée est de l'ordre de  $10^\circ$  au maximum. Pour une goutte déposée sans précaution, on mesure un angle de contact compris entre l'angle d'avancée et l'angle de reculée.

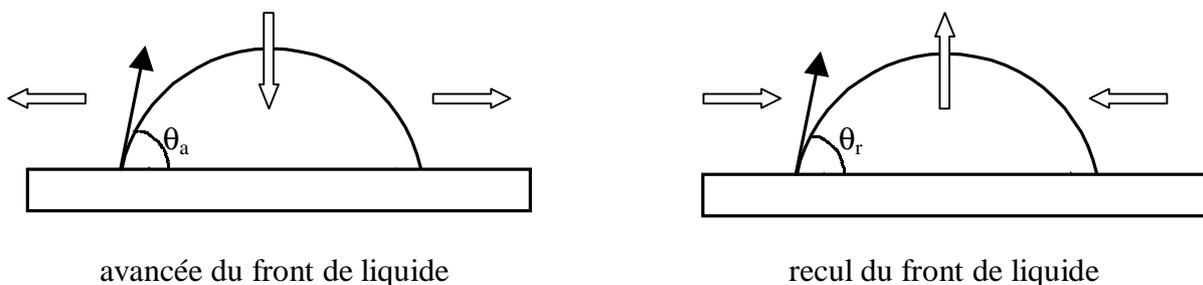


Figure I.24 : Hystérésis de l'angle de contact.

Pour prédire le comportement d'un liquide au contact d'un solide, il faut comparer l'énergie du solide sec et celle du solide totalement mouillé par le liquide. On définit le paramètre d'étalement, noté  $S$ , qui représente la différence d'énergie entre solide sec et solide mouillé :

$$S = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma) \quad (I.8)$$

Si  $S$  est positif, l'étalement du liquide sur le solide est spontané, le liquide forme un film : il y a mouillage total. Au contraire, si  $S$  est négatif, le solide préfère rester sec et le liquide, mis en contact avec le solide, se met sous forme de goutte : il y a mouillage partiel.

Ce paramètre permet de distinguer les solides de haute énergie des solides de basse énergie.

- pour les solides de haute énergie, on a  $\gamma_{SG} \gg \gamma$  ce qui entraîne  $S > 0$  et donc le mouillage est total. On peut noter que l'énergie de surface est directement corrélée à l'intensité des interactions dans le milieu considéré, dont l'ordre de grandeur est donné par la température d'ébullition.
- pour les solides de basse énergie, on regarde la variation de l'angle de contact  $\theta$  pour une série de liquides comparables (par exemple les alcanes) ; la courbe coupe  $\theta = 0$  pour une valeur de l'énergie de surface  $\gamma_C$  : cette valeur dépend peu du liquide utilisé et est caractéristique du solide considéré. Par suite, pour  $\gamma < \gamma_C$  il y a mouillage total et pour  $\gamma > \gamma_C$  il y a mouillage partiel.

A titre d'exemple, les valeurs de  $\gamma_C$  pour des surfaces hydrocarbonées et fluorocarbonées sont [25] :

Surface fluorocarbonée	$CF_3-$ et $CF_2-$ :	$\gamma_C = 17 \text{ mN/m}$
Surface hydrocarbonée	$CH_3-$ et $CH_2-$ :	$\gamma_C = 30 \text{ mN/m}$

## B. Diagramme de phases des acides gras et description des phases

### 1. Diagramme de phases

Comme nous venons de le voir, les isothermes permettent d'observer la présence de différentes phases au sein d'un même film [26-28]. L'utilisation des microscopies de fluorescence et à l'angle de Brewster permet de visualiser directement les différentes coexistences de phases mais ces techniques ne permettent pas de déterminer l'arrangement des molécules à l'intérieur de celles-ci. C'est avec l'utilisation des méthodes de diffraction X en incidence rasante sur les monocouches dans les années 80 que les structures à l'échelle moléculaire des différentes phases ont pu être déterminées avec précision [29-31]. Le diagramme de phases des acides gras, c'est-à-dire un diagramme donnant la position des différentes phases en fonction de la pression de surface  $\pi$  et de la température  $T$ , a ainsi pu être établi (figure I.25).

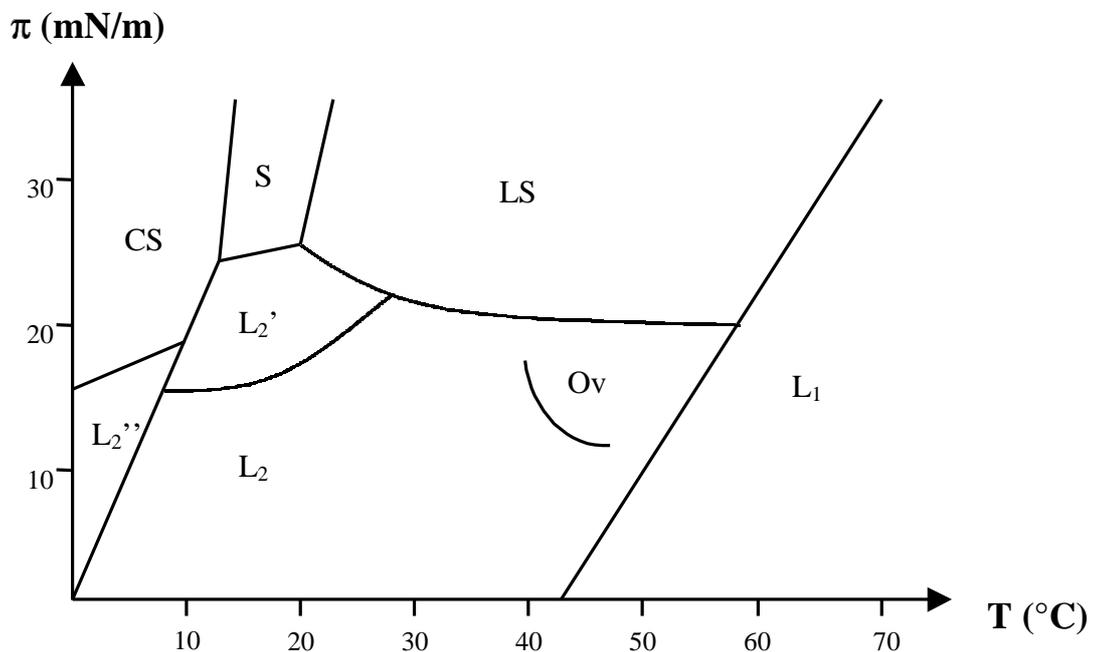


Figure I.25 : Diagramme de phase généralisé pour les acides gras. L'échelle de température est donnée pour l'acide béhénique, le pH de l'eau est 2 [32-33].

Ce diagramme s'avère quasiment universel pour l'ensemble des acides gras, l'échelle de température devant juste être translatée vers la droite de 5 à 10°C par atome de carbone en moins dans la chaîne aliphatique de l'acide [28].

En étudiant le diagramme de phases présenté en figure I.25, nous pouvons d'emblée remarquer la grande diversité de phases qu'il contient. Outre les phases analogues à celles rencontrées en dimension 3 (gaz, liquide et solide), le diagramme montre la présence de phases intermédiaires entre le liquide et le solide que l'on appelle mésophases et que l'on va détailler dans la suite (à noter que la phase gazeuse n'est pas représentée sur le diagramme car on la retrouve pour de faibles pressions de surface, inférieures à 1mN/m, et pour des températures élevées).

## 2. Description des phases

Il peut sembler étonnant à première vue qu'une si grande richesse existe pour des systèmes bidimensionnels dont la particularité réside dans l'extrême simplicité des molécules (nous ne considérons ici que les acides gras). Cette diversité est liée aux interactions entre les molécules au sein d'un film de Langmuir : il existe des forces d'attraction de type Van der Waals à longue portée entre les chaînes hydrocarbonées ainsi que des forces de répulsion à courte portée, ces deux forces étant proportionnelles à la longueur de la chaîne considérée. Cette compétition induit une distance moyenne d'équilibre entre les molécules. Lorsque nous faisons varier l'aire disponible pour chaque molécule en comprimant le film, la distance entre les chaînes s'en trouve modifiée. La nature particulière des molécules amphiphiles d'acides gras, i.e. la présence d'une chaîne aliphatique qui peut prendre différentes conformations et d'une tête polaire laisse apparaître un grand nombre de degrés de liberté conduisant à une grande variété d'arrangements possibles des molécules. On dénombre pas moins de cinq degrés de liberté pour ce type de molécule : la translation de la tête polaire suivant deux axes du plan de l'interface tandis que la position des chaînes aliphatiques est définie par trois degrés de liberté de rotation (rotation autour de leur axe, inclinaison par rapport à la verticale définie par les angles de tilt  $\theta$  et azimutal  $\psi$  définis sur la figure I.30). Les molécules ont ainsi la possibilité de préserver la distance moyenne d'équilibre en modifiant leur conformation ce qui explique la multiplicité des phases.

Dans les paragraphes qui suivent, nous allons nous intéresser plus particulièrement aux mésophases que l'on rencontre sur le diagramme de phases présenté sur la figure I.25.

### 3. Les mésophases des acides gras

#### a) Organisation des molécules dans les mésophases

Une mésophase est une phase intermédiaire entre liquide et solide. Elle se caractérise par un ordre positionnel à courte portée des molécules et un ordre orientationnel des directions entre molécules à quasi-longue portée. Avant d'analyser en détail les différentes mésophases présentes dans les films d'acides gras, penchons-nous sur les paramètres liés aux molécules amphiphiles qui permettent de les différencier :

##### i. Nature du réseau bidimensionnel

Il existe 3 types différents de réseaux pour l'arrangement des têtes polaires à l'intérieur de la monocouche, que nous avons classés en allant du réseau de plus grande symétrie vers celui de plus faible symétrie :

- *Réseau hexagonal*

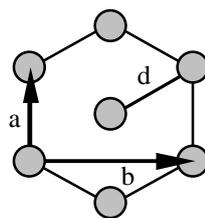


Figure I.26 : Représentation d'un réseau hexagonal.

Dans cette configuration, chaque molécule est entourée de 6 molécules situées à une distance  $d$ . On peut choisir de décrire ce réseau en utilisant une maille rectangulaire de paramètres  $a$  et  $b$ . Dans ce cas,  $a = d$  et  $b = d\sqrt{3}$ .

- **Réseau rectangulaire centré**

Cette structure se caractérise par une distorsion du réseau hexagonal dans l'une des deux directions des vecteurs de la maille rectangulaire,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  (pour cette raison, on la nomme aussi généralement maille hexagonale distordue).



Figure I.27 : Représentation des deux types de réseaux rectangulaires centrés suivant la distorsion.

Dans le cas d'une distorsion dans la direction de  $\vec{a}$ , chaque molécule possède quatre premiers voisins distants de  $d$ , alors que pour une distorsion du réseau dans la direction de  $\vec{b}$ , chacune des molécules possède deux premiers voisins.

- **Réseau oblique**

Dans le cas où les têtes polaires s'arrangent selon un réseau oblique, l'angle  $\phi$  entre les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  est différent de  $\pi/2$ .

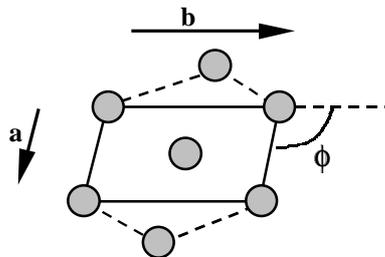


Figure I.28 : Représentation schématique d'un réseau de type oblique.

ii. Inclinaison de l'axe de la molécule par rapport à la normale à la surface

Les différentes mésophases peuvent se classer en deux catégories :

- Les molécules dont l'axe passant par la chaîne aliphatique est vertical
- les molécules dont l'axe est incliné par rapport à la normale à la surface (on parle alors de tilt de la molécule)

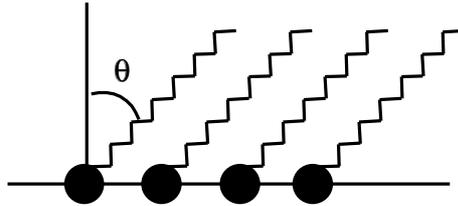


Figure I.29 : Illustration du tilt des molécules d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale à la surface.

iii. Direction d'inclinaison des molécules

Lorsque les molécules possèdent un angle de tilt, elles sont inclinées dans une direction fixe par rapport au réseau formé par les têtes polaires. On repère l'inclinaison de ces molécules par rapport au réseau par un angle azimutal  $\psi$ .

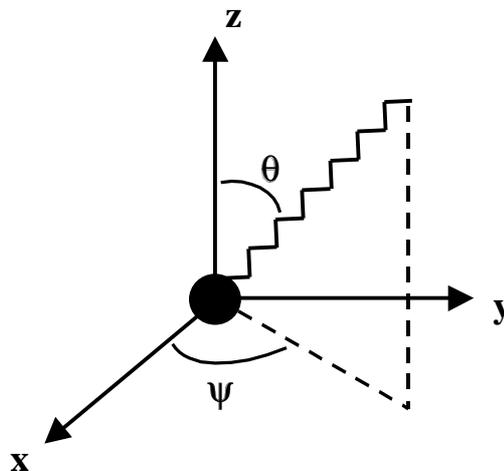


Figure I.30 : Illustration schématique de l'angle de tilt  $\theta$  de la molécule et de l'angle azimutal  $\psi$ .

Trois cas peuvent se présenter pour l'inclinaison des molécules :

- inclinaison vers un premier plus proche voisin : les molécules sont tiltées vers un 1<sup>er</sup> voisin suivant l'un des deux axes principaux du réseau. On parle généralement de tilt NN (pour nearest neighbour).
- inclinaison vers un second plus proche voisin : les molécules sont cette fois tiltées vers un 2<sup>e</sup> plus proche voisin toujours selon l'un des deux axes principaux de la cellule. Le tilt est appelé tilt NNN (pour next nearest neighbour).
- inclinaison dans une direction intermédiaire : les molécules sont tiltées dans une direction qui ne correspond à aucun des deux cas précédents.

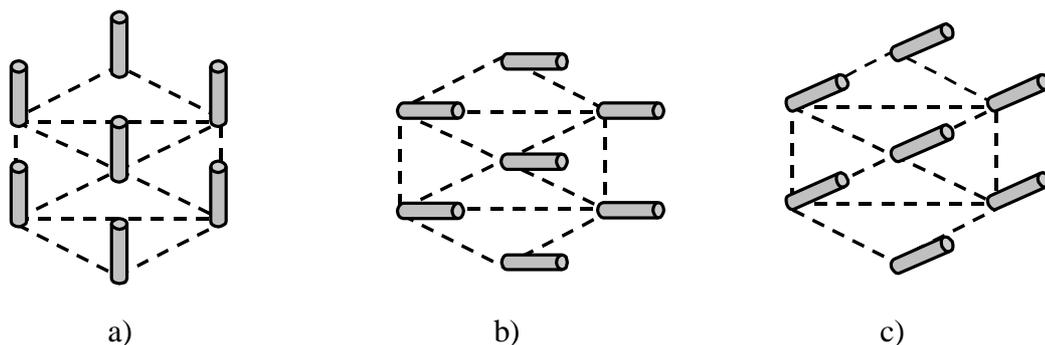


Figure I.31 : Illustration schématique des trois orientations possibles des molécules par rapport au réseau moléculaire :

- a) inclinaison vers un premier voisin (NN)
- b) inclinaison vers un second voisin (NNN)
- c) inclinaison dans une direction intermédiaire

#### iv. Rotation des molécules autour de leur axe

Suivant la température du système, les chaînes aliphatiques des molécules peuvent se trouver dans deux conformations différentes :

- les chaînes des molécules sont en libre rotation autour de leur axe (hautes températures). On les représente par des cercles.

- les plans de carbone des chaînes aliphatiques sont figés ou partiellement figés dans des directions favorables du point de vue énergétique ; les molécules ont donc perdu leur liberté de rotation autour de leur axe. Elles s'organisent alors selon une structure en chevrons et sont représentées par des ellipses indiquant l'orientation des plans de carbone.

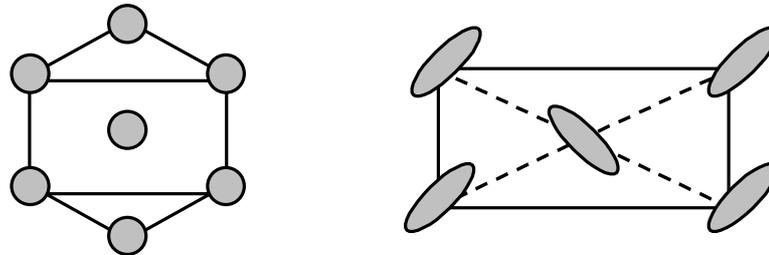


Figure I.32 : Conformations où les molécules sont en libre rotation (à gauche) et où les plans de carbone des chaînes sont figés (à droite).

Pour les molécules dont les chaînes ont perdu leur liberté de rotation autour de leur axe, des calculs énergétiques effectués par Kaganer [34] ont montré qu'il existait deux configurations possibles :

- Structure « herringbone » (HB) : Le terme « herringbone », qui se traduit par arrêtes de poisson, correspond à une structure en chevrons dans laquelle les plans de carbone font un angle de  $45^\circ$  avec le vecteur  $\vec{b}$  de la maille rectangulaire. Cette structure est similaire à celle existant dans les cristaux 3d d'alcane.

- Structure « pseudo-herringbone » (PHB) : Cette fois l'angle entre les plans de carbone des molécules et la base du réseau vaut  $20^\circ$ . Cette structure est spécifique aux films 2d.

Ces deux structures se traduisent par des valeurs particulières des vecteurs de base de la cellule transverse (maille dans le plan perpendiculaire aux chaînes) :

Structure HB :	$a_T = 5,0 \text{ \AA}$ et $b_T = 7,5 \text{ \AA}$	$A_T = 18,7 \text{ \AA}^2$
Structure PHB :	$a_T = 4,4 \text{ \AA}$ et $b_T = 8,7 \text{ \AA}$	$A_T = 19,1 \text{ \AA}^2$

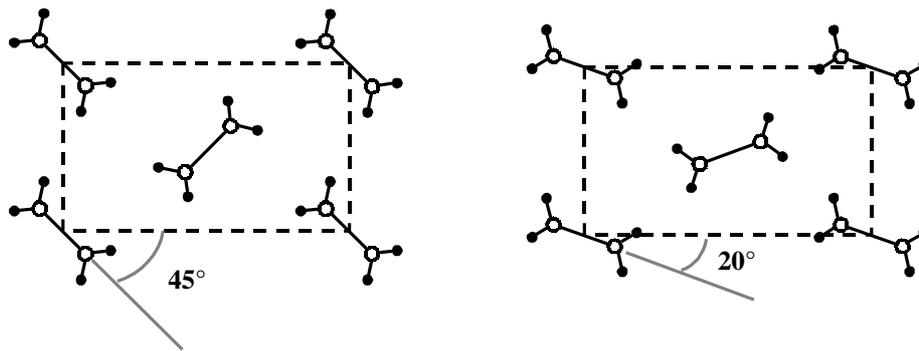


Figure I.33 : Organisation des molécules dans les structures de type herringbone (à gauche) et pseudo-herringbone (à droite).

Nous verrons lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante que le fait que la chaîne d'une molécule possède ou non une liberté de rotation se traduit par la nécessité de bien choisir la cellule de base. Pour les molécules en libre rotation, il est possible de prendre une cellule de base à une seule molécule, chaque molécule étant identique à ses voisines par simple translation (maille rectangulaire non primitive). Pour les structures HB et PHB, la maille rectangulaire est primitive. Il est par conséquent nécessaire de choisir une cellule à deux molécules, ces deux molécules possédant des plans d'atomes de carbone orientés de façon différente.

#### v. Ordres positionnel et orientationnel

Suivant les portées de l'ordre positionnel des molécules et de l'ordre orientationnel des chaînes, il est possible de classer les différentes phases rencontrées dans les films bidimensionnels en deux catégories en partant des températures les plus élevées vers les plus basses :

- *mésophases* : on les distingue des autres par une singularité qui leur est propre, elles sont cristallisées suivant l'un des deux axes du réseau. Si les molécules sont tiltées, alors la direction de cristallisation est perpendiculaire à la direction du tilt. Suivant l'axe de cristallisation, l'ordre positionnel est à longue portée ; contrairement aux phases hexatiques, les chaînes des molécules n'ont plus qu'une liberté de rotation partielle autour

de leur axe. En conséquence, la maille dans le plan perpendiculaire aux chaînes est hexagonale distordue.

Lorsque les molécules ont liberté de rotation autour de leur axe, on parle alors de phase hexatique. Ces phases tirent leur nom du fait que la cellule transverse est hexagonale. Elles sont caractérisées par un ordre à courte portée de la position des molécules, c'est-à-dire que les corrélations décroissent de façon exponentielle. L'ordre est à quasi-longue portée en ce qui concerne les directions entre molécules, ce qui correspond à une décroissance en loi de puissance. L'ordre est à longue portée en ce qui concerne les directions des axes des chaînes.

- *phases cristallines* : ces phases sont cristallisées suivant les deux directions principales du réseau ce qui se traduit par un ordre positionnel à longue portée. Il n'y a plus de liberté de rotation des chaînes des molécules autour de leur axe.

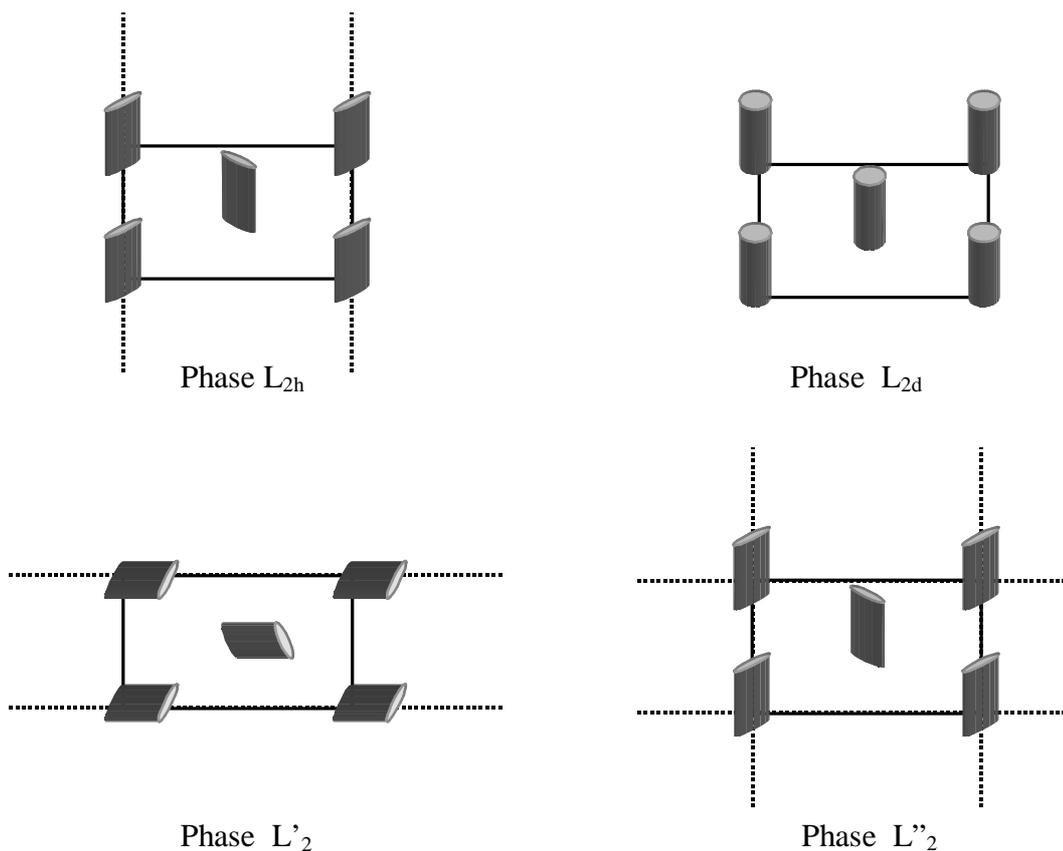
#### b) Les phases condensées des acides gras

Nous allons, dans cette partie, détailler les caractéristiques des différentes phases condensées rencontrées dans le diagramme de phases général des acides gras présenté à la figure I.25, propriétés que nous retrouverons lors de la caractérisation de nos films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett.

- Les phases inclinées  $L_2$ ,  $L'_2$  et  $L''_2$

Ces trois phases sont caractérisées par des molécules dont les chaînes sont tiltées par rapport à la normale à la surface de l'eau et dont le réseau est rectangulaire centré. C'est l'angle azimutal correspondant à la projection de la direction d'inclinaison par rapport au réseau qui diffère d'une phase à une autre. Dans la phase  $L'_2$ , les molécules sont tiltées vers un second voisin alors que dans les phases  $L_2$  et  $L''_2$ , elles sont inclinées vers un premier voisin.

Des études récentes de diffraction X sous incidence rasante sont en faveur d'une subdivision de la phase  $L_2$  [35]. La séparation entre ces deux phases, qui apparaîtrait comme une ligne quasiment verticale dans le diagramme des phases présenté en figure I.25, fut prédite de façon théorique [36] avant d'être observée expérimentalement. Ces deux phases conservent les mêmes caractéristiques que la phase  $L_2$  : les molécules sont tiltées vers un premier voisin tandis que le réseau est de type rectangulaire centré. L'unique différence provient de la liberté de rotation des chaînes aliphatiques autour de leur axe. A basse température, la phase  $L_{2h}$  présenterait des molécules dont les chaînes sont figées, i.e. la présence d'une structure de type herringbone (d'où l'indice h dans la dénomination de cette phase). Cette phase serait cristallisée selon une seule direction perpendiculaire au tilt des molécule et par conséquent suivant le vecteur  $\vec{b}$ . Par contre, la phase  $L_{2d}$  rencontrée à haute température serait hexatique, les chaînes des molécules auraient liberté de rotation autour de leur axe.



**Figure I.34** : Représentation des phases  $L_{2h}$ ,  $L_{2d}$ ,  $L'_2$  et  $L''_2$ . Les lignes en pointillés indiquent les plans de cristallisation des molécules.

En phase  $L'_2$ , la liberté de rotation des molécules autour de leur axe n'est que partielle, l'organisation des plans de carbone est HB. Les molécules sont cristallisées dans la direction du tilt, suivant le vecteur  $\vec{b}$ , la direction perpendiculaire est alors une direction de cristallisation. La phase  $L''_2$  est cristallisée selon deux directions, les molécules ont perdu leur liberté de rotation autour de leur axe. Les plans de carbone sont figés dans une structure HB.

- La phase Ov

La phase Overbeck (Ov) est une mésophase découverte récemment car elle n'est pas décelable sur les isothermes de compression. La transition entre la phase  $L_2$  et cette nouvelle phase, qui apparaît pour des températures élevées sur le diagramme de phase de la figure I.25, a été mise en évidence par une modification de la texture de la monocouche en microscopie à l'angle de Brewster [33]. Cette transition a ensuite été confirmée en microscopie de fluorescence polarisée [37]. Tout comme pour la phase  $L'_2$ , le réseau est rectangulaire centré et les molécules sont tiltées vers un second voisin. Des études par diffraction de rayons X ont permis de montrer que la structure est hexagonale dans le plan perpendiculaire aux chaînes [38]. Les molécules semblent avoir liberté de rotation autour de leur axe.

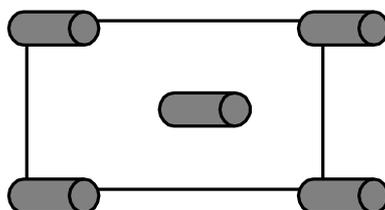


Figure I.35 : Représentation schématique de la phase Overbeck.

- Les mésophases non tiltées LS et S

Les molécules ont des chaînes normales à la surface, l'angle de tilt est donc nul. La phase LS possède un réseau hexagonal (c'est d'ailleurs la seule) et les chaînes ont liberté de rotation autour de leur axe. Dans la phase S, les molécules ont partiellement perdu leur liberté de rotation et il n'existe qu'une seule direction de cristallisation suivant le vecteur  $\vec{a}$  du

réseau rectangulaire. Les molécules s'arrangent dans une structure en chevrons, l'organisation des plans de carbone est herringbone.

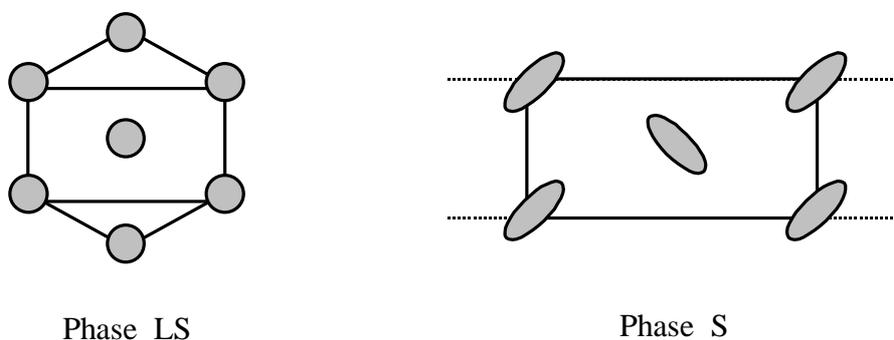


Figure I.36 : Représentation des phases LS et S. Les lignes en pointillés pour la phase S indiquent les plans dans lesquels les molécules sont cristallisées.

#### 4. La phase cristalline CS et les nouvelles phases

##### a) La phase cristalline CS

Les chaînes des molécules sont verticales, elles ne possèdent pas de liberté de rotation ce qui implique l'arrangement en chevrons des plans de carbone des molécules sur un réseau de type rectangulaire centré (organisation HB). Il existe un ordre positionnel à quasi-longue portée, la phase possédant les caractéristiques d'un cristal bidimensionnel (cristallisation dans les deux directions principales du réseau).

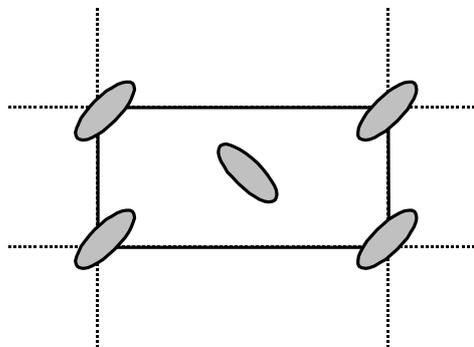


Figure I.37 : Représentation de la phase CS. Les deux directions de cristallisation sont indiquées par les lignes en pointillés.

## b) Les “nouvelles” phases

Une subdivision de la phase LS en deux régions rotateur I et rotateur II (aussi nommées quelquefois  $LS_I$  et  $LS_{II}$ ) fut décrite à plusieurs reprises au travers d'expériences de diffraction X [39]. Le profil de diffraction observé en phase  $LS_I$  démontrerait l'existence d'un pic asymétrique constitué en réalité de deux pics très proches indiquant une liberté de rotation partielle des chaînes.

Des études récentes ont montré qu'une phase caractérisée par des molécules inclinées dans une direction intermédiaire entre  $1^{er}$  et  $2^d$  voisin pourrait exister. Cette phase, dénommée phase I, a été observée par diffraction X dans les monocouches d'acide arachidique et d'acide hénéicosanoïque [35,40] ainsi que par microscopie à l'angle de Brewster pour ces dernières [41]. Par contre, cette phase n'a pu être observée de façon précise pour l'acide béhénique. Des expériences de diffusion diffuse menées par C. Fradin & al semblent indiquer la présence d'un pic de diffusion peu avant la transition  $L_2-L'_2$  [42]. Elle a également observé un élargissement du pic (11) dans la direction de  $Q_z$  en diffraction X ce qui pourrait suggérer la levée de dégénérescence des pics (11) et  $(1\bar{1})$ . Elle note également un élargissement du pic (02) qui possédait une largeur limitée par la résolution dans la phase  $L_2$ . Cela indique donc une modification de la direction de cristallisation et par conséquent de la direction d'inclinaison des molécules.

D'autres phases, dont l'existence est plus controversée, ont été évoquées par différents auteurs. Parmi celles-ci nous pouvons indiquer la subdivision possible de la phase  $L'_2$ . Elle a été proposée par Bibo & al [32] d'après une étude des isothermes de compression. Nous aurions ainsi les phases  $L^*_2$  et  $S'$  pour lesquelles aucune différence de structure n'a cependant été mise en évidence jusqu'à maintenant en diffraction X.

Notons qu'une revue récente de Kaganer & al regroupe les résultats concernant la structure des phases dans les films de Langmuir [43].

## 5. Tableau récapitulatif des caractéristiques des phases dans les acides gras

Le tableau présenté ci-dessous rassemble les caractéristiques des différentes phases rencontrées dans le diagramme de phases générique des acides gras :

dénomination	état	chaîne	tilt	Ordre pos.	Ordre Orient.	réseau
G	gaz	~		CP		
L <sub>1</sub>	liquide	~		CP		
L <sub>2d</sub>	hexatique	/	NN	CP	QLP	
L <sub>2h</sub>	mésophase	/	NN	CP	QLP	PHB
L' <sub>2</sub>	mésophase	/	NNN	CP	QLP	HB
L'' <sub>2</sub>	cristal	/	NN	CP	QLP	HB
Ov	hexatique	/	NNN	CP	QLP	
LS	hexatique			CP	QLP	
S	mésophase			CP	QLP	HB
CS	cristal			QLP	QLP	HB

Figure I.38 : Description des différentes phases des acides gras. Pour les ordres positionnels et orientationnels, CP et QLP indiquent respectivement un ordre à courte portée et à quasi longue portée. HB et PHB indiquent une organisation des plans de carbone des molécules de type herringbone ou pseudo-herringbone.

## **CHAPITRE II**

### **Méthodes expérimentales.**



## A. Elaboration des films de Langmuir et de Langmuir-Blodgett

### 1. Préparation des films de Langmuir

#### a) La cuve de Langmuir

Afin d'étudier les systèmes bidimensionnels, nous utilisons une cuve en Téflon blanc dont les dimensions sont les suivantes : 25 cm de longueur, par 7 cm de largeur, par 0,6 cm de profondeur (NFT Communication). Le Téflon possède la particularité d'être un matériau de nature hydrophobe et chimiquement inerte qui peut se nettoyer aisément (il résiste bien aux différents solvants utilisés lors du nettoyage). Sur la cuve sont disposées deux barrières du même matériau qui permettent une compression symétrique du film, à vitesse variable, grâce à un mécanisme motorisé piloté par l'intermédiaire d'un logiciel (LM Driver). Ce logiciel permet également de contrôler les différents paramètres qui entrent en jeu lors de l'étude d'un film et d'obtenir les tracés d'isothermes. Un capteur de force, basé sur le principe de la lame de Wilhelmy, permet de connaître à tout moment la pression de surface. Une circulation d'eau sous la cuve permet d'ajuster la température de la sous-phase à l'aide d'un bain thermostaté.

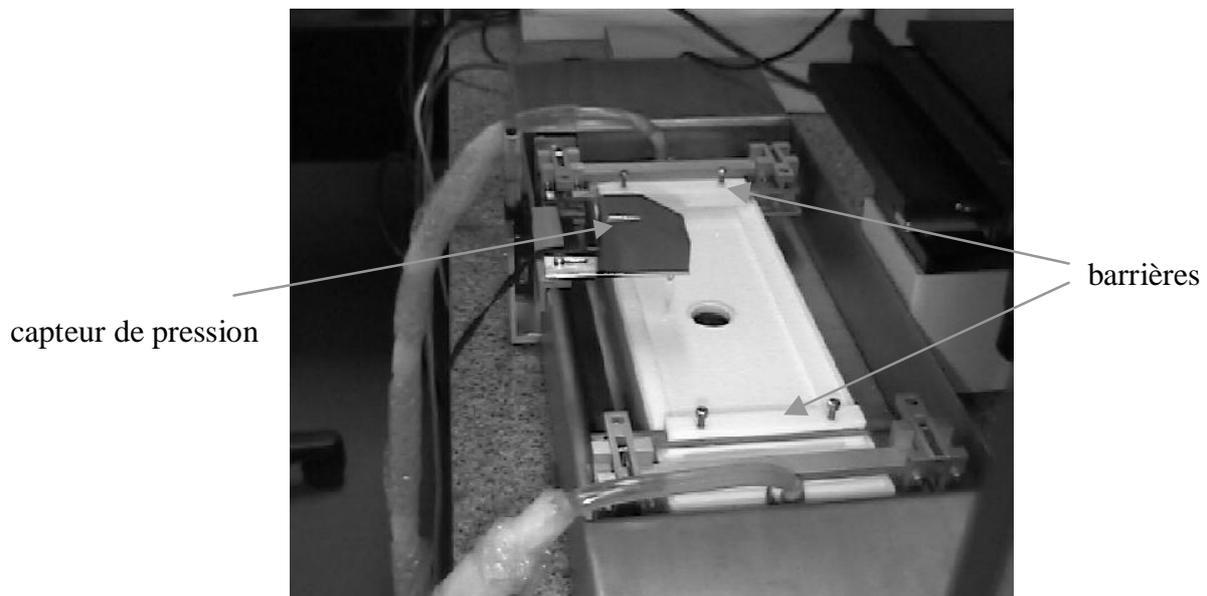


Figure II.1 : Photographie de la cuve de Langmuir.

Durant toutes les expériences, une propreté irréprochable est nécessaire. Etant donné la dimension des monocouches que nous étudions, il est impératif de prendre toutes les précautions possibles afin d'éviter la contamination des films. Avant chaque série d'expériences, la cuve est frottée au dichlorométhane puis rincée à l'eau pure avant d'être frottée à l'éthanol dans le but de faire disparaître les molécules qui pourraient subsister des expériences antérieures (les deux solvants sont des produits de chez Merck). La cuve est ensuite rincée à l'eau pure en prenant soin de toujours aspirer la surface du liquide à l'aide d'une micropipette pour enlever les impuretés amphiphiles qui s'adsorbent à la surface. Une compression « à vide » est réalisée avant de déposer chaque monocouche, la pression de surface devant demeurer voisine de zéro en l'absence d'impuretés.

Une attention particulière est également portée à l'eau que l'on utilise. Celle-ci est purifiée grâce à un dispositif Millipore MilliRo-MilliQ ce qui permet d'obtenir de l'eau pure débarrassée des ions et des substances organiques (résistivité de 18 M $\Omega$ /cm à 25°C).

#### b) Elaboration des monocouches

Avant de pouvoir élaborer un film de Langmuir à partir de molécules amphiphiles, nous devons préalablement réaliser une solution où les molécules sont dissoutes dans un solvant volatile, le chloroforme dans le cas présent (Merck). Dans une fiole contenant un volume connu de chloroforme, nous ajoutons quelques milligrammes de la molécule, la masse étant déterminée de façon à obtenir une solution dont la concentration sera de l'ordre du milligramme par millilitre. Connaissant la masse molaire du composé chimique, nous déterminons aisément la concentration en mol/l.

La concentration de la solution est en fait choisie de telle manière qu'un volume compris entre quelques microlitres et quelques dizaines de microlitres permette d'obtenir un film peu dense (aire moyenne par molécule comprise entre 100 et 200 Å<sup>2</sup>, suivant la taille de la molécule).

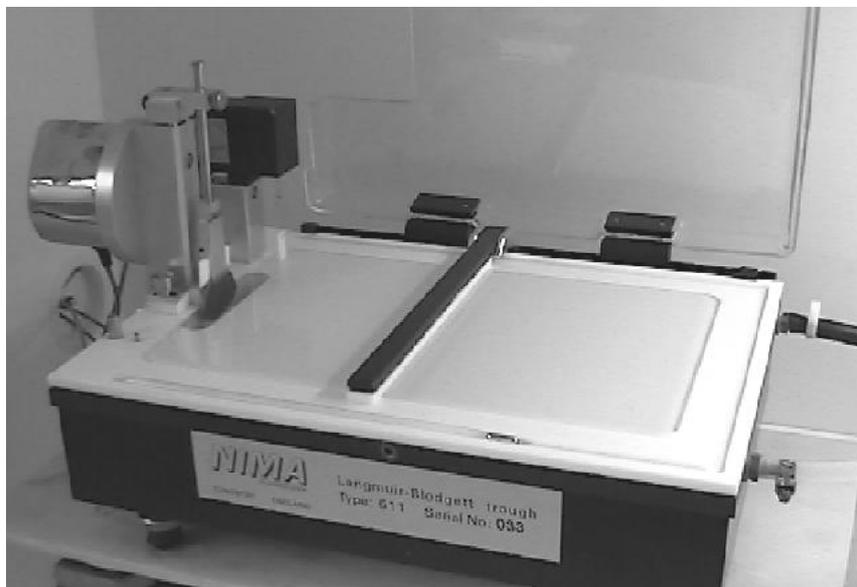
Lors de la compression des monocouches, les vitesses des barrières sont comprises dans une gamme allant de 20 à 40 cm<sup>2</sup>/min.

## 2. Les films de Langmuir-Blodgett

### a) Les cuves de Langmuir-Blodgett

Les cuves utilisées pour le transfert des films de Langmuir sur substrat solide sont analogues à celles employées pour étudier les films de Langmuir à la différence qu'elles possèdent un mécanisme, le dipper, qui permet de suspendre les substrats au-dessus de la monocouche.

La première des deux cuves que nous avons utilisée est un produit de *Nima Technology*, le modèle 611D, dont les dimensions sont de 20 cm sur 30 cm ce qui donne une aire de 600 cm<sup>2</sup>. Elle se distingue par la présence d'une unique barrière de compression et d'une « fosse » d'une longueur de 10 cm sur 2 cm de largeur avec une profondeur de plusieurs centimètres ce qui permet d'effectuer des dépôts sur des substrats de grande dimension. La vitesse du dipper peut être ajustée dans une gamme allant de 0,5 à 50 mm/min. Une interface relie la cuve à un ordinateur afin de contrôler les paramètres des transferts. Une image de la cuve est présentée à la figure II.2.



**Figure II.2 :** Le modèle 611D de chez Nima Technology utilisé lors des transferts sur substrats solides. Sur cette image, nous pouvons remarquer la présence d'un substrat suspendu au-dessus de la cuve.

Ce modèle a notamment été utilisé pour l'élaboration de tous les échantillons de grande dimension destinés aux études par diffraction X sous incidence rasante et par réflectivité X. Lors de ces expériences, le faisceau de photons arrive au niveau de la surface sous un angle très faible, de l'ordre du milliradian. Il laisse alors une empreinte de 2 à 3 cm au niveau de l'échantillon ; il est ainsi nécessaire d'utiliser des substrats de plusieurs centimètres de diamètre, 5 cm en ce qui nous concerne, que nous ne pouvons transférer avec la cuve que nous allons maintenant décrire.

La seconde cuve est également un produit de *Nima Technology*, le modèle 601 BAM. Elle diffère de la précédente par ses dimensions particulières : 75 cm de longueur sur 5 cm de largeur (figure II.3). Associée à deux barrières autorisant une compression symétrique des films, elle permet d'obtenir un taux de compression élevé. Cette particularité s'avère notamment très intéressante lorsque l'on souhaite réaliser une étude en compression sur une large gamme de valeurs de l'aire moyenne par molécule. Il est ainsi possible, pour des molécules d'acide gras, de réaliser une isotherme depuis les régions de densité moléculaire peu importante jusqu'aux phases « denses » à l'aide d'un même film. L'aire maximale offerte aux molécules est voisine de 500 cm<sup>2</sup> tandis que la surface minimale est égale à 28 cm<sup>2</sup>.

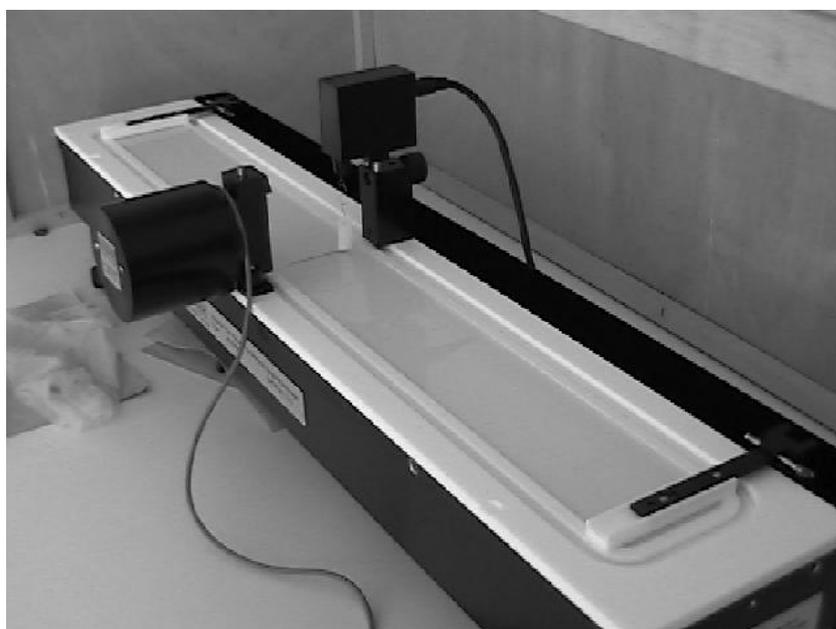


Figure II.3 : Photographie du modèle 601 BAM utilisé pour l'élaboration de films de Langmuir-Blodgett sur des substrats de petite dimension.

Un mécanisme identique à celui présent sur la cuve 611D permet de réaliser des transferts sur des substrats solides. La taille du « puits » limite néanmoins les transferts à des échantillons dont le diamètre ne doit pas dépasser 3 cm. Nous avons utilisé cette cuve pour la préparation des échantillons destinés aux expériences de microscopie à force atomique, les dimensions de ceux-ci étant limitées par la géométrie de l'expérience.

#### b) Les paramètres des transferts

Notons d'ores et déjà que l'adjonction d'ions dans la sous-phase lors des transferts conditionne de façon importante la qualité des films obtenus. Nous allons étudier en détail ce point dans le cinquième chapitre.

- **La cinétique du dipper**

Il est impératif de porter une attention particulière à la vitesse de déplacement de l'échantillon lors des transferts :

- la « descente » : lorsque le substrat plonge dans la sous-phase, des vitesses assez élevées peuvent être utilisées sans risque d'affecter la qualité du film transféré (les valeurs employées peuvent atteindre plusieurs mm/s).
- la « remontée » : c'est le point délicat du transfert, il faut prendre soin de ne pas sortir trop rapidement le substrat de la sous-phase, la raison étant liée au drainage de l'eau sur la surface solide (entre le film transféré et le substrat). Cette remarque concerne essentiellement la première couche (dans le cas d'un transfert sur substrat hydrophile) pour laquelle des vitesses comprises entre 10  $\mu\text{m/s}$  et quelques mm/s sont couramment employées. Pour les couches suivantes, des vitesses plus importantes sont possibles.

Notons que pour améliorer la déposition des films, il est souvent utile de stopper temporairement la procédure de transfert après la remontée du substrat hors de la sous-phase afin d'attendre que la couche transférée soit totalement sèche.

- **Choix des substrats**

Plusieurs types de substrats peuvent être utilisés pour préparer des films de Langmuir-Blodgett, chacun possédant ses caractéristiques propres. Pour les acides gras, les films de meilleure qualité sont obtenus sur des substrats hydrophiles tels que le verre, le mica fraîchement clivé, le silicium ou bien le quartz. Une revue de D.K. Schwartz regroupe les résultats obtenus sur ces différents systèmes [44] ainsi qu'une seconde de Peng & al, plus récente et spécifiquement dédiée aux acides gras et leurs sels [45]. Les wafers de silicium font partie des substrats les plus couramment utilisés actuellement pour la très bonne qualité de leur surface et leur planéité.

Au cours de nos expériences, nous avons utilisé deux types de substrats hydrophiles : du mica et des wafers de silicium oxydé.

Les substrats de mica possèdent l'avantage de constituer des systèmes « bon marché » et qui permettent d'obtenir aisément des surfaces propres puisqu'il suffit de les cliver pour obtenir une surface plane à l'échelle moléculaire. Un nettoyage à l'éthanol puis plusieurs rinçages à l'eau ultra pure s'avèrent juste nécessaires avant leur utilisation. Nous verrons cependant les limites d'un tel système lors des études par diffraction X sous incidence rasante.

Les wafers de silicium que nous avons utilisés se présentent sous la forme de disques cylindriques de diamètre égal à 5 cm et dont l'épaisseur est de l'ordre du millimètre. La rugosité moyenne annoncée par le fabricant (ACM Applications Couches Minces) est de 5 Å. La procédure typique de nettoyage employée, connue sous l'appellation de procédure RCA, consiste à plonger les wafers dans une solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et d'eau (1/1/5 étant les proportions respectives en volume) dont la température est portée à 90°C pendant 15mn [46]. Les substrats sont ensuite rincés dans l'eau ultra pure à plusieurs reprises. Wasserman et al. ont montré que des substrats de silicium ainsi nettoyés pouvaient être conservés jusqu'à 48h dans l'eau sans aucun désagrément au niveau de l'hydrophilicité de la surface [47]. Un tel traitement permet d'obtenir une surface de silicium oxydé (SiO<sub>2</sub>), avec une concentration de groupement Si-OH voisine de 5 10<sup>14</sup> par cm<sup>2</sup> [48]. Notons que cette concentration est approximativement égale au nombre de chaînes alkyles que l'on peut compacter sur un cm<sup>2</sup> de surface (en considérant une aire moyenne par chaîne voisine de 20 Å<sup>2</sup>).

Une fois le substrat transféré, il est possible de le nettoyer pour une nouvelle utilisation à l'aide d'une solution d'acide fluorhydrique (HF). Les substrats sont dans un premier temps nettoyés à l'éthanol, puis éventuellement à l'acétone, avant d'être plongés quelques minutes dans un mélange de HF dilué à 10% en volume dans l'éthanol. Les substrats sont alors rincés à l'éthanol puis stockés à l'air ambiant pendant 48h, temps nécessaire pour qu'une couche d'oxyde de quelques angströms se reforme. Notons que les wafers de silicium peuvent également être utilisés en tant que substrats hydrophobes. Quelques minutes dans une solution d'acide fluorhydrique puis un abondant rinçage à l'eau ultra pure suffisent à obtenir de tels substrats (les wafers doivent être utilisés avant que la couche d'oxyde en surface ne se reforme). D'autres techniques existent également pour obtenir l'hydrophobicité de la surface (silanisation [49], greffage par auto-assemblage [24], ...).

## **B. Les mesures de potentiel de surface**

Les expériences de potentiel de surface décrites dans le chapitre 4 ont été effectuées au laboratoire OCIIB (Paris V). Le principe consiste à mesurer la différence de potentiel entre une électrode plongée dans la sous-phase et une seconde électrode vibrant à quelques millimètres de la monocouche. Les deux électrodes forment un condensateur dont la capacité est modulée. La différence de potentiel est obtenue en mesurant l'intensité du courant. Le zéro de référence étant défini sur l'eau pure, le potentiel de surface, noté  $\Delta V$ , est alors égal à la modification de la différence de potentiel lorsqu'un film est déposé à l'interface eau-air. L'équation de Helmholtz généralisée, pour une monocouche non ionisée s'écrit [50,51] :

$$\frac{\mu_{\perp}}{\varepsilon} = \varepsilon_0 A \Delta V$$

avec  $\mu_{\perp}$  la composante normale du moment dipolaire moléculaire,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\varepsilon$  la constante diélectrique relative de la monocouche et  $A$  l'aire moyenne par molécule. La quantité calculée,  $\frac{\mu_{\perp}}{\varepsilon}$ , est alors un moment dipolaire effectif dans la mesure où la valeur de  $\varepsilon$  n'est pas connue.

## **C. Les microscopies de fluorescence et à l'angle de Brewster**

### **1. La microscopie de fluorescence**

Avec la microscopie à l'angle de Brewster, nous avons ici deux techniques qui permettent une visualisation directe des films à l'échelle microscopique. La microscopie de fluorescence est utilisée pour l'étude des films de Langmuir depuis le début des années 80 [52,53]. Cette technique rend possible l'observation directe des phases en coexistence et permet ainsi de mettre en évidence les transitions de phases du premier ordre.

Le principe de cette technique repose sur l'introduction d'une faible proportion (moins de 1%) de molécules amphiphiles fluorescentes (i.e. qui possèdent un groupement fluorescent) dans la monocouche. Ces molécules sont couramment appelées sondes fluorescentes. On irradie ensuite le film à une certaine longueur d'onde et ainsi, les sondes fluorescentes se trouvent excitées et réémettent une lumière à une longueur d'onde plus longue. Il est alors possible d'observer les contrastes entre les phases qui proviennent :

- soit d'une différence de solubilité des sondes entre les phases coexistantes (les sondes sont généralement moins solubles dans les phases condensées ce qui permet d'observer, par exemple, la coexistence entre les phases LE et LC).
- soit d'une différence de densité des deux phases en coexistence (par exemple, dans la coexistence gaz-LE, la phase gazeuse apparaît plus sombre que la phase LE).

Néanmoins, cette technique possède un inconvénient : les sondes fluorescentes sont en fait des impuretés qui, malgré la très faible quantité introduite, peuvent avoir une influence sur la forme et la croissance des domaines en coexistence. Notons que l'effet des sondes n'est pas toujours perceptible sur les isothermes de compression des films.

#### **a) Le processus de fluorescence**

La fluorescence est un processus qui existe pour certaines molécules comportant un

groupement fluorescent, que l'on appelle sondes fluorescentes, et qui se décompose en trois étapes illustrées sur le schéma de la figure II.4.

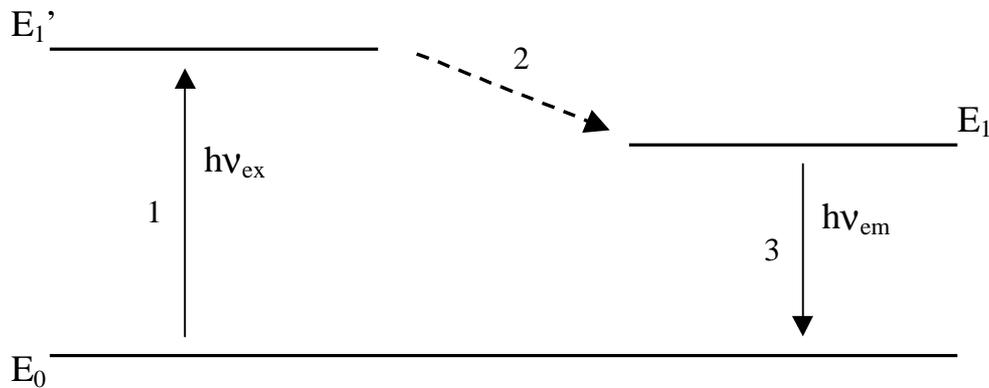


Figure II.4 : Diagramme de Jablonski représentant les 3 étapes du processus de fluorescence.

L'excitation du groupement fluorescent de la sonde par une source de lumière extérieure constitue la première étape au cours de laquelle un photon d'énergie  $h\nu_{ex}$  crée un état excité d'énergie  $E_1'$ . Cet état excité n'existe que pendant un court laps de temps (typiquement  $10^{-9}$  secondes) au cours duquel la molécule subit des changements au niveau de sa conformation. Une partie de l'énergie est ensuite dissipée pour que la particule retombe dans un état d'énergie  $E_1$  à partir duquel va se produire l'émission d'un photon d'énergie  $h\nu_{em}$  quand la molécule va retrouver son état fondamental d'énergie  $E_0$ . Cette troisième étape constitue alors l'émission caractéristique de fluorescence. L'énergie du photon est inférieure à l'énergie du photon d'excitation ce qui signifie que la longueur d'onde d'émission sera supérieure à la longueur d'onde d'absorption.

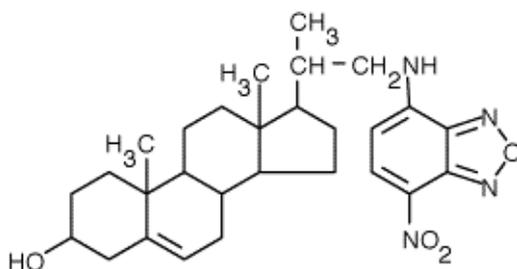
#### b) Les sondes fluorescentes utilisées

Il est souvent nécessaire d'effectuer des essais sur différentes molécules fluorescentes avant de trouver la sonde convenant parfaitement au système étudié. Pour les films mixtes de Langmuir composés d'un acide gras (acide stéarique ou béhénique) et de la molécule à chaîne hydrophobe partiellement fluorée (FEP) nous avons changé à plusieurs reprises de marqueur

fluorescent avant de parvenir à obtenir des images présentant un contraste optique autorisant un traitement statistique de celles-ci. Deux molécules ont été finalement retenues sans que nous puissions noter d'incidence notable concernant l'utilisation de l'une ou l'autre.

La première molécule a pour formule chimique 22-(N-(7-nitrobenz-2-oxa-1,3-diazol-4-yl) amino)-23,24-bisnor-5-cholesterol (Molecular Probes) et sa masse molaire est de 494 g/mol. Pour plus de commodité, nous avons appelé cette molécule NBD cholestérique. La figure II.5 présente la formule semi-développée de cette sonde. Le groupement fluorescent NBD (acronyme pour nitrobenzoxadiazole) remplace le segment terminal de la chaîne flexible cholestérique.

Le maximum d'absorption se situe vers 470 nm alors que le maximum d'émission se trouve pour des longueurs d'ondes voisines de 530 nm. Notons que la fluorescence du groupement NBD est fortement atténuée au contact de l'eau [54,55].



**Figure II.5 :** Structure chimique du marqueur fluorescent NBD cholestérique.

La seconde molécule fluorescente que nous avons utilisée est un phospholipide que nous appellerons rhodaDHPE, la molécule comportant un groupement rhodamine. Sa formule chimique est N-(Lissamine™ rhodamine B sulfonyl)-1,2-dihexadecanoyl-sn-glycero-3-phosphoethanolamine, triethylammonium salt (Molecular Probes). La molécule se présente en fait sous forme d'un sel que l'on dissout dans le chloroforme. La masse molaire de ce composé est égale à 1334 g/mol et sa formule semi-développée est représentée à la figure II.6.

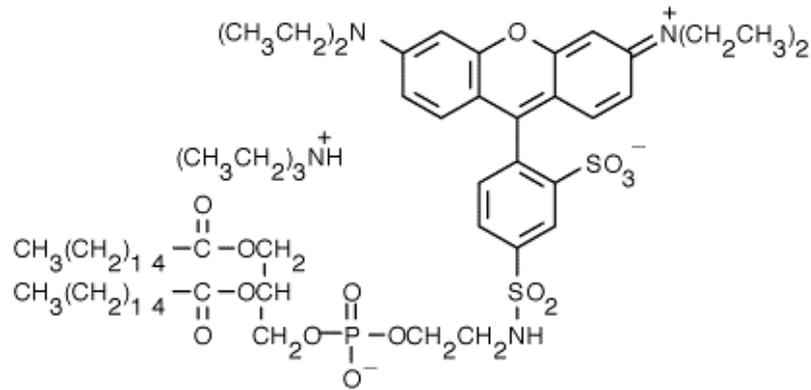


Figure II.6 : Structure chimique de la sonde fluorescente rhodaDHPE.

Les maximums d'absorption et d'émission se situent respectivement pour des longueurs d'ondes de 560 et 581 nm. Le groupement fluorescent se trouve au niveau de la tête polaire de la molécule.

c) Description du montage expérimental

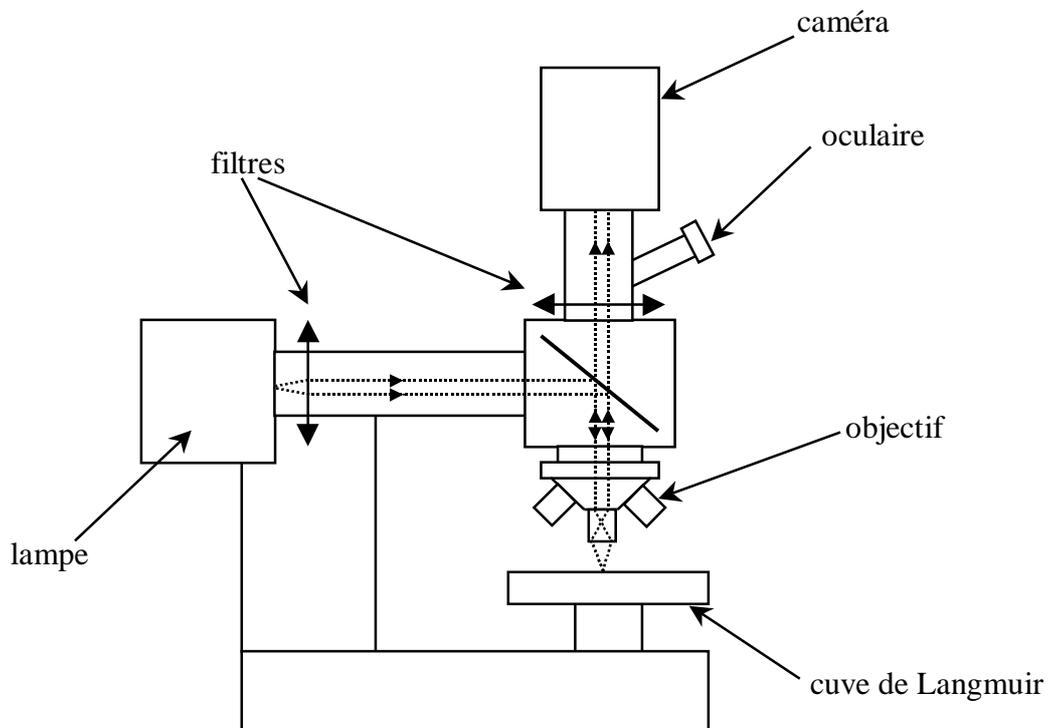


Figure II.7 : Représentation schématique du dispositif expérimental employé en microscopie de fluorescence. Nous avons représenté la cuve de Langmuir pour une étude sur surface liquide mais le même dispositif convient pour des expériences sur surfaces solides, la cuve étant alors remplacée par les substrats supportant les films transférés.

La figure II.7 présente une illustration schématique du dispositif expérimental utilisé en microscopie de fluorescence. Le microscope est un modèle BX-60M fabriqué par Olympus. Il repose sur une table en marbre de façon à minimiser les vibrations. Un premier filtre permet d'adapter la longueur d'onde du rayonnement incident aux marqueurs fluorescents introduits dans les films. Trois objectifs de grossissements différents (X10, X20 et X50) sont disposés sur un barillet mobile suivant la dimension des systèmes observés. La lumière réémise par les sondes est ensuite filtrée puis dirigée, soit vers les oculaires pour une observation directe, soit vers une caméra vidéo (Lhésa). Une interface permet de relier cette caméra à un ordinateur à partir duquel un programme informatique permet l'enregistrement d'images et le traitement de celles-ci (Optimas).

## **2. Microscopie à l'angle de Brewster**

Cette technique, développée dans les années 90 [56,57], permet une visualisation directe des films de Langmuir à l'échelle du micron il est possible d'observer les éventuelles coexistences de phases mais également l'anisotropie optique des phases due soit à une inclinaison des chaînes aliphatiques des molécules, soit à une anisotropie du réseau moléculaire lui-même. Elle possède l'avantage qu'il n'est pas nécessaire, contrairement à la microscopie de fluorescence, d'ajouter des sondes fluorescentes au niveau de la monocouche. On s'affranchit donc du problème de l'adjonction d'impuretés dans le film.

Le principe de cette technique repose sur la réflexion de la lumière à l'angle de Brewster. En éclairant la surface de l'eau (i.e. une interface entre deux milieux d'indices  $n_1$  et  $n_2$  que l'on considère ici parfaitement plane et infiniment mince) à l'aide d'un faisceau de lumière parallèle polarisée dans le plan d'incidence (onde polarisée p), on note que l'intensité du faisceau réfléchi s'annule pour une valeur particulière de l'angle d'incidence, l'angle de Brewster, qui est égal à  $53^\circ$  dans le cas de l'interface eau-air.

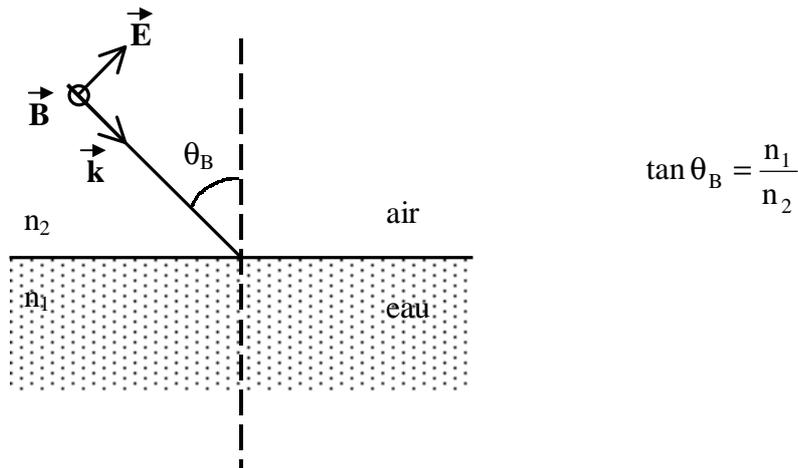


Figure II.8 : Réflexion d'une onde polarisée p à l'interface eau-air et à l'angle de Brewster  $\theta_B$ .

La présence d'une monocouche à l'interface se traduit par la modification du coefficient de réflexion  $r_p$  dont la valeur, initialement nulle à l'angle de Brewster pour l'eau, devient différente de zéro. L'intensité de la lumière réfléchie donne des informations sur les variations de densité locale et d'anisotropie de l'indice de réfraction, ces dernières pouvant notamment être liées à l'orientation des molécules à l'interface.

Le microscope à l'angle de Brewster que nous avons utilisé lors de cette étude a été mis au point par J. Meunier au Laboratoire de Physique Statistique de l'Ecole Normale Supérieure (Paris). Il se distingue des microscopes commerciaux par une optique particulière conçue de façon à obtenir une image au point sur toute sa surface [58]. En effet, dans une configuration classique, il est nécessaire d'incliner le microscope d'un angle égal à l'angle de Brewster ce qui ne permet d'obtenir une image nette que sur une étroite bande. Deux solutions sont alors possibles : la première consiste à scanner plusieurs de ces bandes en déplaçant l'objectif pour chacune des prises afin de reconstituer une image au point par reconstitution informatique [56]. L'acquisition d'une image complète nécessite donc quelques secondes ce qui constitue un inconvénient lors d'études de systèmes en mouvement. La seconde possibilité, couramment utilisée pour les microscopes commerciaux, est d'augmenter la profondeur de champ afin d'obtenir une image de taille raisonnable mais dont la résolution n'est pas excellente. Le microscope que nous avons utilisé permet de s'affranchir de ces problèmes tout en conservant une très bonne résolution (0,5 microns).

## D. La microscopie à force atomique (AFM)

Cette technique permet la visualisation de la topographie d'un film organique déposé sur un substrat solide. Elle donne accès, de l'échelle moléculaire jusqu'à quelques centaines de microns, à des informations locales complémentaires à des méthodes non locales d'étude de la structure des films (réflectivité X, diffraction X sous incidence rasante, ...).

### 1. Principe de la technique

Le principe consiste à imager une surface à partir des interactions entre une pointe et les molécules de la surface [59]. Contrairement à la microscopie à effet tunnel (STM) qui n'est applicable que pour des surfaces conductrices, la microscopie à force atomique permet d'imager une grande diversité de surfaces au moyen d'une grande variété d'interactions entre la pointe du microscope et la surface (répulsion de contact, forces d'attraction de Van der Waals, interaction coulombienne, interaction magnétique, ...). Quelle que soit la technique utilisée, le dispositif expérimental conserve globalement les mêmes caractéristiques : une pointe de dimension réduite, de façon à ne sonder que localement la surface, est fixée à l'extrémité d'un ressort de faible constante de raideur (afin de ne pas dégrader l'échantillon). Le faisceau issu d'une diode laser permet de détecter la déflexion de la pointe. Lors du balayage de la surface par la pointe, le signal lumineux est recueilli par un photodétecteur et un système informatique permet de convertir le signal en une image.

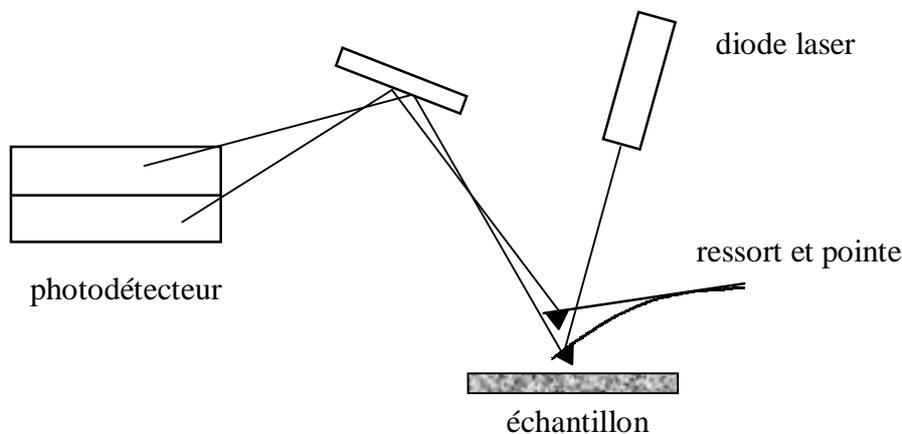


Figure II.9 : Illustration schématique du principe de la microscopie à force atomique.

## 2. Description expérimentale

Les expériences de microscopie à force atomique présentées dans cette étude ont été réalisées au Groupe de Physique des Solides (GPS) de l'Université de Paris 6. Le microscope utilisé est un modèle commercial fabriqué par Digital Instruments (USA). Au microscope lui-même est associé un système d'acquisition et de traitement d'image (Nanoscope III).

L'ensemble des expériences ont été réalisées en utilisant le mode « tapping » : le ressort, sur lequel est fixée la pointe, oscille à une fréquence légèrement inférieure à sa fréquence de résonance et scanne la surface de l'échantillon. Le relief du film scanné provoque l'amplitude de la déflexion de la pointe. Un photodétecteur (diode à deux cadrans) permet de mesurer les oscillations de la pointe au moyen de la réflexion d'un faisceau issu d'une diode laser (figure II.9). En mode hauteur, la valeur quadratique moyenne du signal de la diode permet le déplacement en hauteur des cales piézoélectriques de telle façon que l'amplitude d'oscillation reste constante. Ainsi l'interaction entre la pointe et la surface demeure constante. Les informations recueillies font ensuite l'objet d'un traitement informatique afin de reconstituer une image de la surface scannée, cette image correspondant au déplacement des cales piézoélectriques lors du balayage.

Cette méthode permet d'obtenir une résolution latérale élevée (de l'ordre du nm) et la faiblesse des forces en jeu préserve les échantillons. L'inconvénient majeur réside dans la durée d'acquisition d'une image, plusieurs minutes dans notre cas (image de  $256 \times 256$  pixels).

Les échantillons préparés, de diamètre égal à 1,5 cm au maximum, sont collés sur une pastille de silicium. Cette pastille est ensuite disposée sur le scanner du microscope par contact magnétique. Différents scanners sont disponibles selon la taille des images que l'on souhaite réaliser : le scanner de taille intermédiaire ( $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$ ) a été le plus couramment utilisé même si nous avons effectué quelques images de grande dimension ( $125 \mu\text{m} \times 125 \mu\text{m}$ ).

Notons qu'une revue de DeRose & al rassemble les résultats obtenus par microscopie à force atomique sur les films de Langmuir-Blodgett [60].

## E. Diffraction des rayons X sous incidence rasante

### 1. Interaction d'un rayonnement X avec la matière [61-63]

Les rayons X constituent une partie du spectre du rayonnement électromagnétique compris entre 0,01 et 500 Å. Les longueurs d'ondes utilisées lors des expériences de diffraction sont de l'ordre de l'angström, ce qui correspond typiquement aux distances interatomiques. Les énergies en jeu sont alors importantes, voisines de 8 à 9 keV, soit la valeur des énergies de liaison des électrons des couches internes pour les atomes de numéro atomique moyen.

Du point de vue classique, le rayonnement X peut être considéré comme une onde électromagnétique. Nous considérons alors un champ électrique  $\mathbf{E}$  variable auquel est associé un champ magnétique noté  $\mathbf{B}$ . En choisissant la direction  $z$  comme direction de propagation de l'onde, nous avons alors :

$$\vec{E}(z, t) = \vec{E}_0 e^{i(kz - \omega t)} \quad (\text{II.1})$$

avec  $E_0$  l'amplitude du champ électrique,  $\nu$  la fréquence,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $z$  la distance à un point origine sur la direction de propagation.

Du point de vue quantique, les rayons X peuvent être traités comme un ensemble de photons X d'énergie  $h\nu = hc/\lambda$ .

Quand un faisceau de rayons X entre en interaction avec la matière, plusieurs effets peuvent se produire :

- Réfraction : c'est le même phénomène que celui que l'on rencontre couramment en optique. Lorsqu'un faisceau de rayons X arrive à l'interface entre deux milieux d'indices différents, il subit un changement de direction (réfraction) en passant d'un milieu à l'autre. Chaque milieu est caractérisé par son indice de réfraction  $n$  dont la valeur est fonction de la longueur d'onde. Pour les rayons X, les indices

sont inférieurs à 1 mais d'une très faible quantité ( $\sim 10^{-4}$ ) comme nous le verrons dans la suite de ce chapitre. La réfraction peut donc être négligée dans les expériences de diffraction.

- Interactions inélastiques : lorsqu'un photon X entre en interaction avec un atome, il y a modification de la longueur d'onde du photon, une partie de son énergie étant échangée avec la matière. Deux situations peuvent alors être rencontrées :
  - si un électron d'une couche interne est arraché nous avons un réarrangement du système électronique : il y a émission d'un photon dans le cas de la fluorescence ou bien d'un photo-électron par effet Auger.
  - dans le cas où il se produit un phénomène de diffusion des photons X avec la matière, on parle de diffusion Compton ; le photon diffusé est moins énergétique que le photon incident. Les différences de longueur d'onde empêchent les radiations diffusées d'interférer avec les radiations incidentes (diffusion incohérente).

Heureusement, ces phénomènes ne jouent qu'un rôle très limité dans les expériences de diffraction X, ils contribuent uniquement à produire un bruit de fond continu dans toutes les directions.

- Interactions élastiques : lorsque la diffusion des photons X a lieu sans changement de longueur d'onde, on parle de diffusion Thomson. La diffusion est alors cohérente et permet la formation d'interférences entre les ondes diffusées ; ce phénomène s'avère prépondérant dans les expériences de diffraction aux petits angles.

Dans la suite, nous ne considérerons donc que la diffusion cohérente du rayonnement X avec la matière étant donné qu'elle constitue le principal phénomène rencontré lors des expériences de diffraction.

#### a) Diffusion cohérente d'un rayonnement X par une particule

Nous allons commencer par étudier la diffusion des rayons X dans la situation la plus simple que l'on puisse considérer, c'est-à-dire avec une unique particule de charge  $q$  et de

masse  $m$ . Le formalisme utilisé sera celui de l'électromagnétisme classique en considérant le caractère ondulatoire du rayonnement X.

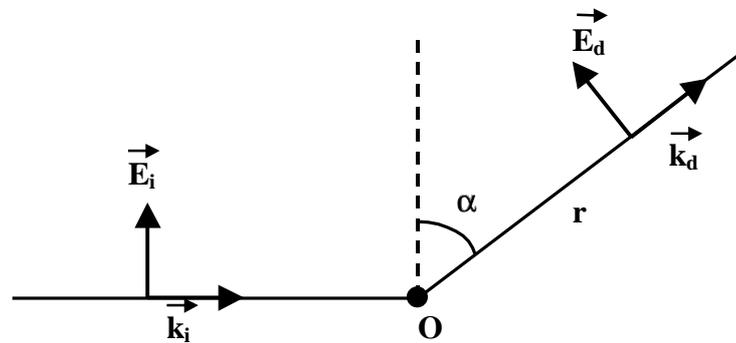


Figure II.10 : Illustration schématique de la diffusion d'un rayonnement X par une particule de charge  $q$ .

En considérant le faisceau de rayons X comme une onde plane, polarisée rectilignement, la particule de charge  $q$  est alors soumise à une force

$$\vec{F} = q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (\text{II.2})$$

Dans la formule précédente,  $v$  représente la vitesse d'oscillation de la particule de charge  $q$ . A partir des équations de Maxwell, le champ magnétique  $s'$  écrit en fonction du champ électrique comme :

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial x} = -\mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (\text{II.3})$$

En dérivant les deux termes de l' expression précédente, on trouve :

$$\vec{B} = \mu_0 \epsilon_0 \frac{\omega}{k} \vec{E} \quad (\text{II.4})$$

ce qui se réduit à

$$\vec{B} = \frac{\vec{E}}{c} \quad (\text{II.5})$$

Nous pouvons donc négliger le terme dépendant du champ magnétique dans l'expression (II.2), ce qui nous permet d'écrire :

$$\vec{F} = q \vec{E} \quad (\text{II.6})$$

L'accélération instantanée s'écrira alors comme le rapport de la force  $\vec{F}$  sur la masse  $m$  de la particule, soit en remplaçant la force par son expression :

$$\vec{a}(t) = \frac{q}{m} \vec{E}(0, t) \quad (\text{II.7})$$

En prenant l'expression (II.1) trouvée pour le vecteur champ électrique, nous avons alors en  $z = 0$  :  $\vec{E}(0, t) = \vec{E}_0 e^{-i\omega t}$ . Nous remplaçons alors dans l'expression de l'accélération ce qui donne

$$\vec{a}(t) = \frac{q}{m} \vec{E}_0 e^{-i\omega t} \quad (\text{II.8})$$

L'expression ci-dessus est analogue à celle d'un oscillateur harmonique, la particule se comporte alors comme un dipôle électrique oscillant à la même fréquence que l'onde incidente. L'onde diffusée aura également la même fréquence que l'onde incidente. Un calcul de l'amplitude diffusée du champ électrique en fonction de l'amplitude incidente  $E_0$  est donnée par la formule de Thompson :

$$\vec{E}_d = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^2}{mc^2} \frac{\sin \alpha}{r} \vec{E}_0 e^{i(k_d \cdot r - \omega t)} \quad (\text{II.9})$$

avec  $\omega = 2\pi\nu$  et  $k_d = \frac{2\pi}{\lambda}$ .

Dans le cas particulier où la particule considérée est un électron, l'expression précédente devient

$$\begin{aligned}\vec{E}_d &= -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2} \frac{\sin \alpha}{r} \vec{E}_0 e^{i(k_d \cdot r - \omega t)} \\ &= -\left(\frac{r_0}{r}\right) \times \sin \alpha \vec{E}_0 e^{i(k_d \cdot r - \omega t)}\end{aligned}\quad (\text{II.10})$$

Dans l'expression (II.10), la quantité  $r_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{mc^2}$  mesure l' amplitude de diffusion d'un électron. Sa dimension est celle d'une longueur et on l'appelle pour cette raison longueur de diffusion ou rayon classique de l'électron. L'application numérique donne  $r_0 = 2,82 \cdot 10^{-14} \text{ m}$ . Notons que le signe moins dans l'expression (II.10) indique qu'il existe une différence de phase (égale à  $\pi$ ) entre l'onde incidente et l'onde diffusée suivant la formule de Thompson.

Connaissant l'amplitude du champ électrique diffusé, nous pouvons calculer l'intensité diffusée dont l'expression est égale au module au carré de l'amplitude diffusée

$$\begin{aligned}I &\propto |\mathbf{E}|^2 \\ &\propto \mathbf{E} \times \mathbf{E}^*\end{aligned}\quad (\text{II.11})$$

Nous avons alors

$$I_d = I_0 \left( \frac{q^2}{mc^2} \right)^2 \frac{\sin^2 \alpha}{r^2}\quad (\text{II.12})$$

La présence dans cette expression de la masse de la particule (en  $\frac{1}{m}$ ) montre que l'intensité diffusée par les noyaux est négligeable par rapport à celle diffusée par les électrons, la masse des électrons étant beaucoup plus faible que celle des protons (le plus léger des noyaux, le proton, ne diffuse déjà plus qu'une onde d'amplitude près de 2000 fois plus faible que celle d'un électron).

b) Diffusion cohérente d'un rayonnement X par un atome

Nous allons maintenant appliquer la formule de Thompson à un ensemble de charges, i.e. des électrons que nous considérerons comme étant libres<sup>a</sup>. Soit  $\rho(\mathbf{r})$  la densité de charges contenue dans un élément de volume  $dv$  à la distance  $r$  de l'origine  $O$ .

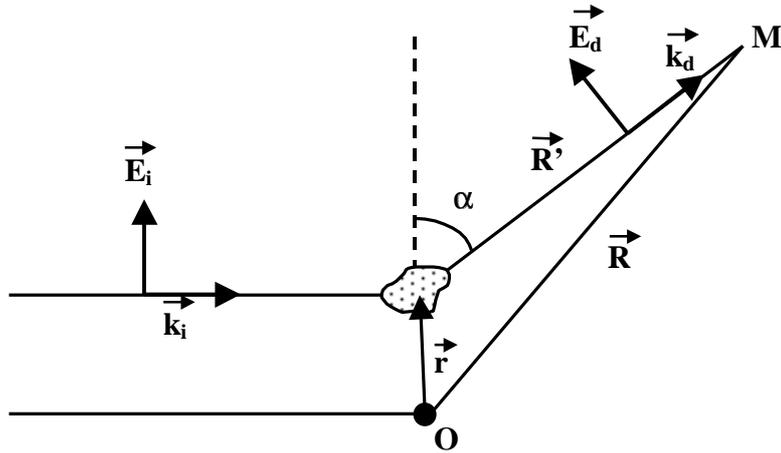


Figure II.11 : Illustration schématique de la diffusion d'un rayonnement X par un ensemble de charges de densité  $\rho(\mathbf{r})$  contenues dans un élément de volume  $dv$ .

Calculons maintenant l'expression de l'amplitude diffusée par cet ensemble de charges en un point  $M$ . L'amplitude de l'onde incidente est donnée par  $E_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}$ , ce qui donne

$$dE_d = r_0 \frac{\sin \alpha}{R'} \rho(\vec{r}) dv (E_0 e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}}) e^{i(\vec{k}_d \cdot \vec{R}' - \omega t)} \quad (\text{II.13})$$

On a  $\vec{R} = \vec{r} + \vec{R}'$  et posons  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_d$  le vecteur de diffusion ; en un point  $M$  à grande distance de l'origine, on a

$$dE_d = r_0 E_0 \frac{\sin \alpha}{R} \rho(\vec{r}) dv e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} e^{i(\vec{k}_d \cdot \vec{R} - \omega t)} \quad (\text{II.14})$$

<sup>a</sup> La fréquence de l'onde est très grande devant celle liée au mouvement des électrons.

en intégrant sur tout le volume V, l'expression (II.14) devient

$$\begin{aligned}
 E_d &= \int dE_d \\
 &= \left[ r_0 E_0 \frac{\sin \alpha}{R} e^{i(k_d \cdot R - \omega t)} \right] \times \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} dv
 \end{aligned}
 \tag{II.15}$$

$\underbrace{\hspace{15em}}$   
 Formule de Thompson pour  
un électron libre

$\underbrace{\hspace{15em}}$   
 Transformée de  
Fourier de la  
densité de charge

Calculons maintenant l'intensité diffusée qui est définie comme le module au carré de l'amplitude diffusée dont nous venons de déterminer l'expression :

$$\begin{aligned}
 I &= |E_d|^2 \\
 &= |E_e|^2 \times |\text{TF}(\rho)|^2 \\
 &= I_d \times |\text{TF}(\rho)|^2
 \end{aligned}
 \tag{II.16}$$

Nous avons donc le produit de l'intensité diffusée  $I_d$  par un électron unique (éq. II.12) par le module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique du matériau.

### c) Diffusion d'un rayonnement X par un cristal

Un cristal peut être décrit comme un arrangement d'atomes ce qui, par conséquent, revient à considérer la répétition périodique d'un ensemble d'électrons. Lorsque les distances entre les charges sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde du rayonnement utilisé, les ondes diffusées peuvent interférer de façon constructive pour donner une figure de diffraction caractéristique du matériau considéré.

Dans l'expression (II.16), nous avons vu que l'intensité diffusée par un ensemble de charges est égale au produit de l'intensité diffusée pour une seule charge par le module au carré de la transformée de Fourier de la densité électronique. C'est alors ce dernier terme qui va nous intéresser dans le cas présent puisque, pour un cristal, la densité électronique possède

la même périodicité que celle des atomes du cristal. Soit  $\rho_0$  la densité du motif contenu dans la maille à l'origine. La densité électronique totale s'écrit, en chaque point, comme la somme des contributions des différents motifs du réseau en tenant compte de la translation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=0}^{\infty} \rho_0(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (\text{II.17})$$

avec  $R_j$  le vecteur décrivant la position de la maille  $j$

Nous allons maintenant remplacer l'expression de la densité électronique dans l'expression du facteur de structure :

$$\begin{aligned} \text{TF}(\rho) &= \int \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{v} \\ &= \int \left[ \sum_j \rho_0(\vec{r} - \vec{R}_j) \right] \times e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r} \\ &= \underbrace{\int \rho_0(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d^3\vec{r}}_{\vec{f}(\vec{Q})} \times \underbrace{\sum_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j}}_{\vec{s}(\vec{Q})} \end{aligned} \quad (\text{II.18})$$

Le premier terme représente le facteur de forme d'un atome. Le second terme décrit l'organisation géométrique du cristal. Il représente la contribution de tous les atomes ce qui en fait le terme prépondérant en diffraction X puisqu'il est le seul où apparaissent les coordonnées des atomes, i.e. la structure atomique. Pour cette raison, ce terme porte la dénomination de structure du réseau.

En conclusion, la figure de diffraction d'une structure périodique sera égale au produit de la figure de diffraction du motif du réseau par une fonction caractéristique de la seule périodicité de la structure.

- Cas du cristal infini

Nous nous intéressons au terme qui ne fait intervenir que le réseau, i.e.  $S(\vec{Q})$ . La somme va porter sur toutes les mailles du réseau cristallin c'est-à-dire jusqu'à l'infini

$$S(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^{\infty} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{II.19})$$

Nous allons effectuer un changement de variable afin d'étudier la contribution de la somme du réseau sur l'intensité diffusée. Posons  $\vec{R}_j = \vec{R}_i + \vec{R}$  avec  $\vec{R}$  un vecteur de translation du réseau. Le vecteur  $\vec{R}$  étant défini, nous pouvons donc extraire le terme en  $\vec{Q} \cdot \vec{R}$  dans l'exponentielle de la somme

$$\begin{aligned} S(\vec{Q}) &= e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}} \times \sum_{i=1}^{\infty} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \\ &= e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}} \times S(\vec{Q}) \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

$$\text{on a donc } S(\vec{Q}) \times \left[ 1 - e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}} \right] = 0$$

Il existe donc une condition particulière que doit vérifier l'équation précédente afin que l'intensité diffusée soit non nulle. En effet, pour avoir une tache de diffraction, le terme entre crochets doit être nul ce qui signifie que l'exponentielle doit être égale à 1. Nous devons donc avoir

$$\vec{Q} \cdot \vec{R} = 2k\pi \quad \text{avec } k \text{ un nombre entier} \quad (\text{II.21})$$

L'intensité de l'onde diffusée sera donc non nulle pour un ensemble discret de vecteurs de diffusion définis par la relation précédente, ce qui correspond en fait à la condition de Bragg dans l'espace des vecteurs de diffusion. Si l'on appelle  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  les vecteurs de base du réseau dans l'espace direct, les vecteurs de diffusion définis dans la relation précédente déterminent un réseau réciproque du réseau cristallin. Soient  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  et  $\vec{c}^*$  les vecteurs de base dans l'espace réciproque, nous avons alors

$$\begin{aligned}
\vec{a}^* \cdot \vec{a} &= 2\pi \\
\vec{b}^* \cdot \vec{b} &= 2\pi \\
\vec{c}^* \cdot \vec{c} &= 2\pi
\end{aligned}
\tag{II.22}$$

Un vecteur quelconque du réseau direct ou du réseau réciproque peut être décomposé sur la base correspondante

$$\vec{R} = m \vec{a} + n \vec{b} + p \vec{c} \quad \text{avec } m, n \text{ et } p \text{ des entiers} \tag{II.23}$$

$$\vec{Q}_{hkl} = h \vec{a}^* + k \vec{b}^* + l \vec{c}^* \quad \text{avec } h, k, l \text{ des entiers} \tag{II.24}$$

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

- Cas d'un cristal bidimensionnel de taille finie

Nous allons regarder ce que devient le terme de la somme du réseau dans le cas d'un cristal bidimensionnel de taille finie qui comporte certaines analogies avec les systèmes des films de Langmuir sur lesquels nous reviendrons par la suite. Dans cette condition, la somme ne porte plus sur un ensemble infini de motifs. Soient  $N_1$  et  $N_2$  le nombre de motifs répétés suivant les deux directions portées par les vecteurs de base du cristal,  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ . Nous avons alors :

$$S(\vec{Q}) = \sum_{m=1}^{N_1-1} e^{im\vec{Q}\cdot\vec{a}} \times \sum_{n=1}^{N_2-1} e^{in\vec{Q}\cdot\vec{b}} \tag{II.25}$$

Nous reconnaissons le produit de deux séries géométriques de raisons respectives  $e^{i\vec{Q}\cdot\vec{a}}$  et  $e^{i\vec{Q}\cdot\vec{b}}$ . Nous pouvons en déduire la somme de ces deux séries ce qui nous permet de réécrire la somme de réseau :

$$\begin{aligned}
S(\vec{Q}) &= \left( \frac{e^{iN_1\vec{Q}\cdot\vec{a}} - 1}{e^{i\vec{Q}\cdot\vec{a}} - 1} \right) \times \left( \frac{e^{iN_2\vec{Q}\cdot\vec{b}} - 1}{e^{i\vec{Q}\cdot\vec{b}} - 1} \right) \\
&= \left| \frac{\sin\left(\frac{N_1\vec{Q}\cdot\vec{a}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\vec{Q}\cdot\vec{a}}{2}\right)} \right| \times \left| \frac{\sin\left(\frac{N_2\vec{Q}\cdot\vec{b}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\vec{Q}\cdot\vec{b}}{2}\right)} \right|
\end{aligned} \tag{II.26}$$

Nous pouvons écrire ce que l'on obtient pour l'intensité diffusée par un cristal bidimensionnel de taille finie en utilisant les équations (II.16), (II.18) et (II.26) :

$$\begin{aligned}
I(\vec{Q}) &= I_0 |E_e|^2 |F(\vec{Q})|^2 |S(\vec{Q})|^2 \\
&= I_0 |E_e|^2 |F(\vec{Q})|^2 \underbrace{\left| \frac{\sin\left(\frac{N_1\vec{Q}\cdot\vec{a}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\vec{Q}\cdot\vec{a}}{2}\right)} \right|^2 \times \left| \frac{\sin\left(\frac{N_2\vec{Q}\cdot\vec{b}}{2}\right)}{\sin\left(\frac{\vec{Q}\cdot\vec{b}}{2}\right)} \right|^2}_{\text{produit de deux fonctions d'interférence}}
\end{aligned} \tag{II.27}$$

Le nombre de mailles du cristal étant généralement très grand, l'intensité diffractée sera nulle partout excepté lorsque le rapport des sinus est maximal, c'est-à-dire pour un ensemble de valeurs du vecteur de diffusion définies par

$$\begin{cases} \vec{Q}\cdot\vec{a} = 2\pi h \\ \vec{Q}\cdot\vec{b} = 2\pi k \end{cases} \quad \text{avec } h \text{ et } k \text{ des entiers} \tag{II.28}$$

Nous n'aurons donc un pic de diffraction que lorsque ces conditions seront satisfaites. En définissant les vecteurs de base du réseau réciproque par :

$$\vec{a}^* = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{U}_z}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{U}_z)}$$

$$\vec{b}^* = 2\pi \frac{\vec{U}_z \times \vec{a}}{\vec{b} \cdot (\vec{U}_z \times \vec{a})}$$
(II.29)

où  $\vec{U}_z$  est le vecteur unitaire suivant la normale au plan défini par les vecteurs de base du cristal  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

Les solutions de l'équation (II.28) sont données par

$$\vec{Q}_{xy} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^*$$
(II.30)

Cette expression montre que la condition de diffraction sur un réseau cristallin bidimensionnel ne dépend pas de la composante suivant la normale au cristal, i.e. suivant  $z$ . L'intensité diffractée sera donc différente de zéro le long d'une tige orthogonale au plan du cristal (on l'appelle généralement tige de Bragg ou bien encore tige de troncature).

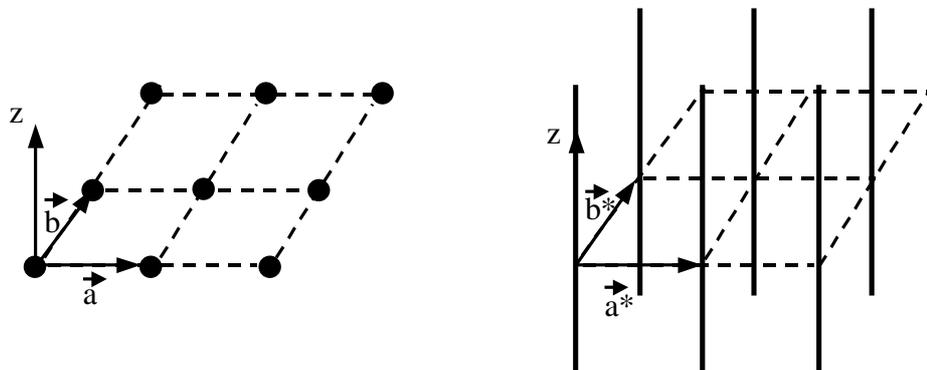


Figure II.12 : Représentation schématique du réseau direct (figure de gauche) et du réseau réciproque correspondant avec les tiges de Bragg (figure de droite).

#### d) Intensité diffractée par les films de Langmuir

Examinons maintenant le cas d'un film de Langmuir, i.e. une organisation bidimensionnelle de molécules amphiphiles dont l'arrangement est plus ou moins régulier selon la phase considérée. Du point de vue de la diffraction par les rayons X, les films de Langmuir peuvent être considérés comme une poudre, i.e. un ensemble de cristallites orientées aléatoirement les unes par rapport aux autres. Chacune de ces cristallites constitue un domaine du film où la configuration des molécules est identique, en particulier au niveau des plans diffractants. Quelle que soit la direction du vecteur de diffusion, il existera toujours des domaines au sein desquels les plans atomiques satisferont la condition de Bragg. Un tel système permet de s'affranchir de l'orientation de l'échantillon lors des expériences de diffraction.

Nous allons maintenant déterminer l'expression de l'intensité diffractée pour un film de Langmuir en nous basant sur l'expression (II.27) trouvée dans le cas d'un cristal bidimensionnel de taille finie.

- Facteur de forme d'une molécule

Nous allons faire l'approximation qu'une molécule amphiphile peut être considérée comme un bâtonnet de forme cylindrique et de densité électronique constante :

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \frac{Z}{S \cdot h} \quad (\text{II.31})$$

avec :     $Z$  : nombre d'électrons

$S$  : section transverse du bâtonnet

$h$  : hauteur du bâtonnet (on suppose que  $h \gg a$ , avec  $a$  le rayon du disque)

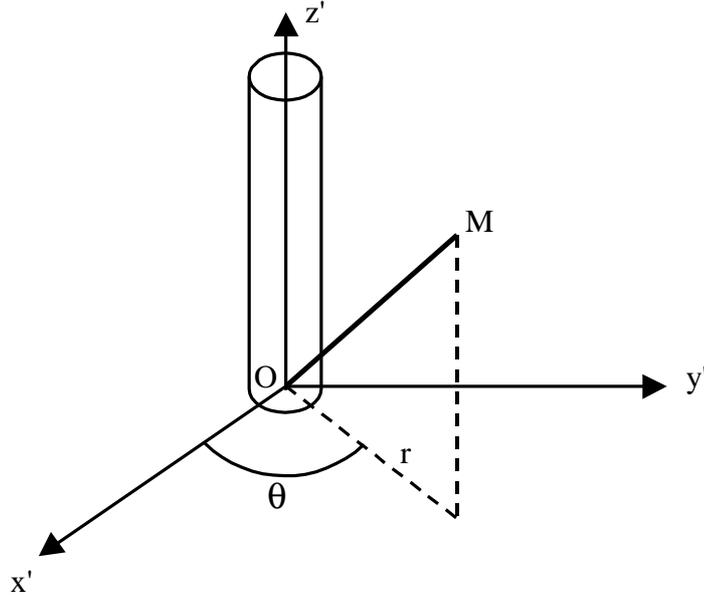


Figure II.13 : Représentation schématique d'une molécule amphiphile par un bâtonnet cylindrique de densité constante dans un système de coordonnées cylindriques.

Calculons l'expression du facteur de forme de la molécule en se plaçant dans la base de coordonnées cylindriques liée à l'axe de la molécule. Nous avons alors :

$$F(\vec{Q}) = \int_0^h dz \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^a \rho(\vec{r}) e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}} d\vec{r} \quad (\text{II.32})$$

On décompose le vecteur de transfert  $\mathbf{Q}$  dans la base cylindrique, ce qui nous donne une composante  $Q_{z'}$  qui est la projection suivant l'axe  $z'$  de  $\mathbf{Q}$  et une composante  $Q_{x'y'}$  qui est la projection de  $\mathbf{Q}$  dans le plan  $x'y'$  (figure II.14). Nous obtenons alors :

$$\vec{Q}\cdot\vec{r} = \begin{pmatrix} Q_{x'y'} \cos \varphi \\ Q_{x'y'} \sin \varphi \\ Q_{z'} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r \cos \theta \\ r \sin \theta \\ z' \end{pmatrix} \quad (\text{II.33})$$

ce qui donne

$$\begin{aligned} \vec{Q}\cdot\vec{r} &= Q_{x'y'} r \cos \theta \cos \varphi + Q_{x'y'} r \sin \theta \sin \varphi + Q_{z'} z' \\ &= Q_{x'y'} r \cos(\theta - \varphi) + Q_{z'} z' \end{aligned} \quad (\text{II.34})$$

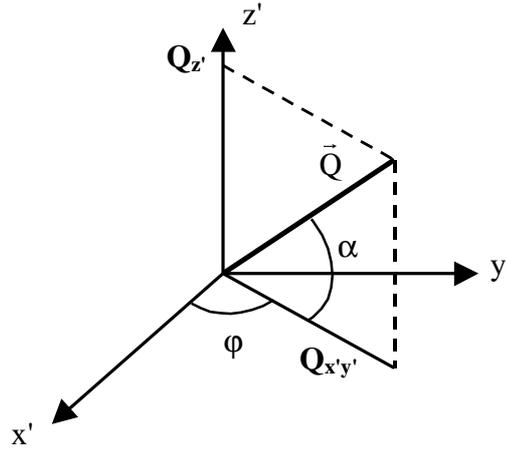


Figure II.14 : Décomposition du vecteur de transfert  $\vec{Q}$  dans la base cylindrique.

Nous remplaçons maintenant la valeur du produit scalaire dans l'expression du facteur de forme de la molécule, ce qui va nous permettre de nous ramener au produit d'un sinus cardinal pour le terme  $Q_z$  par une fonction de Bessel d'ordre 1.

$$\begin{aligned}
 F(\vec{Q}) &\propto \frac{Z}{S.h} \int_0^h dz' e^{iQ_z \cdot z'} \int_0^{2\pi} d\theta \int_0^a e^{iQ_{x'y'} \cdot r \cos(\theta-\varphi)} r dr \\
 &\propto Z \times e^{\frac{iQ_z \cdot h}{2}} \times \text{sin C}\left(\frac{Q_z \cdot h}{2}\right) \times \frac{J_1(Q_{x'y'} a)}{Q_{x'y'} a}
 \end{aligned}
 \tag{II.35}$$

Le dernier terme contenant la fonction de Bessel est voisin de l'unité. Il sera donc négligé devant le terme en sinus cardinal qui va donner l'allure de la distribution de l'intensité. Notons que le premier terme correspond en fait à la transformée de Fourier d'une boîte de hauteur h.

Le calcul précédent correspondait à un repère lié à l'axe des molécules et nous souhaitons maintenant calculer l'intensité diffractée par une monocouche déposée à la surface de l'eau. Les molécules pouvant être inclinées par rapport à la normale à la surface, nous faisons un changement de repère pour nous ramener dans une base liée à la surface de l'eau et non plus à l'axe de la molécule.

Considérons le cas où la molécule est tiltée dans la direction  $y$ . Soient  $U_x, U_y$  et  $U_z$  les vecteurs unitaires dans le repère cartésien lié à la surface et  $U_{x'}, U_{y'}$  et  $U_{z'}$  les vecteurs unitaires dans le repère lié à l'axe de la molécule.

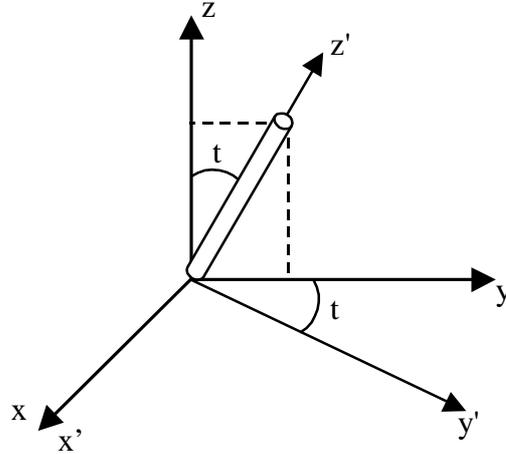


Figure II.15 : Définition des repères liés à l'axe de la molécule et à la normale à la surface.

Le changement de repère donne :

$$\begin{cases} U_{x'} = U_x \\ U_{y'} = \cos t U_y + \sin t U_z \\ U_{z'} = -\sin t U_y + \cos t U_z \end{cases}$$

ce qui entraîne :

$$F(\vec{Q}) \propto Z e^{i \frac{Q_z h}{2}} \sin c\left(\frac{Q_{z'} h}{2}\right) \quad (\text{II.36})$$

avec  $Q_{z'} = -\sin t Q_y + \cos t Q_z$  dans le cas d'une inclinaison suivant  $y$  des molécules

Le même calcul peut être effectué dans le cas d'une molécule tiltée dans la direction de  $x$ , ce revient cette fois à remplacer  $Q_{z'}$  par son expression dans la nouvelle base :

$$Q_{z'} = -\sin t Q_x + \cos t Q_z$$

- Facteur de forme d'une maille élémentaire

Intéressons nous maintenant à l'expression du facteur de structure. Nous venons de déterminer le facteur de forme pour une unique molécule. Dans la plupart des phases rencontrées lors des expériences de diffraction X, les molécules sont organisées dans un réseau de type rectangulaire centré (en diffraction X, nous sommes sensibles à l'arrangement des molécules à la surface ce qui limite la portée de cette technique aux phases pour lesquelles l'organisation est présente, ces phases pouvant toutes être définies par une maille élémentaire d'un réseau rectangulaire centré).

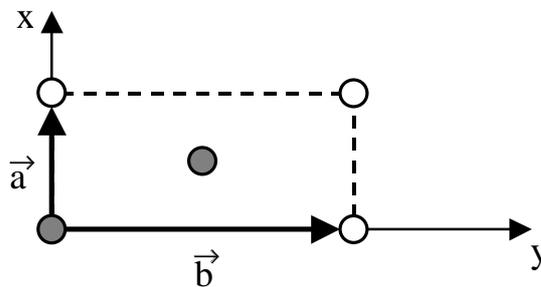


Figure II.16 : Maille élémentaire d'un réseau de type rectangulaire centré défini par les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

Nous avons choisi de représenter le réseau à l'aide d'une cellule de base à deux molécules qui peut s'appliquer à tous les systèmes existants pour les acides gras, que les chaînes des molécules aient liberté de rotation autour de leur axe ou non. Nous aurions également pu prendre une cellule de base à une seule molécule qui ne s'applique qu'aux cas de molécules dont les chaînes possèdent la liberté de rotation, chaque molécule du réseau étant équivalente. En effet les plans de carbone ne sont pas figés comme dans les phases de type herringbone. La formule générale du facteur de structure est donnée par :

$$\mathfrak{S}(\vec{Q}) = \sum_j F(\vec{Q}) e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}_j} \quad (\text{II.37})$$

avec  $j$  : les molécules de la maille élémentaire

$r_j$  : position de la molécule  $j$  dans la maille élémentaire

Notre cellule de base étant composée de deux molécules A(0,0) et B(a/2,b/2), nous pouvons en déduire l'expression du facteur de structure :

$$\mathfrak{F}(\vec{Q}) = F(\vec{Q}) \times \left[ 1 + e^{i\left(Q_x \frac{a}{2} + Q_y \frac{b}{2}\right)} \right] \quad (\text{II.38})$$

- Facteur de structure

L'expression générale de la somme sur le réseau, qui exprime la condition de Bragg sur les vecteurs de transfert  $\mathbf{Q}$  pouvant conduire à une intensité non nulle, est donnée par :

$$S(\vec{Q}) = \sum_{j=0}^{N-1} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_j} \quad (\text{II.39})$$

Dans le cas d'un cristal bidimensionnel de taille finie, dont le motif est répété  $N_1$  et  $N_2$  fois dans les directions de l'espace  $(\mathbf{a}, \mathbf{b})$ , le vecteur du réseau direct  $\mathbf{R}_j$  s'écrit alors

$$\vec{R}_j = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} \quad (\text{II.40})$$

Nous avons alors la somme du réseau qui s'écrit

$$S(\vec{Q}) = \sum_{n_1=0}^{N_1-1} e^{iQ_x n_1 a} \times \sum_{n_2=0}^{N_2-1} e^{iQ_y n_2 b} \quad (\text{II.41})$$

Nous reconnaissons le produit de deux séries géométriques que l'on peut réécrire comme

$$S(\vec{Q}) = \frac{1 - e^{-iQ_x N_1 a}}{1 - e^{-iQ_x a}} \cdot \frac{1 - e^{-iQ_y N_2 b}}{1 - e^{-iQ_y b}} \quad (\text{II.42})$$

$$= \frac{e^{-iQ_x \frac{N_1 a}{2}}}{e^{-iQ_x \frac{a}{2}}} \cdot \frac{e^{-iQ_y \frac{N_2 b}{2}}}{e^{-iQ_y \frac{b}{2}}} \cdot \frac{\sin\left(Q_x \frac{N_1 a}{2}\right)}{\sin\left(Q_x \frac{a}{2}\right)} \cdot \frac{\sin\left(Q_y \frac{N_2 b}{2}\right)}{\sin\left(Q_y \frac{b}{2}\right)}$$

- Calcul de l'intensité diffractée

L'amplitude diffractée est égale au produit du facteur de structure par la somme sur le réseau. L'intensité diffractée se déduit alors de l'amplitude diffractée, l'intensité étant égale au module au carré de l'amplitude. En utilisant les expressions (II.36), (II.38) et (II.42), nous avons alors

$$I \propto \sin^2\left(\frac{Q_z h}{2}\right) \times \cos^2\left(\frac{Q_x a + Q_y b}{4}\right) \times \frac{\sin^2\left(Q_x \frac{N_1 a}{2}\right)}{\sin^2\left(Q_x \frac{a}{2}\right)} \times \frac{\sin^2\left(Q_y \frac{N_2 b}{2}\right)}{\sin^2\left(Q_y \frac{b}{2}\right)} \quad (\text{II.43})$$

Pour les films de Langmuir, il n'est pas possible de différencier les composantes dans le plan  $Q_x$  et  $Q_y$  du vecteur de diffusion. Nous devons donc exprimer la formule précédente en fonction des grandeurs que nous obtenons lors des expériences de diffraction X, i.e. les vecteurs d'ondes  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (projections dans le plan  $xy$  et suivant  $z$  du vecteur de diffusion). Nous introduisons un angle  $\beta$  entre la composante  $Q_{xy}$  et l'axe  $x$  ce qui nous permet d'obtenir deux relations entre  $Q_{xy}$  et les composantes suivant  $x$  et  $y$  du vecteur de diffusion. Finalement, nous obtenons :

$$I \propto \sin^2\left(\frac{Q_z h}{2}\right) \times \cos^2\left(\frac{Q_{xy} a \cos\beta + Q_{xy} b \sin\beta}{4}\right) \times \frac{\sin^2\left(Q_{xy} \frac{N_1 a \cos\beta}{2}\right)}{\sin^2\left(Q_{xy} \frac{a \cos\beta}{2}\right)} \times \frac{\sin^2\left(Q_{xy} \frac{N_2 b \sin\beta}{2}\right)}{\sin^2\left(Q_{xy} \frac{b \sin\beta}{2}\right)} \quad (\text{II.44})$$

L'intensité diffractée a été obtenue ici pour une orientation particulière de la maille rectangulaire. Pour tenir compte du fait que nous avons un système comparable à une poudre, nous devons moyenniser sur toutes les orientations de la maille dans le plan, ou ce qui revient au même, sur toutes les valeurs de l'angle  $\beta$  comprises entre 0 et  $2\pi$ .

$$I(\vec{Q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N I\left(\beta = \frac{2\pi}{N}i\right) \quad N : \text{nombre de pas pour } \beta$$

$\underbrace{\hspace{10em}}$   
 intensité obtenue dans l'équation (II.44)

e) Intensité diffractée par un ensemble de couches

Nous considérons ici un modèle simple dans lequel les molécules s'organisent de façon régulière au niveau de chacune des couches, c'est-à-dire que la structure du réseau reste la même suivant z et que les mailles se superposent exactement.

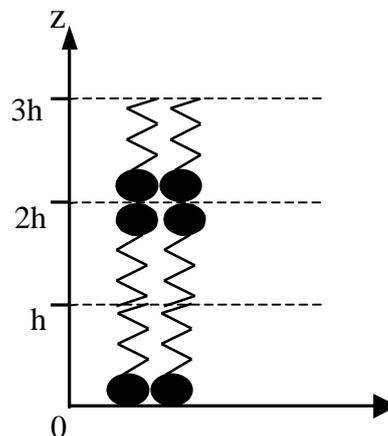


Figure II.17 : Illustration schématique de l'empilement des molécules dans un film de Langmuir-Blodgett sur un substrat hydrophile.

L'amplitude de l'ensemble des couches peut s'écrire comme la somme des amplitudes relatives à chacune des couches en tenant compte d'un facteur de phase relatif à la position de

la couche suivant l'axe z. Ce terme de phase provient du calcul de l'intégrale suivant z rencontrée dans le facteur de forme de la molécule, les bornes d'intégration n'étant pas les mêmes pour chaque monocouche. Pour la n<sup>e</sup> couche d'un film de Langmuir-Blodgett, nous avons alors

$$\int_{(n-1)h}^{nh} e^{iQ_z' z'} dz' = e^{i(n-1)Q_z' h} \cdot \text{sin C} \left( \frac{Q_z' h}{2} \right) \quad (\text{II.45})$$

Pour un film de Langmuir-Blodgett composé de trois monocouches, l'expression de l'amplitude A s'écrit alors :

$$A = A_1 + e^{iQ_z' h} A_2 + e^{2iQ_z' h} A_3 \quad (\text{II.46})$$

A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> sont les amplitudes des 3 couches contenant chacune des valeurs différentes en ce qui concerne les angles de tilt éventuels des molécules (t<sub>1</sub>, t<sub>2</sub>, t<sub>3</sub>) mais également pour les paramètres du réseau rectangulaire centré des molécules (a<sub>1</sub>, a<sub>2</sub>, a<sub>3</sub> ainsi que b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub> et b<sub>3</sub>). L'intensité diffractée par les molécules sera proportionnelle au module au carré de l'amplitude A :

$$I \propto |A|^2$$

ce qui peut s'exprimer comme la somme des modules des amplitudes des différentes couches auxquelles on ajoute les différents termes croisés

$$I \propto |A_1|^2 + |A_2|^2 + |A_3|^2 + A_1 A_2^* e^{-iQ_z' h} + A_1 A_3^* e^{-2iQ_z' h} + A_1^* A_2 e^{iQ_z' h} + A_2 A_3^* e^{-iQ_z' h} + A_3 A_1^* e^{2iQ_z' h} + A_3 A_2^* e^{iQ_z' h} \quad (\text{II.47})$$

avec  $Q_{z'} = -\sin t Q_{xy} \sin \beta + \cos t Q_z$  si inclinaison selon y (NNN)

et  $Q_{z'} = -\sin t Q_{xy} \cos \beta + \cos t Q_z$  si inclinaison selon x (NN)

## 2. Principe de la technique

Le principe de cette technique relativement récente (fin des années 80) consiste à envoyer un faisceau de rayons X sous incidence rasante sur l'échantillon à étudier, c'est-à-dire avec un angle d'incidence inférieur à l'angle critique de réflexion totale de façon à exalter le signal de l'échantillon et à minimiser celui de la surface. Ainsi, une onde évanescente est créée suivant la direction normale à la surface et elle se propage dans le plan de l'échantillon.

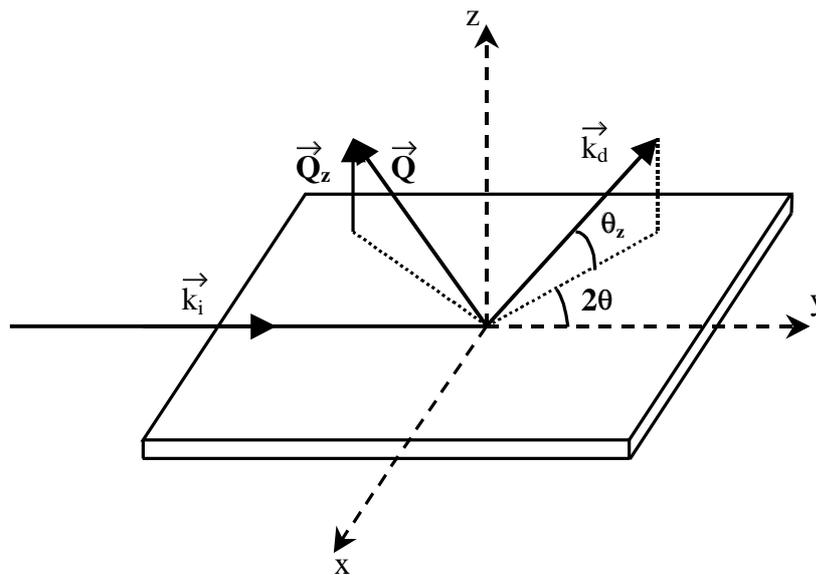


Figure II.18 : Géométrie de l'expérience de diffraction X sous incidence rasante.

L'onde évanescente  $\vec{k}_i$  est alors diffractée par le film de Langmuir et nous mesurons l'intensité suivant la direction  $\vec{k}_d$  qui fait un angle  $2\theta$  avec l'onde incidente  $\vec{k}_i$ . Le vecteur de diffusion  $\vec{Q}$  est alors défini par la relation

$$\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i \quad (\text{II.48})$$

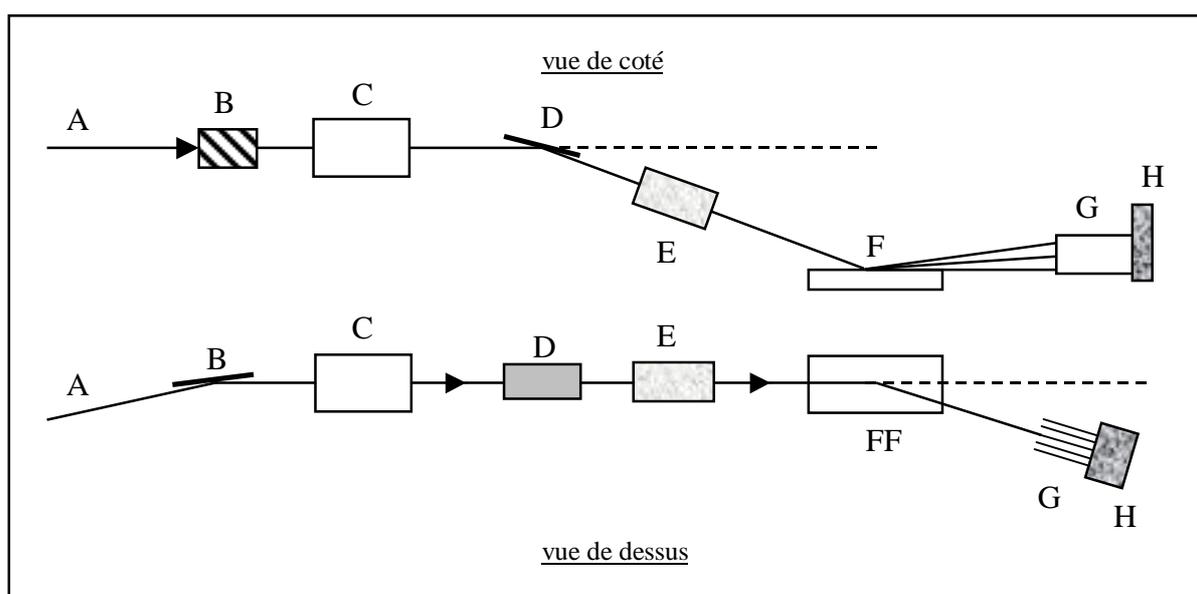
L'étude de la position des pics de diffraction en fonction de la composante dans le plan du vecteur de diffusion,  $Q_{xy}$ , permet de déterminer la nature du réseau moléculaire. La largeur des pics dans le plan de l'interface donne la longueur de corrélation de l'ordre positionnel alors que la position des pics hors du plan de l'interface, c'est-à-dire suivant la

composante normale  $Q_z$  du vecteur de diffusion, indique l'inclinaison éventuelle des chaînes aliphatiques des molécules par rapport à la normale à la surface.

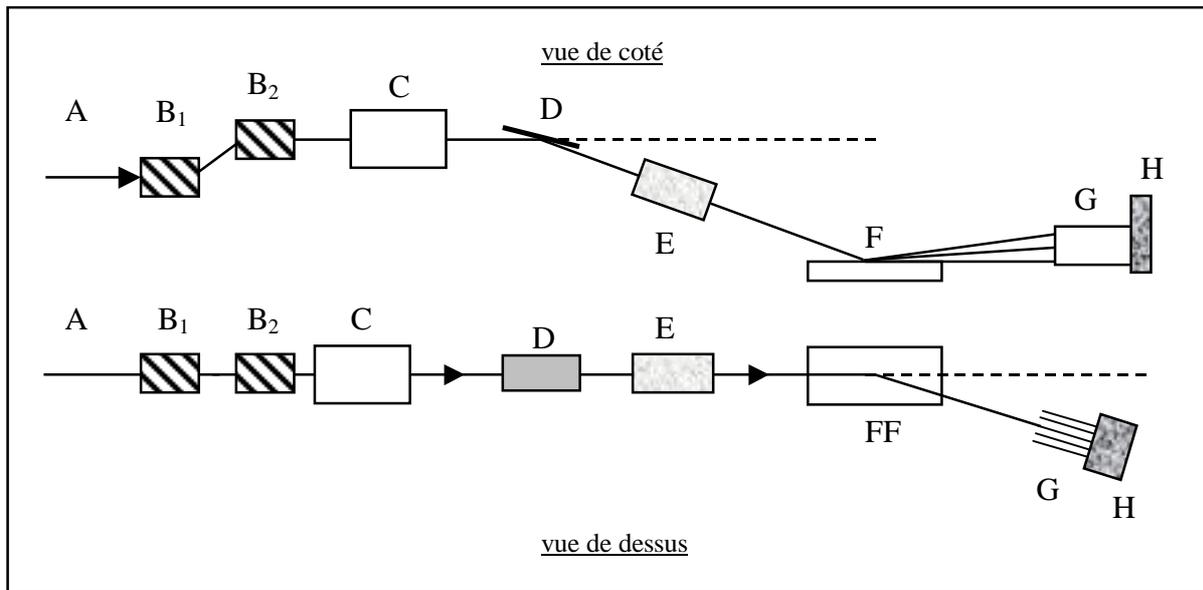
L'inconvénient majeur de cette technique est liée au nombre très faible de photons diffractés et donc détectés étant donné la faible intensité de l'onde évanescente. Il est donc impératif de choisir des sources intenses de rayonnement ce qui implique l'utilisation du rayonnement synchrotron.

### 3. Description des dispositifs expérimentaux

Au cours de cette étude nous avons bénéficié de temps de faisceau sur deux lignes de lumière : une série de 6 runs nous a été accordée sur la ligne ID 10B de l'anneau synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facilities) à Grenoble, sous la responsabilité de O. Konovalov. Nous avons également eu l'occasion d'effectuer plusieurs séries d'expériences sur la ligne D41 de l'anneau D.C.I. (Dispositif de Collisions sous Igloo) situé au L.U.R.E. (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Synchrotron) à Orsay. Cette expérience est sous la responsabilité de M. Goldmann et de P. Fontaine. Le dispositif expérimental sur la ligne D41 est représenté de façon schématique sur la figure II.19 alors que la figure II.20 présente celui de la ligne ID 10B de l'ESRF.



**Figure II.19** : Description du dispositif expérimental de diffraction X sous incidence rasante sur la ligne D41 du LURE. A : faisceau X blanc, B : monochromateur courbe en réflexion, monocristal de silicium, C : fentes d'entrée, D : miroir défecteur, E : moniteur du faisceau incident, F : cuve de Langmuir ou substrat solide, G : fentes de Soller, H : détecteur de position 1D (PSD) monté verticalement.



**Figure II.20** : Description du dispositif expérimental de diffraction X sous incidence rasante sur la ligne ID 10B de l'ESRF. A : faisceau X blanc, B1 et B2 : double monochromateur, cristal de diamant (111), C : double miroir de suppression des harmoniques élevées, D : déflecteur du faisceau incident pour les expériences sur liquide, E : fentes d'entrée et moniteur du faisceau incident, F : cuve de Langmuir ou substrat solide, G : fentes de Soller, H : détecteur de position 1D (PSD) monté verticalement.

Au LURE, la ligne D 41 est placée à la sortie d'un aimant de courbure tandis que sur l'anneau de l'ESRF, la ligne ID 10B est située en sortie d'un onduleur. C'est un élément qui permet d'obtenir un rayonnement synchrotron à partir des parties rectilignes de l'anneau de stockage. Le principe consiste à faire osciller les particules autour de leur trajectoire rectiligne (des électrons à l'ESRF et des positrons au LURE) afin d'obtenir un faisceau émis intense et plus brillant qu'en sortie d'un aimant de courbure.

La principale différence entre les deux sources concerne la brillance du faisceau. L'ESRF, synchrotron de troisième génération, annonce une brillance de  $4,8 \cdot 10^{19}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>. Sur l'anneau DCI, la brillance est beaucoup plus faible,  $2,2 \cdot 10^{12}$  photons/s/mm<sup>2</sup>/mrad<sup>2</sup>. Cette différence se retrouve au niveau du nombre de photons au niveau de l'échantillon ( $10^{11}$  photons/s sur la ligne ID 10B).

Détaillons maintenant les différents éléments des deux lignes de lumière en nous intéressant plus particulièrement à leur rôle.

- Monochromateur

A l'entrée de la ligne de lumière, le faisceau X est blanc, i.e. polychromatique. Le but du monochromateur est alors de sélectionner une longueur d'onde particulière en utilisant la condition de Bragg de diffraction sur un monocristal. Sur la ligne D 41, un cristal de germanium utilisé en réflexion remplit ce rôle tandis que sur ID 10B, nous trouvons un double cristal de diamant (111) utilisé en transmission. Lors des expériences que nous avons effectuées, l'énergie du faisceau était toujours voisine de 8 keV ce qui correspond à une longueur d'onde comprise entre 1,5 et 1,6 Å.

- Miroirs

Le rôle des miroirs est multiple : ils peuvent être utilisés pour régler l'incidence du faisceau au niveau de l'échantillon étudié mais ils permettent également de supprimer les harmoniques d'ordre élevé générées par les monochromateurs. Cela est particulièrement important lors des expériences sur liquide pour la réduction du bruit de fond. Comme pour les autres éléments des dispositifs expérimentaux décrits ici, les matériaux employés doivent être adaptés aux très hautes énergies en jeu. Ce sont généralement du platine, du silicium, du palladium ou du nickel. Sur D 41, le miroir est réalisé en verre borosilicate.

- Les fentes d'entrée

Elles ont pour mission de définir la forme et la taille du faisceau incident. Les matériaux employés sont principalement du thallium ou du tungstène.

- Moniteur

Il permet de connaître, à chaque instant  $t$ , la quantité de photons incidents (intensité incidente que l'on écrit  $I_0$ ). Il est ainsi possible de pondérer l'intensité diffractée par l'échantillon afin d'obtenir un profil de diffraction en fonction du rapport de l'intensité diffractée sur l'intensité incidente, i.e.  $I/I_0$ .

- Echantillon

Les échantillons que nous avons étudiés sont de deux types. L'étude de monocouches sur liquide requiert l'utilisation d'une cuve spécifiquement adaptée aux caractéristiques du faisceau. L'empreinte de celui-ci au niveau de l'échantillon, environ 5 cm, nécessite une cuve de largeur suffisante. Afin de maintenir un taux de compression suffisant, les cuves utilisées sur les deux dispositifs ont des dimensions importantes ; la surface disponible pour les molécules est d'environ 600 cm<sup>2</sup>. La compression est assurée par une unique barrière dans les deux configurations tandis que la pression de surface est mesurée à l'aide d'un capteur utilisant la technique de la lame de Wilhelmy. Un couvercle en Plexiglas permet de créer une enceinte fermée dans laquelle circule un flux d'hélium afin de limiter au maximum la diffusion des photons. Notons d'ailleurs que tout trajet dans l'air est réduit autant que possible en utilisant des tubes à vide entre chaque élément constitutif de la ligne. De larges fenêtres de Kapton, matériau transparent aux rayons X, sont aménagées dans le couvercle pour laisser passer les photons. L'isolation des vibrations extérieures est assurée grâce à un système de pieds anti-vibrations. Une circulation d'eau sous la cuve, reliée à un bain thermostaté, permet d'ajuster la température de la sous-phase.

Des études sur des échantillons solides ont aussi été effectuées. Dans cette configuration, il est nécessaire de définir avec précision le positionnement du substrat par rapport au faisceau de particules. Un diffractomètre six cercles permet la translation et la rotation de l'échantillon suivant chacun des trois axes du repère cartésien. De la même façon que pour les films de Langmuir, les substrats sont placés dans une enceinte hermétique saturée en hélium.

- Fentes de Soller

Le rôle de ces fentes est de collimater le faisceau diffracté. Ce sont en fait une série de plaques parallèles régulièrement espacées les unes par rapport aux autres qui ne laissent passer qu'une valeur du vecteur de diffusion ce qui détermine la résolution en  $2\theta$  du dispositif. Les mêmes fentes sont utilisées sur D 41 et sur ID 10B, ce sont des fentes de Soller (fabriquées à RISØ au Danemark). La résolution angulaire est de 5 mrad ce qui correspond à  $\Delta Q = 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ .

- Détecteur

Les détecteurs que nous avons utilisés sont des détecteurs de position, aussi appelés P.S.D. (Position Sensitive Detector). Montés verticalement, ils permettent de déterminer le profil de diffraction hors du plan (suivant  $Q_z$ ) de l'intensité.

#### 4. Indice de réfraction de la matière pour les rayons X

Pour la gamme des longueurs d'onde utilisée lors des expériences de diffraction et de réflectivité aux rayons X, de l'ordre de l'angström, l'indice de réfraction est complexe et toujours inférieur à celui du vide, i.e.  $n = 1$ , mais d'une très faible quantité. L'indice de réfraction  $n$  est donné par [64] :

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\delta \text{ et } \beta \ll 1) \quad (\text{II.49})$$

avec :

$1 - \delta$  : lié à la densité électronique du matériau

$\beta$  : lié à l'absorption du matériau

$\delta$  et  $\beta$  s'exprime sous la forme :

$$\delta = \frac{\lambda_0}{2\pi} \rho r_e$$

$$\beta = \frac{\mu \lambda_0}{4\pi}$$

avec  $\lambda_0$  la longueur d'onde,  $\rho$  la densité électronique du milieu,  $r_e = 2,82 \cdot 10^{-15}$  m le rayon classique de l'électron et  $\mu$  le coefficient d'absorption linéaire du milieu. Dans le cas de l'eau, nous avons  $\beta \approx 10,7 \cdot 10^{-9} \ll \delta \approx 3,4 \cdot 10^{-6}$  et qui sera donc négligé dans l'expression de l'indice de réfraction qui s'écrira :

$$n = 1 - \delta \quad (\text{II.50})$$

L'absorption pourra également être négligée pour les substances organiques entrant dans la constitution de nos films. Intéressons nous maintenant à deux relations importantes que vérifient les grandeurs  $\delta$  et  $\beta$  que nous venons de définir :

- L' angle critique

Lorsqu'une onde plane se propageant dans le vide arrive sur la surface d'un matériau d'indice de réfraction  $n$  sous un angle d'incidence  $\theta_i$ , elle est réfléchie avec un angle égal à l'angle d'incidence et elle est transmise (réfractée) avec un angle  $\theta_r$  selon la loi de Snell-Descartes :

$$\cos \theta_i = n \cos \theta_r \quad (\text{II.51})$$

Nous venons de voir que  $n$  est toujours inférieur à 1 d'une très faible quantité dans le cas des rayons X ce qui se traduit par l'existence d'un angle critique  $\theta_c$  pour lequel le phénomène de réflexion totale apparaît. Dans ce cas, l'angle de réfraction  $\theta_r$  s'annule et la relation (II.51) devient alors :

$$\cos \theta_c = n \quad (\text{II.52})$$

En utilisant l'expression (II.50) pour l'indice de réfraction et en effectuant un développement limité au 1<sup>er</sup> ordre du cosinus, l'angle critique étant inférieur à 1, nous pouvons écrire :

$$\begin{aligned} \cos \theta_c &\approx 1 - \frac{\theta^2}{2} \\ &= 1 - \delta \end{aligned} \quad (\text{II.53})$$

Il y aura donc réflexion totale pour un angle d'incidence inférieur ou égal à l'angle critique défini par  $\theta_c = \sqrt{2\delta}$ . Notons que l'angle critique dépend de la longueur d'onde du rayonnement par l'intermédiaire de  $\delta$  et qu'il sera toujours de l'ordre de quelques milliradians (notamment 2,6 mrad pour l'eau et 3,9 mrad pour le silicium).

- La longueur de pénétration

Nous venons de voir qu'il existe un angle critique  $\theta_c$  en dessous duquel l'angle de réfraction devient imaginaire. Dans l'hypothèse où le matériau considéré ne serait pas absorbant, le phénomène de réflexion totale apparaîtrait pour toute valeur de l'angle d'incidence inférieure à  $\theta_c$ . Il y aurait alors création d'une onde évanescente se propageant le long de la surface et dont la longueur de pénétration dépendrait de la longueur d'onde et de l'angle d'incidence. En réalité, la réflexion n'est pas totale car une partie de l'onde évanescente est absorbée. Notons que cette onde évanescente qui n'interagit que localement avec la matière lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante, dans la direction perpendiculaire à la surface et sur quelques dizaines à quelques centaines d'angströms, constitue une source bien adaptée à l'étude des films de Langmuir à l'interface eau-air et déposés sur surfaces solides.

## F. La mesure des propriétés de mouillage

Une fois les films formés, nous souhaitons étudier leurs propriétés de mouillage et pour cela nous avons mis au point un dispositif optique permettant la mesure des angles de contact de gouttelettes d'eau pure déposées sur les surfaces modifiées. La mesure de l'angle de contact  $\theta$  renseigne sur la mouillabilité de la surface.

La figure ci-dessous représente schématiquement le montage expérimental que nous avons utilisé :

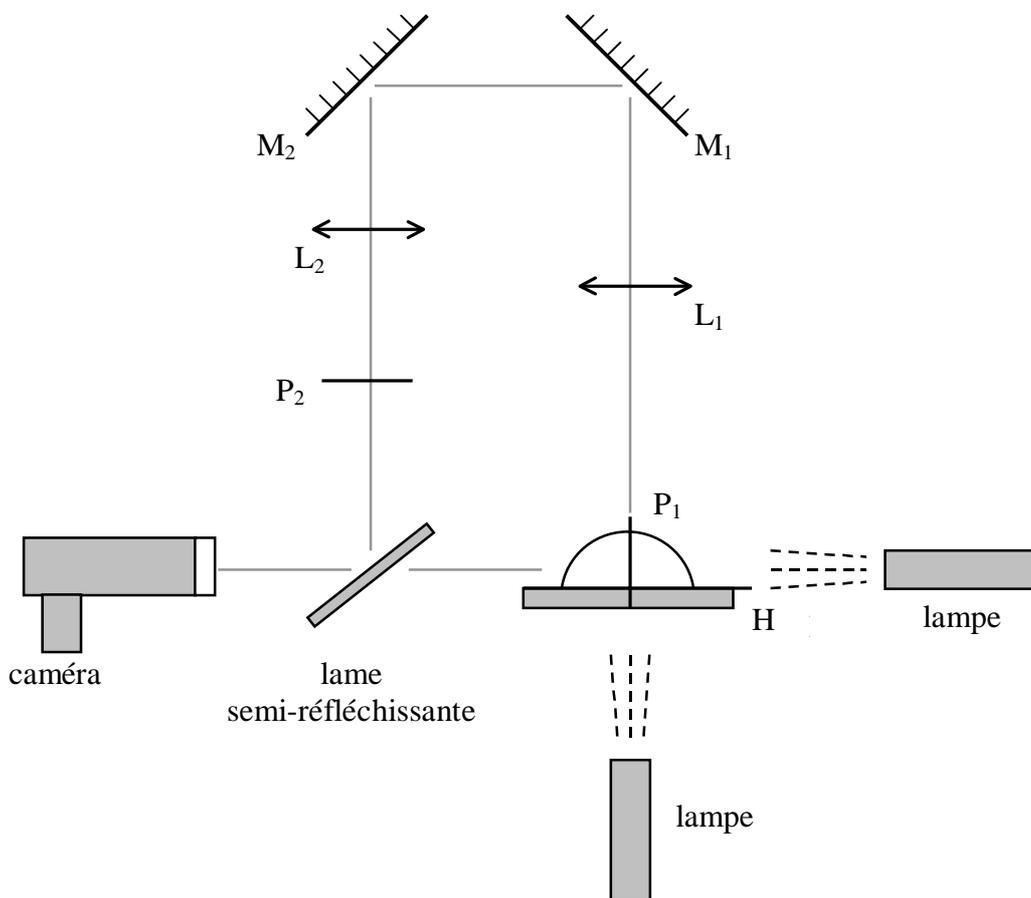


Figure II.21 : Représentation schématique du montage optique permettant la mesure de l'angle de contact d'une gouttelette d'eau pure sur une surface solide.

Le but recherché consiste à obtenir des vues de profil de la goutte (pour calculer l'angle de contact) mais également des vues de dessus (afin de contrôler la forme de la base de celle-ci, qui à priori est circulaire si le film est homogène mais qui pourrait éventuellement présenter des fluctuations si le film est inhomogène). Pour cela, nous avons utilisé deux lentilles ( $L_1$  et  $L_2$ ) de même focale formant un système afocal, deux miroirs ( $M_1$  et  $M_2$ ) ainsi qu'une lame semi-transparente.

Le système  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $M_1$  et  $M_2$  permet d'obtenir une image du plan H de grandissement 1 dans le plan  $P_2$  ; ce plan  $P_2$  peut être rendu symétrique de  $P_1$  par rapport à la lame semi-transparente car en translatant H, le plan  $P_2$  se translate à grandissement constant.

La lame semi-transparente permet de choisir l'image de la goutte que l'on souhaite obtenir. Pour cela, il suffit d'interposer un écran opaque sur l'un des deux trajets optiques. On ne recueille alors qu'une seule image que l'on peut ensuite acquérir par l'intermédiaire d'une caméra reliée à une interface pilotée par un logiciel (Optimas).

Le point délicat de ce montage concerne l'éclairage de la goutte. En effet, chaque vue nécessitant un éclairage différent, l'utilisation d'une lampe à fibre optique (une seule fibre) s'avère inadaptée lorsqu'il nous faut alterner les vues de dessus et les vues de profil de la goutte. Nous utilisons deux fibres optiques ce qui nous permet d'obtenir un système d'éclairage fixe. L'éclairage ne doit pas être trop intense pour éviter une évaporation trop rapide de la goutte mais il doit tout de même permettre de bien distinguer les bords de celle-ci. Afin de palier à ce problème, nous utilisons une fibre optique dont l'intensité de l'éclairage peut être modulée suivant les besoins. Nous disposons également de différents objectifs et de filtres que nous pouvons adapter à son extrémité. Il est également envisagé de saturer en humidité l'air à proximité de la goutte afin de réduire l'évaporation.

Ainsi, nous pouvons enregistrer les vues de profil et de dessus d'une même goutte afin de pouvoir mesurer directement l'angle de contact mais aussi de déduire de la forme de la goutte l'angle de contact avec plus de précision.

## **CHAPITRE III**

**Caractérisation des films mixtes d'acide stéarique et de FEP à  
l'interface eau-air.**



## A. Les molécules amphiphiles utilisées

La finalité des expériences menées au cours de cette étude consiste à étudier les propriétés de mouillage de surfaces hétérogènes très bien caractérisées. La technique de Langmuir-Blodgett nous permet d'obtenir de telles surfaces à partir d'un film de molécules amphiphiles déposées à l'interface eau-air. La formation de films mixtes à partir de deux molécules amphiphiles de natures différentes présente donc les caractéristiques recherchées. Cela nous amène maintenant à discuter des conditions du choix des molécules utilisées, i.e. une molécule à chaîne hydrophobe hydrocarbonée, un acide gras, mélangée à une molécule à chaîne partiellement fluorée.

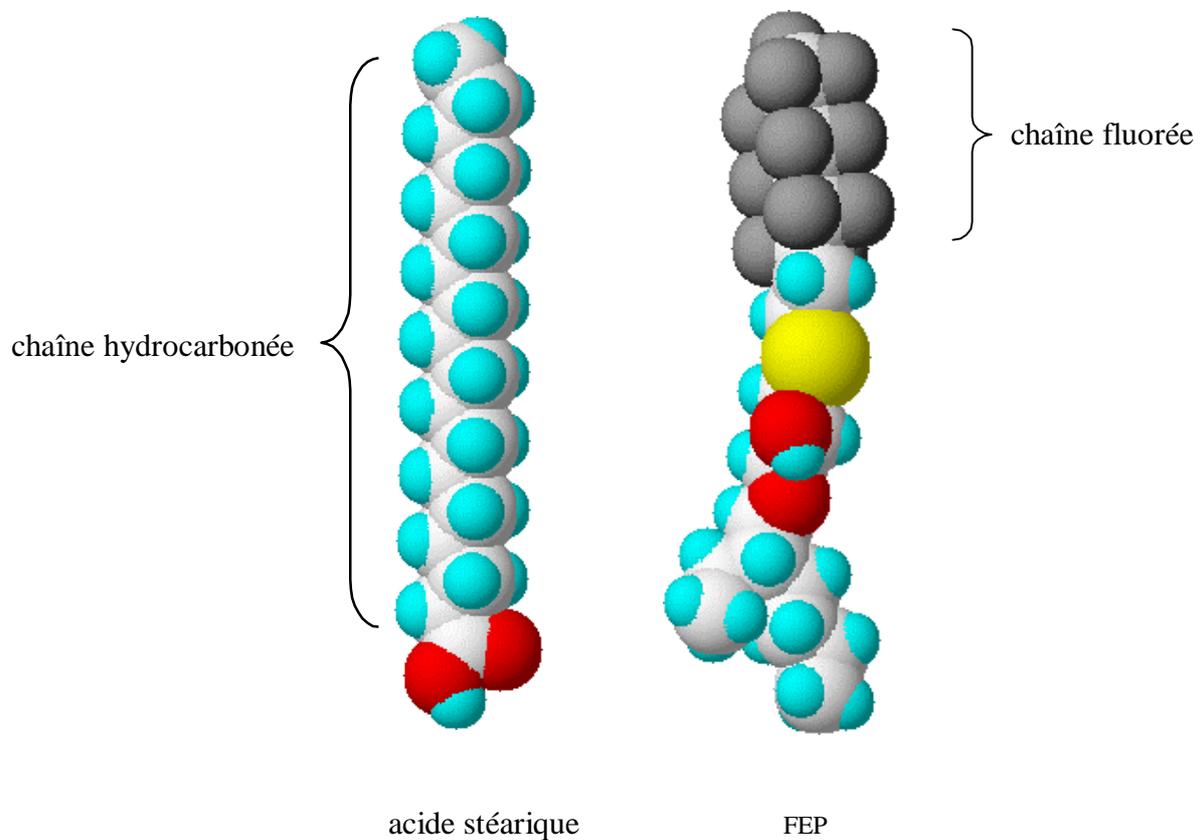
### **1. Pourquoi ces deux types de molécules ?**

Plusieurs critères nous ont amené à choisir un tel système :

- Les propriétés de mouillage : les chaînes hydrocarbonées et fluorées sont connues pour avoir des propriétés de mouillage différentes [65] ; ainsi, les angles de contact de gouttes d'eau déposées sur des surfaces couvertes de groupements  $\text{CH}_3$  et  $\text{CF}_3$  sont différents. Les atomes de fluor présentent en effet un caractère plus hydrophobe que les atomes d'hydrogène.
- Miscibilité des composés : les mélanges de chaînes hydrocarbonées et fluorocarbonées induisent en général des énergies libres de mélanges positives, ce qui laisse supposer que de tels mélanges peuvent présenter des séparations de phases. Lorsque la séparation de phase est complète, chaque phase est constituée d'une seule espèce chimique et l'on dispose ainsi d'un système « idéal » pour relier les caractéristiques de la surface à ses propriétés de mouillage.
- Sections des chaînes différentes : les atomes de fluor possèdent un diamètre plus important que les atomes d'hydrogène ce qui implique que les chaînes fluorées ont des sections plus importantes que les chaînes hydrocarbonées. L'avantage de cette différence

se révèle lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante : les pics de diffraction des molécules fluorées se situent en général à des valeurs du vecteur de diffusion inférieures à celles associées aux pics des molécules d'acides gras [66]. Connaissant la position relative des pics pour les deux composés purs, il est possible de tirer des informations sur la nature du mélange à partir des profils de diffraction obtenus pour les films mixtes.

## 2. Description des molécules utilisées



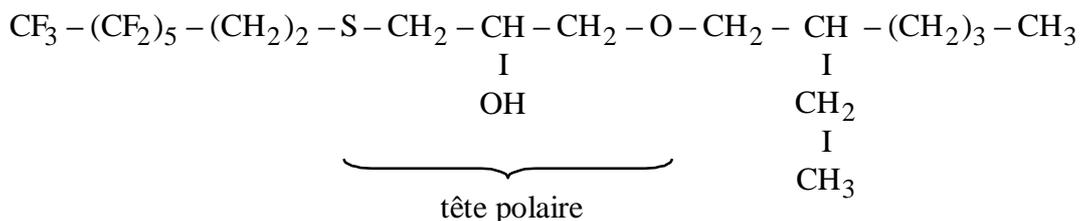
**Figure III.1** : Représentation des deux molécules utilisées lors de cette étude : à gauche la molécule d'acide stéarique et à droite la molécule à chaîne partiellement fluorée, le FEP. Les atomes de carbone sont représentés en blanc, l'hydrogène en bleu, l'oxygène en rouge, le fluor en noir et le soufre en jaune.

- L'acide stéarique

L'acide gras que nous avons utilisé au cours de cette étude est l'acide stéarique représenté sur la figure III.1. Comme tous les acides gras, cette molécule est constituée d'une chaîne hydrocarbonée saturée et non ramifiée ainsi que d'un groupement carboxylique COOH qui forme la tête polaire de la molécule. La formule chimique de cet acide est  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$  tandis que sa masse molaire est égale à 284 g/mol. C'est un produit de chez Sigma avec une pureté annoncée supérieure à 99%. Il est conditionné sous forme d'une poudre que l'on dissout dans une solution de chloroforme.

- La molécule fluorée

La molécule que nous avons utilisée possède une chaîne hydrophobe partiellement fluorée, les six derniers carbones de la chaîne comportant des atomes de fluor (figure III.1). La partie hydrophile de la molécule, i.e. la tête polaire, s'avère plus « large » que les têtes polaires des acides gras (remarquons notamment la présence d'un atome de soufre). La particularité de cette molécule se trouve dans la présence de deux petites chaînes hydrocarbonées ramifiées reliées à l'autre extrémité de la tête polaire. La masse molaire de cette molécule est de 566,47 g/mol tandis que sa formule chimique est la suivante :



Suivant la nomenclature adoptée en chimie, cette molécule porte le nom de 1-(2'-F-hexyléthylthio)-3-(2''-éthylhexyloxy)-2-ol-propane mais dans la suite nous l'appellerons simplement FEP. Cette molécule nous a été fournie par L'Oréal.

## **B. Etude thermodynamique du mélange acide stéarique / FEP**

L'étude thermodynamique des films de Langmuir à la surface de l'eau constitue l'étape fondamentale de toute étude postérieure du système. Il est ainsi possible de déterminer notamment, en analysant les isothermes de compression, la stabilité du film dans le temps ainsi que la présence éventuelle de transitions de phases.

### **1. Les isothermes de compression des composés purs**

Avant de chercher à savoir comment les deux types de molécules s'arrangent au sein des films mixtes, nous commençons par étudier les isothermes de compression des deux composés purs : l'acide stéarique qui a déjà fait l'objet de nombreuses études dans la littérature constitue donc un système relativement bien connu et la seconde molécule à chaîne hydrophobe partiellement fluorée, le FEP.

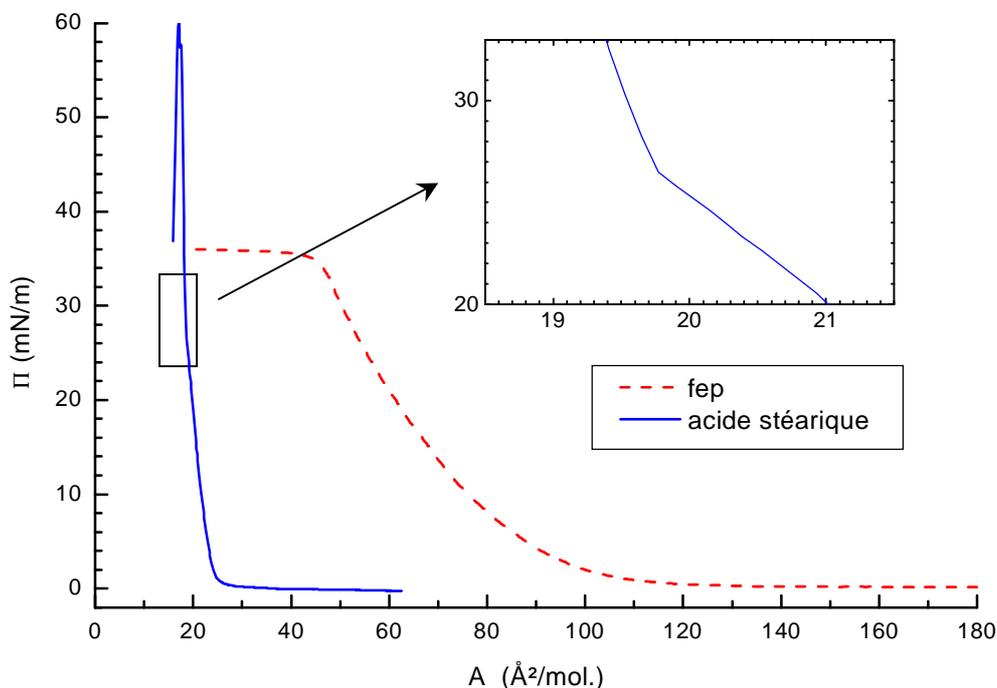


Figure III.2 : Isothermes de compression des deux composés purs, l'acide stéarique et le FEP, sur eau pure et à 20°C.

La figure III.2 présente les isothermes de compression obtenues pour les deux molécules déposées sur une sous phase d'eau pure et à température ambiante (20°C).

En ce qui concerne la molécule d'acide stéarique, l'allure correspond à ce qui a déjà été observé pour cette température dans la littérature [28]. La pression de surface demeure quasiment constante et proche de zéro pour une aire moyenne par molécule supérieure à 25 Å<sup>2</sup>/molécule, nous sommes dans le cas d'une coexistence entre la phase gazeuse et la mésophase inclinée L<sub>2</sub>. Vers 25 Å<sup>2</sup>/molécule, la phase gazeuse disparaît totalement et il ne reste que la phase L<sub>2</sub>. La pression de surface augmente de façon importante quand l'aire moyenne par molécule diminue, la compressibilité de cette phase étant relativement faible. Pour une pression de surface de 26 mN/m et une aire de 20 Å<sup>2</sup>/molécule, l'isotherme présente une rupture de pente qui correspond à la transition du 2<sup>e</sup> ordre entre la phase L<sub>2</sub> et une phase où les molécules sont redressées, la phase LS. Au-dessus de cette transition, seule la phase LS existe dont la compressibilité s'avère également peu importante ce qui conduit les molécules à s'effondrer pour une pression de surface de l'ordre de 50 mN/m.

L'isotherme de la molécule de FEP n'offre pas les mêmes caractéristiques que celle de l'acide stéarique. La pression de surface augmente lentement et de façon continue lorsque l'aire moyenne par molécule est inférieure à 120 Å<sup>2</sup>/molécule ce qui traduit généralement une absence d'organisation des molécules dans le film. Ce manque d'ordre peut s'expliquer par la nature particulière de la molécule, l'encombrement relativement important de la tête polaire ainsi que l'existence d'une seconde petite chaîne ramifiée (figure III.1). La molécule de FEP semble donc se trouver dans une phase de type liquide. A 36 mN/m, un plateau apparaît qui, comme nous le verrons lors de la visualisation du film par microscopie optique, correspond au collapse des molécules. L'apparition du collapse pour une aire moyenne par molécule importante (environ 50 Å<sup>2</sup>/molécule) confirme l'état désordonné de la molécule. En conclusion, l'isotherme de la molécule FEP apparaît donc simple, aucune transition de phase n'est détectée lors de la compression.

## 2. Les isothermes de compression des films mixtes

La figure III.3 présente les isothermes de compression obtenues pour les produits purs ainsi que pour les monocouches mixtes à différentes fractions molaires, x représentant la

fraction molaire d'acide stéarique.

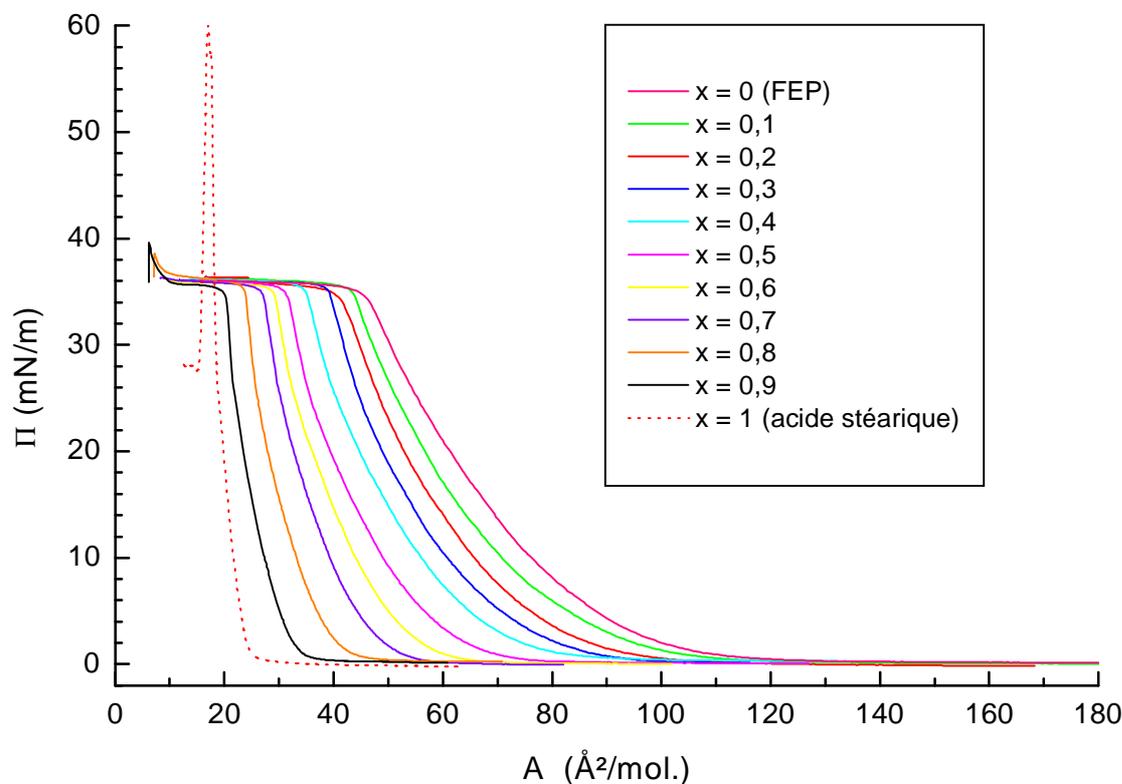


Figure III.3 : Isothermes de compression des produits purs et pour différentes fractions molaires du mélange acide stéarique / FEP sur eau pure et à 20°C (x représente la fraction molaire d'acide stéarique).

La première chose que l'on remarque concerne l'allure générale des isothermes des films mixtes qui est la même que celle obtenue pour le FEP, avec le même plateau de collapse à  $\pi = 36$  mN/m et ce, quelle que soit la fraction molaire x. On observe également que les isothermes obtenues pour des fractions molaires en acide stéarique supérieures à 0,8 présentent un changement de pente à 26 mN/m, identique à celui observé sur les isothermes d'acide stéarique pur (figure III.7). Une légère « remontée » de la pression de surface au-dessus du plateau à 36 mN/m est visible pour des fractions riches en acide stéarique, c'est-à-dire  $x \geq 0,8$ . La pression n'atteint cependant jamais la valeur trouvée pour le collapse de l'acide stéarique pur, phénomène dont nous reparlerons lors de l'étude par microscopie optique des films mixtes.

### 3. Propriétés thermodynamiques des films mixtes

A partir des isothermes obtenues pour les mélanges, il est possible de mesurer différentes grandeurs qui nous renseignent sur la nature du mélange à pression de surface donnée, en fonction de la fraction molaire [19,67-68]. Ce sont :

- l'aire moyenne par molécule  $A$
- la pression de collapse  $\pi_c$
- l'énergie de Gibbs d'excès  $\Delta G_E$  qui est une mesure des interactions entre les constituants du mélange. L'énergie de Gibbs d'excès à la pression de surface  $\pi$  est la différence entre l'énergie de Gibbs relative au mélange réel  $\Delta G_m^\pi$  et celle associée au mélange supposé idéal :

$$\Delta G_E = \Delta G_m^x - \Delta G_m^{\text{idéal}} \quad (\text{III.1})$$

où  $\Delta G_m$  est la différence entre l'énergie de Gibbs du mélange et celle des composés purs. L'expression de  $\Delta G_E$ , selon Goodrich [69], à la pression de surface  $\pi$ , est alors la suivante :

$$\Delta G_E = \int_0^\pi A d\pi - x_1 \int_0^\pi A_1 d\pi - x_2 \int_0^\pi A_2 d\pi \quad (\text{III.2})$$

avec  $A$  l'aire moyenne par molécule dans le mélange

$A_1$  et  $A_2$  les aires moyennes par molécule des deux composés purs

$x_1$  et  $x_2$  les fractions molaires des deux composés du mélange

Par définition, si  $\Delta G_E$  est égal à zéro, le mélange est idéal ; si  $\Delta G_E$  est négatif, les constituants sont miscibles et il existe des interactions attractives entre eux ; enfin, si  $\Delta G_E$  est positif, les interactions sont répulsives, le mélange n'est pas stable et se sépare en deux phases.

Examinons comment varient ces différentes grandeurs suivant le type de mélange que forment les deux composés.

- Les deux constituants forment un mélange idéal

Les interactions entre les deux espèces chimiques différentes composant le mélange sont les mêmes que celles existant entre molécules identiques. Par conséquent, l'aire moyenne par molécule obéit à la règle d'additivité :

$$A = x A_1 + (1 - x) A_2 \quad (\text{III.3})$$

où  $x$  est la fraction molaire de l'un des deux constituants,  $A_1$  et  $A_2$  les aires moyennes par molécule des composés purs à la pression de surface considérée. La courbe représentant  $A$  en fonction de  $x$  est donc une droite joignant  $A_1$  et  $A_2$ .

En ce qui concerne l'énergie de Gibbs d'excès, par définition même, elle est nulle. Enfin, on s'attend à ce que les isothermes du mélange ne présentent qu'une seule pression de collapse dont la valeur varie continûment avec la fraction molaire, de la pression de collapse de l'un des composés à celle du deuxième composé.

- Les deux constituants sont miscibles mais exercent entre eux des interactions attractives

Cette organisation se traduit par une déviation négative à la règle d'additivité puisqu'il y a une cohésion plus grande entre molécules différentes qu'entre molécules identiques. L'énergie de Gibbs d'excès est alors négative, le mélange des deux composés étant énergétiquement favorable. La pression de collapse est unique et varie continûment avec la composition, de la pression de collapse de l'un des composés purs à celle du deuxième composé.

- Les deux constituants sont miscibles mais exercent entre eux des interactions répulsives : séparation de phase partielle

Les molécules différentes sont en moyenne plus éloignées les unes des autres qu'elles ne le sont dans les films des composés purs. La cohésion est par conséquent plus grande entre molécules identiques qu'entre molécules différentes. Les interactions répulsives entre les constituants du mélange conduisent à une séparation de phases partielle. Le film est composé de domaines bidimensionnels formés par un mélange des deux types de molécules, dans une matrice continue constituée également par un mélange des deux espèces chimiques. La composition des domaines varie avec la fraction molaire  $x$  et avec la pression de surface.

Cet arrangement est responsable d'une déviation positive à la règle d'additivité des aires moyennes par molécule et de valeurs positives des énergies de Gibbs d'excès résultant de la nature répulsive des interactions entre les deux constituants du mélange. On doit également noter dans ce cas la présence de deux pressions de collapse (une pour chaque phase) dont les valeurs varient avec la fraction molaire.

- Les deux constituants sont totalement immiscibles : émulsion bidimensionnelle

Les interactions fortement répulsives entre les deux composés conduisent à une séparation complète de phases : le film est constitué de domaines bidimensionnels formés par l'une des espèces chimiques, dans une matrice continue de l'autre espèce. La règle d'additivité pour l'aire moyenne par molécule est alors vérifiée, de la même manière que dans le cas d'un mélange idéal. Par contre, la nature répulsive des interactions entre les deux constituants se traduit par des valeurs des énergies de Gibbs d'excès positives et d'autant plus que les interactions sont fortes.

Quant à la pression de collapse, il en existe deux, égales à celle de chaque composé pur et ne variant pas avec la composition du mélange.

Le tableau de la figure III.4 présente un résumé de l'évolution de l'aire moyenne par molécule, de l'énergie de Gibbs d'excès et de la pression de collapse en fonction du type de mélange que nous pouvons être amené à rencontrer. Il faut noter que la nature du mélange peut varier avec la composition  $x$  mais aussi en fonction de la pression de surface.

	Aire moyenne par molécule	$\Delta G_E$	Pression de collapse
<b><u>Systèmes monophasiques</u></b>			
mélange idéal	règle d'additivité	0 par définition	1 fonction de x
interactions attractives entre les constituants	déviatoin négative / $A_i$	$< 0$	1 fonction de x
<b><u>Systèmes diphasiques</u></b>			
séparation de phase complète	règle d'additivité	$> 0$	2 indépendantes de x
séparation de phase partielle	déviatoin positive / $A_i$	$> 0$	2 fonctions de x

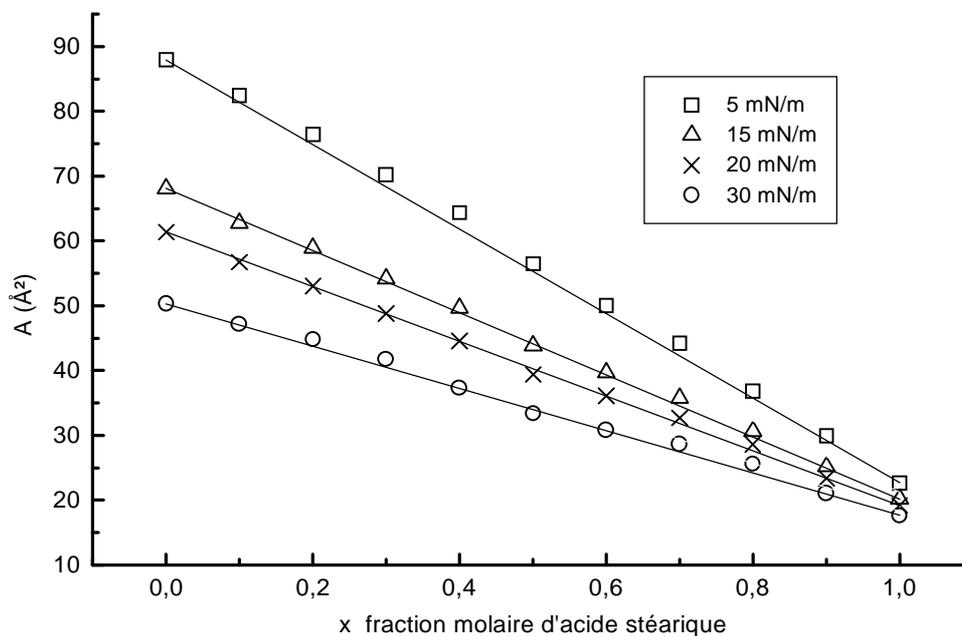
Figure III.4 : Résumé du caractère des différents paramètres thermodynamiques associés aux isothermes de compression selon la nature du mélange.

#### 4. Caractérisation des films mixtes acide stéarique / FEP

Munis de ces informations, nous pouvons maintenant étudier plus précisément les isothermes du mélange acide stéarique / FEP.

Nous avons tracé les courbes représentant l'aire moyenne occupée par une molécule dans le mélange en fonction de la fraction molaire x d'acide stéarique et cela, à différentes pressions de surface (tout les 5 mN/m pour des pressions de surface comprises entre 5 et 30 mN/m). Il suffit pour cela de relever, sur chaque isotherme de compression, les valeurs des aires moyennes par molécule correspondant aux pressions de surface. Afin d'apprécier la dispersion de nos mesures, nous avons réalisé plusieurs isothermes pour chaque fraction molaire du mélange. Les isothermes obtenues se superposant, seule une erreur sur le volume déposé pouvant occasionner un décalage de l'ensemble de l'isotherme, les valeurs des aires

moyennes par molécule pour chaque fraction molaire sont très proches. Les écarts trouvés ne sont en fait que peu significatifs.



**Figure III.5 :** Evolution de l'aire moyenne par molécule en fonction de la fraction molaire d'acide stéarique dans le mélange à différentes pressions de surface.

La figure III.5 montre les valeurs expérimentales de l'aire moyenne par molécule en fonction de la fraction molaire d'acide stéarique ainsi que les valeurs calculées à partir de la loi d'additivité (les droites joignant les aires des composés purs) pour quatre pressions de surface différentes, 5, 15, 20 et 30 mN/m. Nous pouvons observer que les valeurs de A, relevées sur les isothermes, suivent la loi d'additivité à toutes les pressions de surface considérées et quelle que soit la fraction molaire d'acide stéarique dans les films mixtes (notons que les valeurs de A pour des pressions de 10 et 25 mN/m ne sont pas représentées par soucis de lisibilité, ces valeurs suivant également la loi d'additivité).

Nous avons également calculé l'énergie de Gibbs d'excès  $\Delta G_E$  en fonction de la fraction molaire et à plusieurs pressions de surface (les mêmes que pour l'étude de la variation de l'aire moyenne par molécule). Il faut pour cela calculer les aires sous les courbes  $A(\pi)$  du mélange considéré et des composés purs.

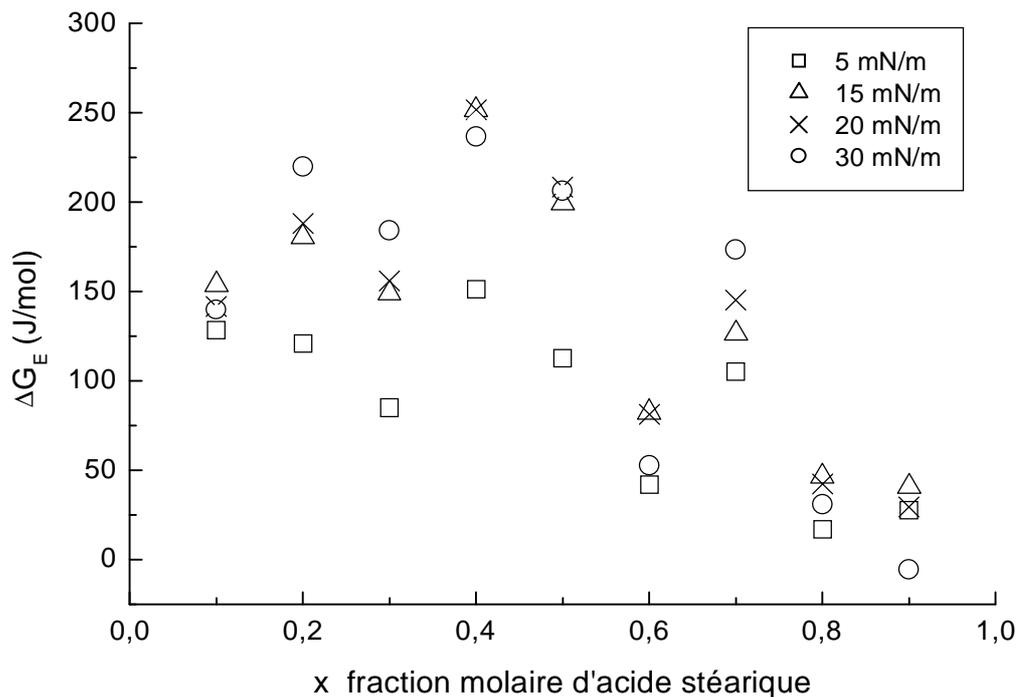


Figure III.6 : Energies de Gibbs d'excès en fonction de la fraction molaire d'acide stéarique du mélange pour différentes pressions de surface.

Etant donné que nous avons réalisé plusieurs isothermes pour chaque fraction molaire, nous avons plusieurs valeurs de  $\Delta G_E$  pour chaque pression de surface et chaque fraction molaire. La dispersion est relativement importante bien que les isothermes soient reproductibles mais il faut cependant noter que l'intérêt du calcul de  $\Delta G_E$  n'est pas tant dans sa valeur exacte que dans son signe et sa variation avec la fraction molaire et la pression de surface. Comme nous l'avons déjà évoqué auparavant, c'est le signe de  $\Delta G_E$  qui nous donne la nature des interactions entre les constituants du mélange.

La figure III.6 montre les valeurs moyennes de  $\Delta G_E$  obtenues en fonction de  $x$  pour différentes pressions de surface. Nous pouvons observer que les valeurs sont positives, même à très basse pression de surface, ce qui indique que les interactions entre les deux composants des films sont de nature répulsives. Il est donc probable que nous sommes en présence d'un mélange qui présente une séparation de phase. De plus, en tenant compte des erreurs expérimentales,  $\Delta G_E$  semble être indépendante de la pression de surface, ce qui signifie que

les interactions entre les deux espèces chimiques varient peu avec  $\pi$ . Dans ce cas, le nombre de molécules de type différent, qui interagissent, ne change pas de façon significative au cours de la compression du film, ce qui suggère une séparation de phase complète.

Enfin, à partir des isothermes de compression, nous avons relevé les pressions de collapse  $\pi_c$  correspondant à chacune des fractions molaires du mélange. L'étude de la dépendance de la pression de collapse avec la composition du mélange fournit de plus amples informations sur la miscibilité du système [19]. Les isothermes révèlent la présence d'une seule pression de collapse indépendante de  $x$  et égale à celle de la monocouche de FEP pure. Nous pouvons noter que l'on observe quelquefois une remontée de la pression de surface après le plateau, en particulier pour les mélanges riches en acide stéarique (figure III.7).

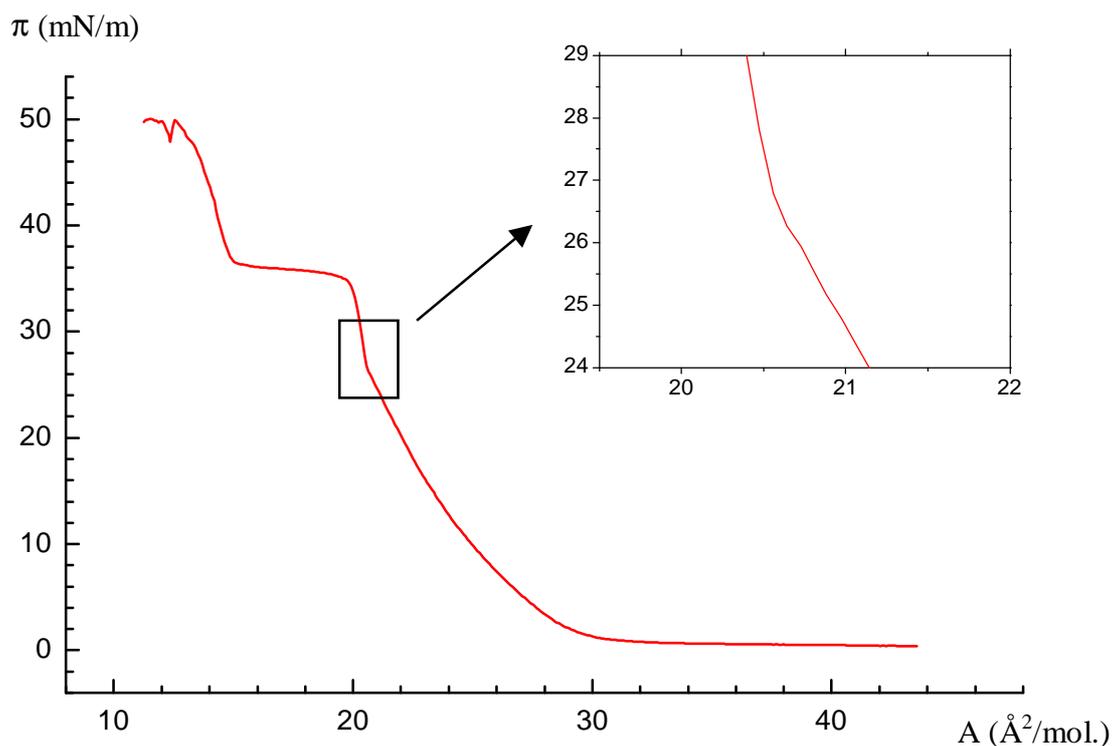


Figure III.7 : Isotherme de compression d'un film mixte entre l'acide stéarique et le FEP pour la fraction  $x = 0,95$ . La transition  $L_2$ -LS est visible à 26 mN/m et une remontée de la pression de surface est observée après le plateau à 36 mN/m.

La pression de collapse de l'acide stéarique n'est cependant jamais atteinte, même pour des aires moyennes par molécule très faibles (inférieures à  $15 \text{ \AA}^2/\text{mol}$ ). Pour des pressions de l'ordre de  $50 \text{ mN/m}$ , un phénomène de débordement survient et ne permet pas de comprimer davantage la monocouche. Nous pouvons légitimement supposer qu'il existe une seconde pression de collapse pour les films mixtes mais que nous ne sommes pas en mesure d'atteindre. Les observations des films mixtes par microscopie optique vont nous fournir une explication de ce comportement.

En conclusion de cette étude, nous pouvons dire que la correspondance entre les valeurs positives de l'énergie de Gibbs d'excès, les variations de l'aire moyenne par molécule et les pressions de collapse semble indiquer une séparation complète de phases aux pressions de surface étudiées et sur l'ensemble des fractions molaires (tableau de la figure III.4).

Cela signifie que les deux composants des films mixtes forment probablement deux phases séparées, même à faible fraction molaire de l'un des deux composants. La séparation de phase existe à faible pression, moins de  $5 \text{ mN/m}$ , ce qui indique des interactions répulsives fortes entre les deux composants. Cependant, l'utilisation de techniques complémentaires s'avère nécessaire pour confirmer les hypothèses que nous venons d'émettre, en particulier pour les mélanges très riches en l'un des deux constituants et les basses pressions de surface.

## C. Etude optique du mélange acide stéarique / FEP

Les techniques de microscopie de fluorescence et microscopie à l'angle de Brewster sont bien adaptées pour visualiser les séparations de phases si la taille des domaines est supérieure au micron (typiquement la limite de résolution de ces deux techniques). Nous avons étudié, avec les deux techniques, les monocouches pures ainsi que les différents films mixtes pour des valeurs de la fraction molaire de l'acide stéarique allant de  $x = 0,1$  à  $0,9$ .

### 1. Observation des films des composés purs

L'observation des films d'acide stéarique pur à basse pression de surface, moins de  $0,1$  mN/m, montre la coexistence entre des domaines de phase  $L_2$  tiltée et une phase gazeuse.

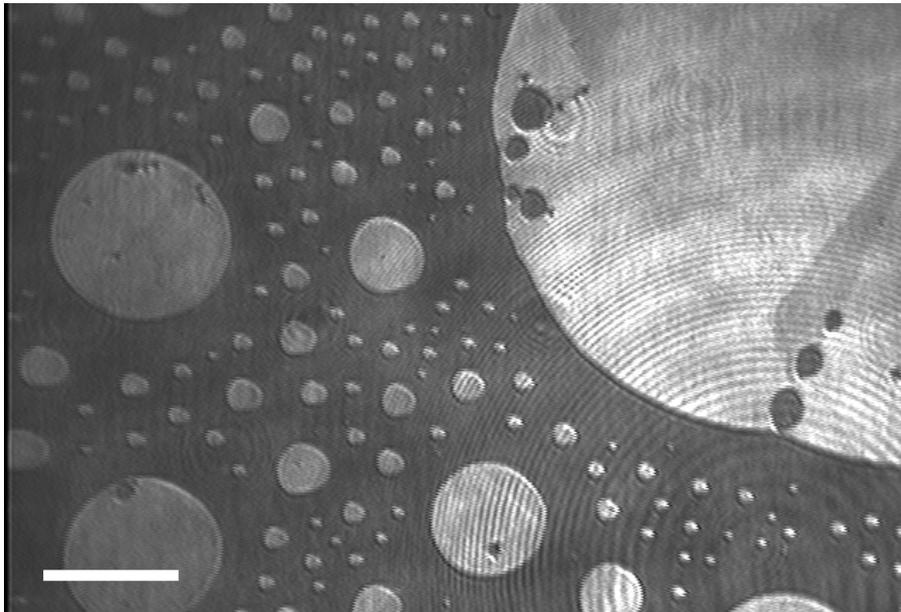


Figure III.8 : Image de microscopie à l' angle de Brewster d' un film d' acide stéarique pur sur eau et à pression nulle. La barre représente  $50 \mu\text{m}$ . De nombreux domaines de phase  $L_2$  coexistent avec une phase gazeuse uniforme et de couleur sombre.

Comme le montre l'image de la figure III.8 obtenue pour un film d'acide stéarique à pression de surface nulle en microscopie à l'angle de Brewster, les domaines de phase  $L_2$  apparaissent plus brillants que la phase gazeuse. La microscopie de fluorescence permet également les mêmes observations. Les tailles des domaines vont de plusieurs  $\mu\text{m}^2$  à plus d'un  $\text{mm}^2$ . En dessous d'environ  $200 \mu\text{m}^2$ , les domaines sont circulaires tandis que les domaines plus grands sont distordus par les forces dipolaires à longue portée [70-71]. Lors de la compression de la monocouche, les domaines se rapprochent les uns des autres jusqu'à ce que la phase gazeuse disparaisse lorsque la pression de surface commence à augmenter. Le film apparaît alors uniforme jusqu'au moment où de petits agrégats tridimensionnels apparaissent, correspondant au collapse du film. L'observation du film en microscopie à l'angle de Brewster avec analyseur (figure III.9) montre que les domaines de la phase  $L_2$ , en coexistence avec la phase gazeuse, sont optiquement anisotropes.

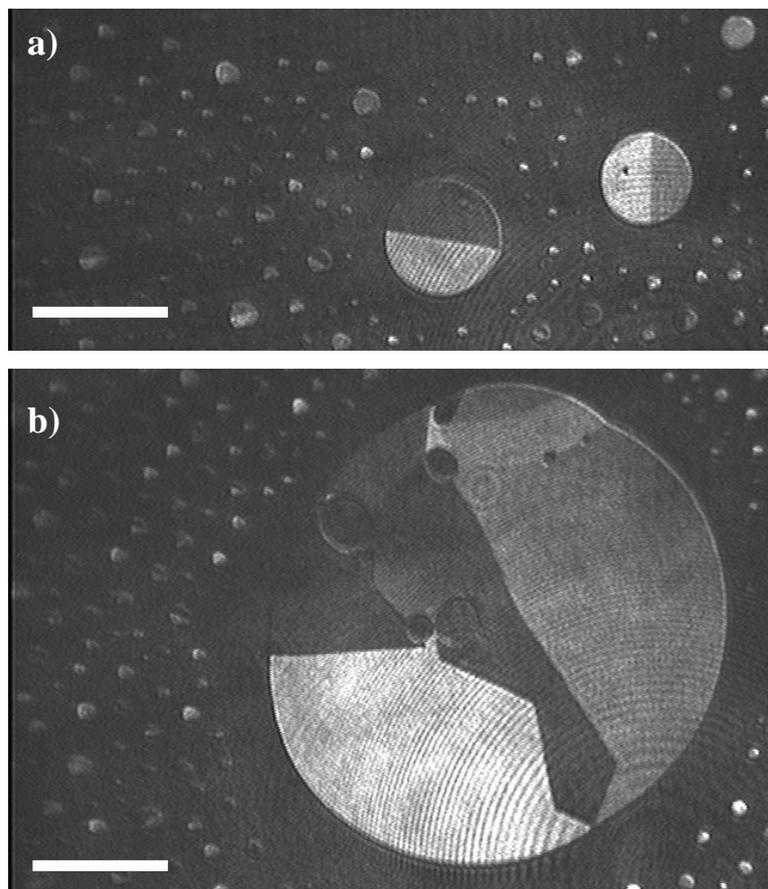


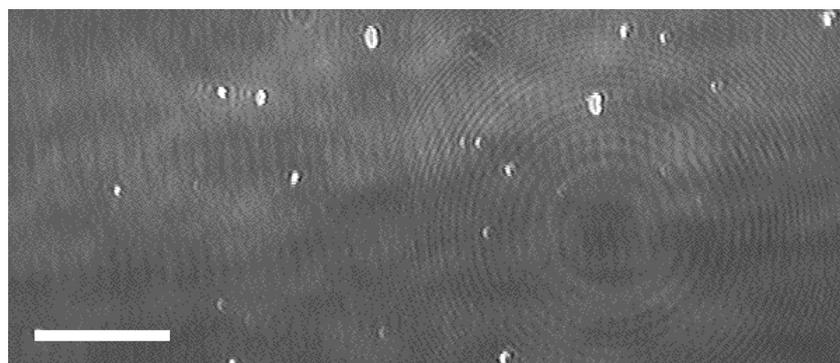
Figure III.9 : Film d'acide stéarique pur, à pression nulle, observé en microscopie à l'angle de Brewster avec analyseur. Les barres représentent  $50 \mu\text{m}$ .

Figure a) : texture des petits domaines

Figure b) : texture d'un domaine de grande taille

Les domaines sont divisés en régions de différents niveaux de gris uniformes. L'analyse des images montre que les petits domaines circulaires présentent entre deux et quatre divisions tandis que le nombre et la taille des régions varient largement au sein des domaines plus grands. A l'intérieur des grands domaines, nous pouvons noter la présence de trous de gaz ainsi que des lignes de défauts (image b) de la figure III.9). Ces observations sont en accord avec l'inclinaison des molécules dans la phase  $L_2$ . Les différentes régions dans les domaines correspondent à différentes orientations azimutales des molécules. En comprimant la monocouche, la transition de phase gaz- $L_2$  est atteinte et nous observons seulement la phase  $L_2$  qui possède la même texture que les domaines décrits juste auparavant. En comprimant davantage la monocouche, on observe une diminution continue de l'anisotropie optique de la monocouche et donc de l'angle de tilt jusqu'à sa disparition totale à la transition  $L_2$ -LS pour une pression de surface voisine de 26 mN/m. Au-dessus de la transition, le film apparaît ensuite uniforme dans la phase LS [72], ce qui s'avère en accord avec le fait que la phase LS est connue pour être non tiltée et hexagonale.

En ce qui concerne les films de FEP pur, nous les avons également observés en microscopie de fluorescence et en microscopie à l'angle de Brewster. Ils apparaissent uniformes tout au long de la compression. Aucune transition n'est visible, les molécules semblent donc en phase liquide comme pouvaient le laisser supposer les isothermes de compression. Pour une pression de surface de 36 mN/m, qui correspond au plateau sur les isothermes de compression, de petits agrégats 3d nucléent et grossissent, indiquant le collapse du film (figure III.10).

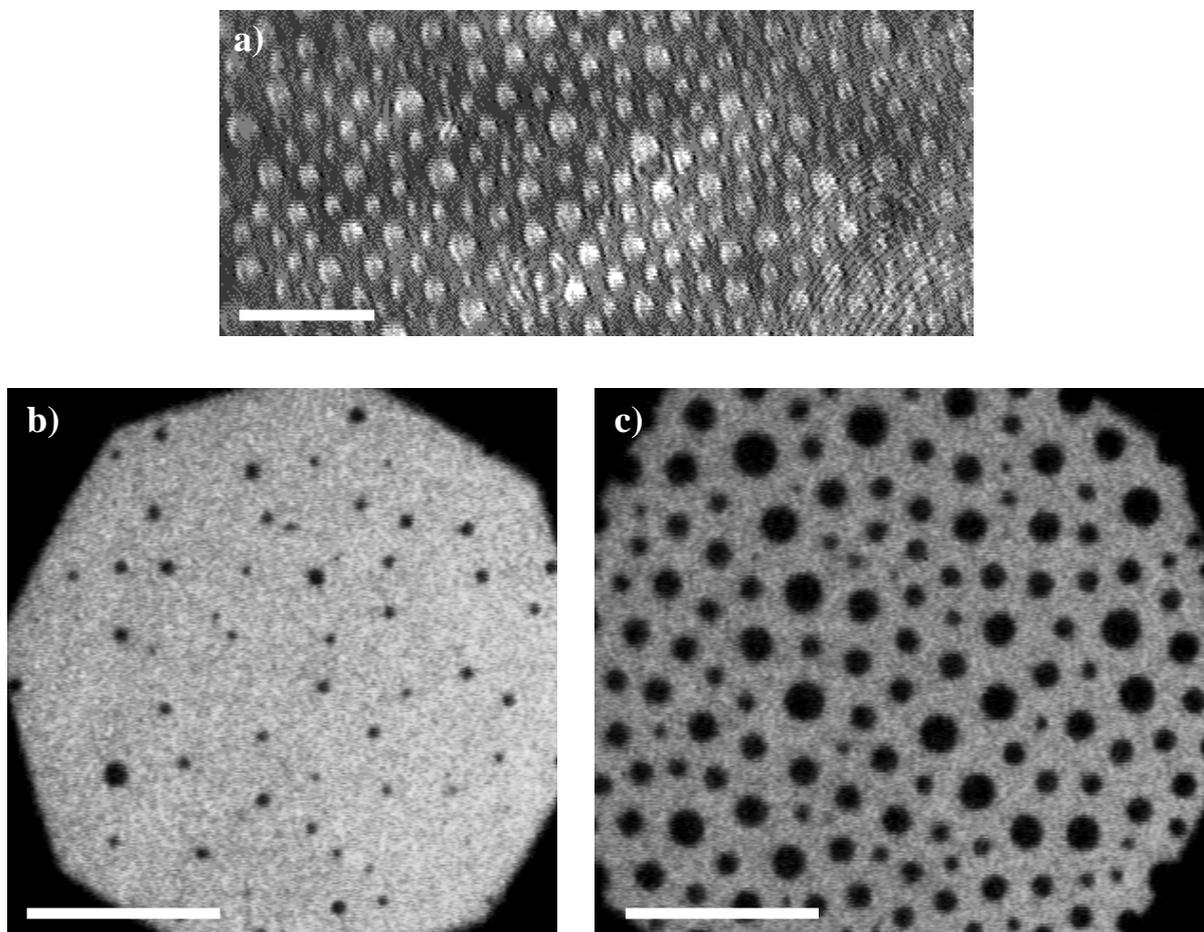


**Figure III.10** : Image de microscopie à l' angle de Brewster d' un film de FEP sur eau pure à  $\pi = 36$  mN/m. La barre représente 50  $\mu$ m. Les points blancs sur l' image indiquent le collapse du film, i.e. l' apparition d' objets tridimensionnels.

## 2. Observation des films mixtes

Connaissant la texture des films purs avec précision, nous pouvons porter notre attention sur les monocouches mixtes. Ces films ont été observés, pour différentes fractions molaires de l'un des deux constituants, aussi bien en microscopie à l'angle de Brewster qu'en microscopie de fluorescence.

Pour de très faibles valeurs de la pression de surface ( $\pi < 0,1$  mN/m), des domaines circulaires sont observés sur l'ensemble de la gamme des compositions molaires (figure III.11).



**Figure III.11** : Images de BAM (image a) et de microscopie de fluorescence (images b et c) à pression de surface nulle pour le mélange acide stéarique / FEP. Les barres représentent 50  $\mu\text{m}$ .

Image a) : fraction  $x = 0,7$

Image b) : fraction  $x = 0,3$

Image c) : fraction  $x = 0,7$

En fait, les domaines sont visibles quelle que soit la fraction. Ils apparaissent brillants en BAM (sans analyseur) tandis qu'ils sont de couleur sombre en microscopie de fluorescence ce qui signifie que les sondes utilisées se dissolvent préférentiellement dans la phase continue. Nous avons vu que les sondes fluorescentes sont, en général, expulsées de la phase la plus dense vers la phase la moins dense ce qui semblerait indiquer, d'après les études thermodynamiques et les observations optiques des films purs, que la phase continue comporterait essentiellement la molécule fluorée alors que les domaines seraient riches en acide stéarique. Cette hypothèse est confortée par le fait que les domaines occupent une aire de plus en plus importante lorsque la fraction molaire d'acide stéarique augmente comme le montrent les images de la figure III.12 :

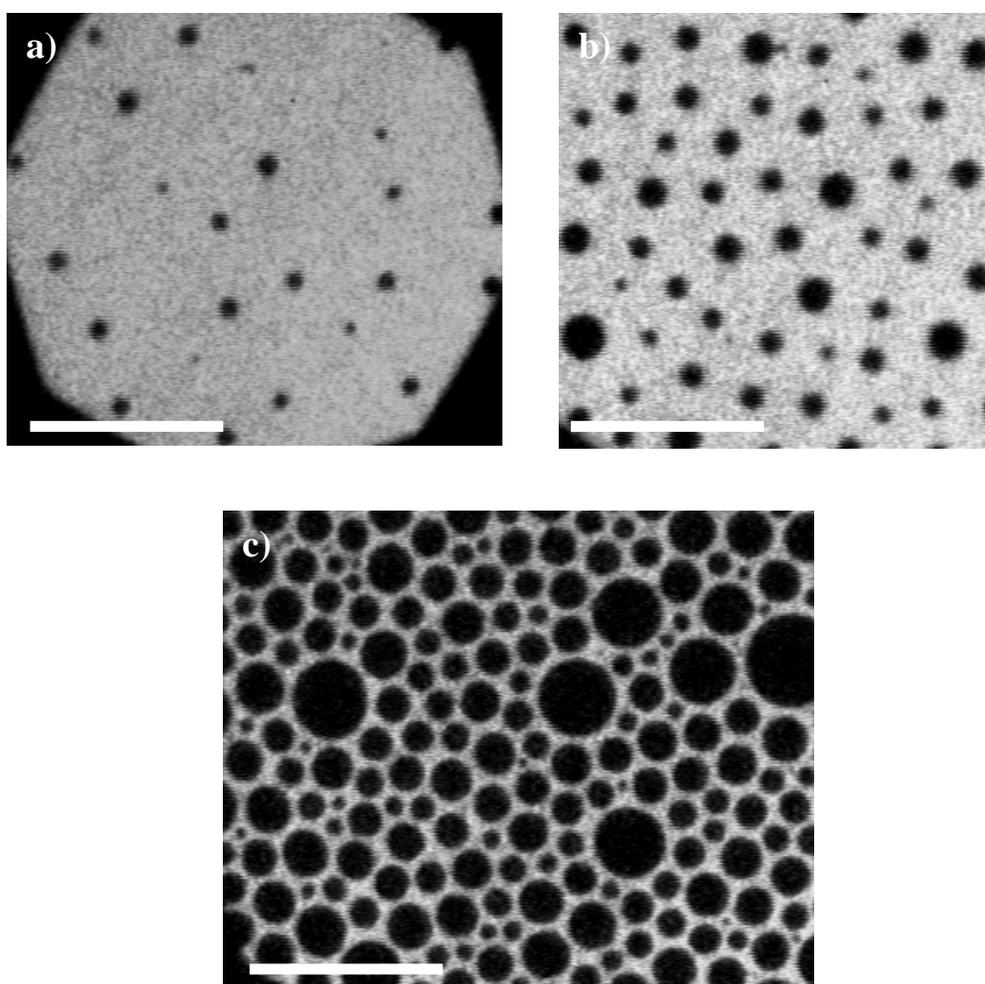


Figure III.12 : Images en microscopie de fluorescence du mélange acide stéarique / FEP sur eau pure et à  $\pi = 5$  mN/m pour différentes fractions molaires d'acide stéarique  $x$ . Les barres représentent 50  $\mu\text{m}$ .

- a)  $x = 0,2$
- b)  $x = 0,5$
- c)  $x = 0,9$

Pour  $x \leq 0,8$ , les domaines sont plutôt monodisperses ; leur taille augmente légèrement avec  $x$ , de 5 à 20 micromètres de diamètre. De plus, l'arrangement est quasi hexagonal, indiquant la présence de forces dipolaires à longue portée entre les domaines. Pour  $x \geq 0,9$ , on obtient des domaines avec une forte polydispersité.

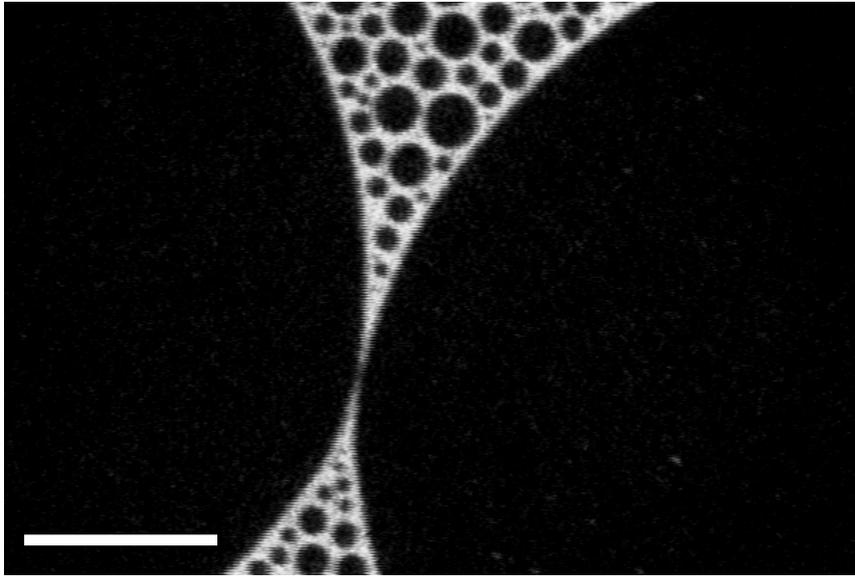


Figure III.13 : Image de microscopie de fluorescence pour la fraction  $x = 0,9$  du mélange acide stéarique / FEP. La barre représente 50  $\mu\text{m}$ .

Certaines images obtenues pour des fractions molaires d'acide stéarique égales à 0,9 ont montré de très grands domaines, de taille supérieure à celle de nos images (diamètres de plusieurs centaines de microns comme nous pouvons le voir sur l' image de la figure III.13). Ces domaines ne présentent plus la forme parfaitement circulaire observée pour les petits domaines. Ils sont déformés par les forces dipolaires à longue portée.

Nous avons également observé les films mixtes en microscopie à l'angle de Brewster avec analyseur. Il est intéressant de noter que la texture des domaines est la même que celle observée dans les petits domaines de phase  $L_2$  coexistants avec la phase gazeuse dans les monocouches d'acide stéarique pur. Une forte anisotropie optique relative à un tilt des molécules est détectée dans les domaines circulaires, pour l'ensemble des fractions molaires (figure III.14).

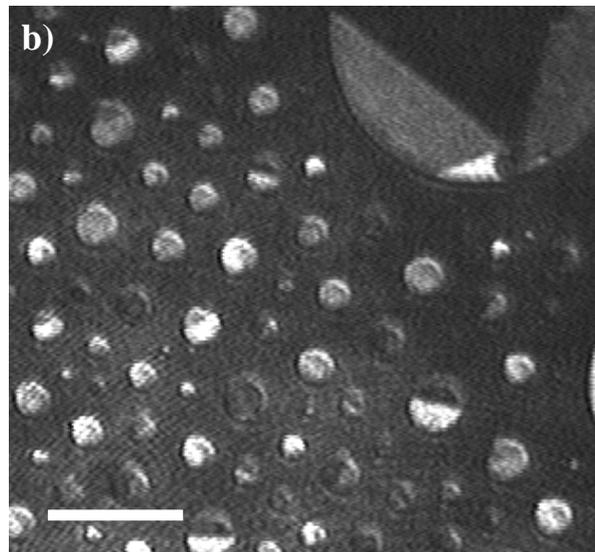
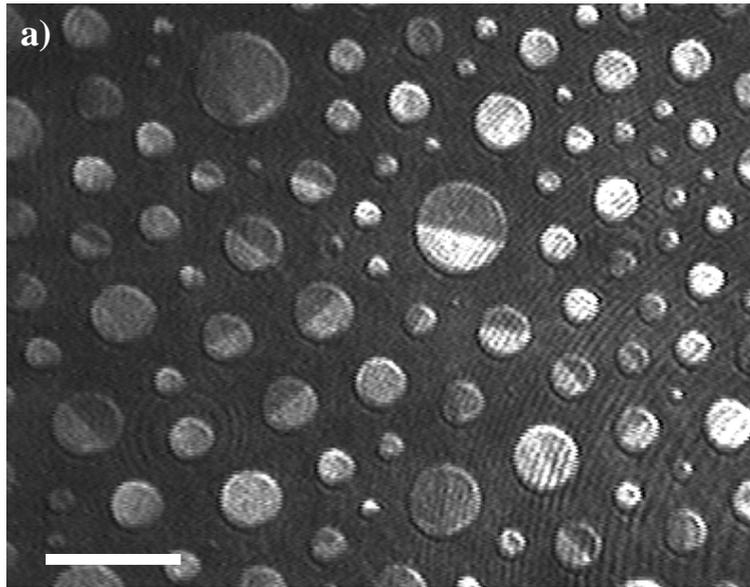


Figure III.14 : Images de microscopie à l'angle de Brewster avec analyseur pour la fraction molaire  $x = 0,8$  du mélange entre l'acide stéarique et le FEP. Les barres représentent  $50 \mu\text{m}$ .

Cette anisotropie optique indique la présence d'un ordre à longue portée de la direction d'inclinaison des molécules (sur plusieurs microns). Etant donné que la direction du tilt est liée à l'orientation du réseau, l'anisotropie optique disparaîtrait probablement si, même une faible proportion de molécules de FEP était présente dans les domaines. Par conséquent, les domaines semblent être constitués exclusivement d'acide stéarique. En ce qui concerne la phase continue, elle peut contenir éventuellement une faible proportion d'acide stéarique ;

cela semble néanmoins peu probable puisque des domaines d'acide sont observés même à très petite fraction molaire. Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par l'observation de la dissolution des sondes fluorescentes dans la phase continue quelle que soit la fraction molaire. Aucune inversion n'est visible pour les fractions molaires extrêmes, signe d'une richesse de la phase continue en FEP. La séparation de phase serait complète sur l'ensemble de la gamme des fractions molaires et des pressions de surface que nous avons considérées. De plus amples informations sur la composition exacte des deux phases seront obtenues par l'utilisation de la diffraction X en incidence rasante donnant l'arrangement moléculaire.

Nous avons également remarqué que les sondes utilisées en microscopie de fluorescence se dissolvent préférentiellement dans la phase  $L_2$  plutôt que dans la phase gazeuse dans les monocouches d'acide stéarique pur tandis qu'elles se dissolvent dans la phase continue plutôt que dans la phase dispersée pour les monocouches mixtes. Ce phénomène peut vraisemblablement être attribué à l'état liquide expansé de la monocouche de FEP, qui est moins ordonné que la phase  $L_2$  de l'acide stéarique.

Ensuite, lorsque l'on augmente davantage la pression de surface en comprimant les monocouches, la taille des domaines ne change pas de façon significative. Les domaines se rapprochent les uns des autres mais ils ne se déforment pas. Ils ne coalescent d'ailleurs jamais, ce qui implique la présence de forces dipolaires répulsives à longue portée entre les domaines [70-71]. En utilisant la microscopie à l'angle de Brewster avec analyseur, les domaines conservent la même texture que celle observée à basse pression de surface. Néanmoins, lorsque nous poursuivons la compression, nous observons la disparition de l'anisotropie optique à l'intérieur des domaines à la même pression de surface que dans les monocouches d'acide stéarique pur, i.e. 26 mN/m. Cela indique la transition de la phase tiltée  $L_2$  à la phase non tiltée LS, ce qui est encore en faveur d'une séparation de phase avec des domaines composés exclusivement d'acide stéarique. Cette transition, visible quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux composés sur nos images, n'est détectée sur les isothermes que lorsque la fraction molaire d'acide stéarique est supérieure à 0,8. Il est probable que, pour  $x < 0,8$ , la fraction de surface couverte par l'acide stéarique ne soit pas suffisante. Finalement, quand la pression de surface atteint le plateau à 36 mN/m sur les isothermes, nous pouvons observer des agrégats tridimensionnels localisés dans la phase continue qui grossissent lors de la compression (figure III.15). Cela confirme la composition en FEP de la phase continue, 36 mN/m étant la pression de collapse du FEP pur.

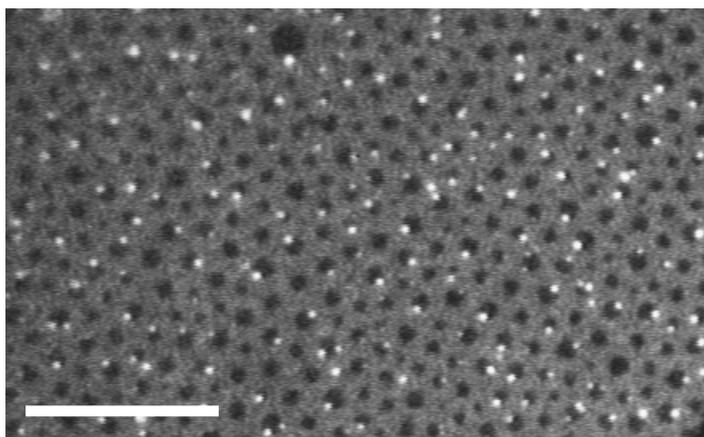


Figure III.15 : Image de microscopie de fluorescence d'un film mixte acide stéarique / FEP pour la fraction  $x = 0,5$  et à  $36 \text{ mN/m}$ . La barre représente  $50 \mu\text{m}$ .

Nous avons remarqué que, même sous une compression importante du film, les domaines d'acide stéarique demeurent intacts. Ils ne coalescent pas et conservent leur forme circulaire. Ce sont les cristaux de FEP qui grossissent lors de la compression du film, ce qui ne permet pas de comprimer suffisamment les domaines d'acide pour observer leur collapse. C'est pour cette raison que les isothermes présentent quelquefois une remontée de la pression de surface après le plateau à  $36 \text{ mN/m}$ , pour les films riches en acide, sans pouvoir néanmoins atteindre la pression de collapse de celui-ci. Cela explique pourquoi les isothermes des films mixtes présentent seulement la pression de collapse du film FEP pur.

Notons également que les films mixtes formés d'acide stéarique et de FEP présentent une caractéristique peu commune : nous n'avons jamais observé d'inversion de phase même lorsque la proportion d'acide est très importante. Pour  $x = 0,95$ , des domaines d'acide stéarique sont toujours observés dans une matrice continue de FEP.

### **3. Etude statistique des images de microscopie de fluorescence**

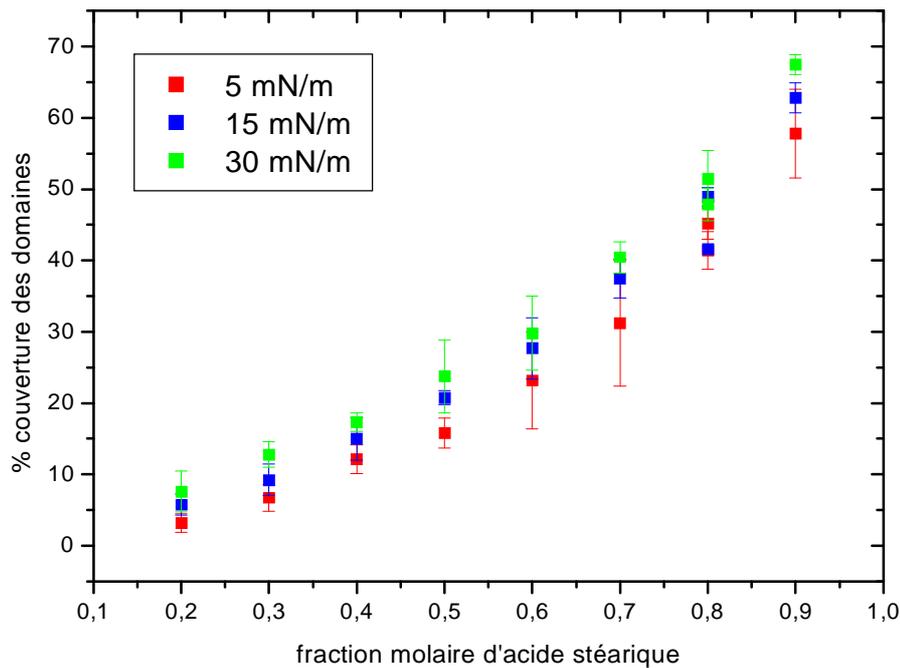
Nous allons présenter une étude statistique effectuée sur les images obtenues par microscopie de fluorescence pour les films mixtes composés d'acide stéarique et de FEP. Ces

images ont été réalisées pour différentes fractions molaires d'acide stéarique et pour trois pressions de surface, 5, 15 et 30 mN/m. La dernière de ces pressions a été choisie pour une raison bien précise, elle correspond à la pression de surface à laquelle nous envisageons de transférer les films sur des substrats solides. Nous souhaitons également corréler ces observations avec les résultats obtenus en diffraction X sous incidence rasante. Nous avons également opté pour une pression beaucoup plus basse, 5 mN/m, ainsi que pour une valeur intermédiaire, 15 mN/m.

La sonde fluorescente que nous avons utilisée au cours de cette étude a été présentée dans le chapitre 2, il s'agit du marqueur fluorescent NBD cholestérique (figure II.5). La proportion de sondes dans les films mixtes a été adaptée suivant la quantité de FEP qui entre dans la constitution de ceux-ci ; nous avons en effet observé que les sondes se dissolvent préférentiellement dans la phase continue. Cette précaution garantit un contraste optique suffisant pour obtenir des images de bonne qualité tout en conservant une quantité de sondes relativement peu importante (moins de 0,1 % du nombre de moles total). Une fois les images réalisées, le traitement de celles-ci est effectué en utilisant le logiciel Optimas. La procédure consiste à déterminer la valeur seuil de niveau de gris qui permet de distinguer nettement les domaines de couleur sombre de la phase homogène plus claire. Le logiciel permet ensuite d'analyser l'image et de déterminer le contour des domaines. Nous avons ensuite accès à différentes informations sur ces derniers : leur taille ainsi que la proportion de surface couverte par chacune des deux phases.

#### a) Taux de couverture

Pour chacune des fractions molaires et des pressions de surface, une dizaine d'images sont prises en compte de façon à obtenir une statistique raisonnable et de pouvoir évaluer la dispersion des mesures. Les résultats obtenus pour la surface couverte par les domaines d'acide sont présentés en figure III.16. Nous pouvons remarquer que le taux de couverture des domaines augmente de façon quasi continue avec la proportion d'acide dans les films et ce quelle que soit la pression de surface. Il semble également qu'il existe peu de variations lors de la compression du film. Ces résultats correspondent d'ailleurs aux observations que nous avons faites au préalable.



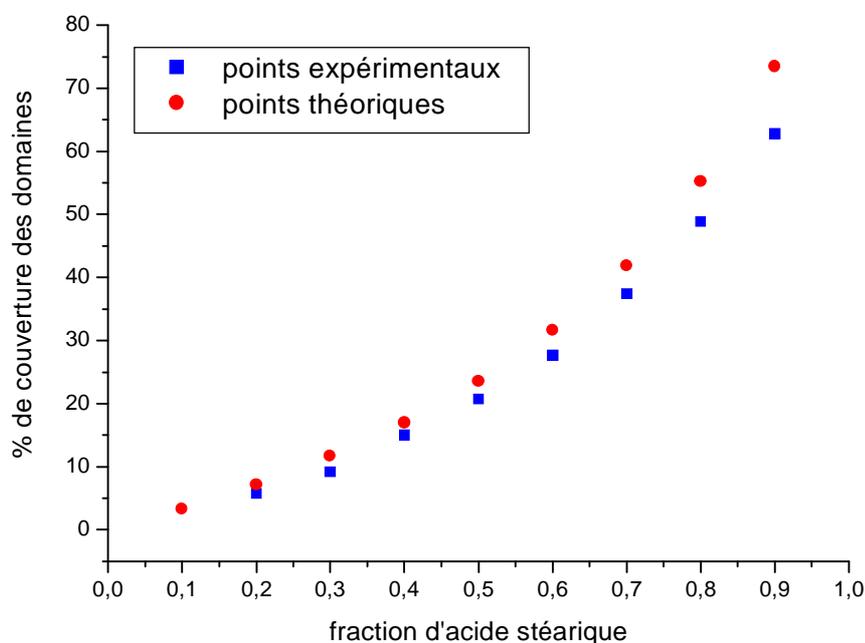
**Figure III.16** : Représentation du taux de couverture par les domaines d'acide stéarique en fonction de la fraction molaire d'acide et pour trois pressions de surface différentes. Ces valeurs ont été déterminées à partir d'images de microscopie de fluorescence.

Il est ensuite intéressant de corréler ces mesures aux valeurs que l'on peut calculer à partir des isothermes de compression des films. Nous avons relevé, sur les isothermes des deux composés purs, la valeur des aires moyennes par molécule pour les trois pressions de surface. Le pourcentage de surface couverte par les molécules d'acide stéarique est alors donné par la formule suivante :

$$\% \text{ acide stéarique} = \frac{A_{as}}{A_{as} + \left(\frac{1-x}{x}\right)A_{fep}}$$

avec  $A_{as}$  et  $A_{fep}$  les aires moyennes par molécules relevées sur les isothermes d'acide stéarique et de FEP respectivement ( $x$  représente la fraction molaire d'acide stéarique dans les films mixtes).

La figure III.17 présente la comparaison entre les résultats obtenus à partir des images de fluorescence et ceux calculés à l'aide des valeurs relevées sur les isothermes de compression pour une pression de 15 mN/m.



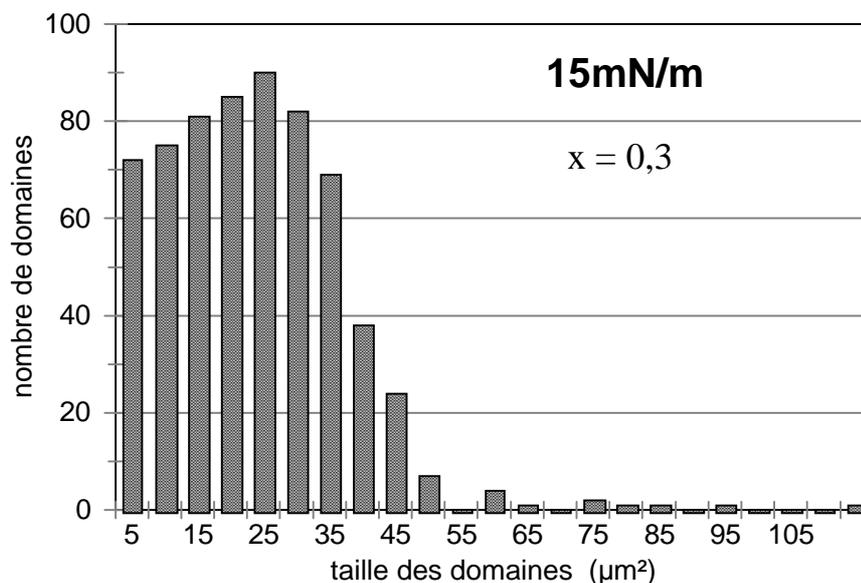
**Figure III.17** : Comparaison des taux de couverture déduits des images de fluorescence (points « expérimentaux ») avec les valeurs calculées à partir des isothermes de compression (points « théoriques ») pour les films mixtes à 15 mN/m.

Les valeurs trouvées dans les deux cas sont assez proches même si les images de fluorescence donnent des taux de couverture inférieurs à ceux calculés à partir des isothermes, l'écart maximal ne dépassant cependant pas 10 %. Cette tendance, que nous avons retrouvée pour les trois pressions de surface, s'explique de la façon suivante : lors du traitement des images, le logiciel ne peut tenir compte des domaines dont la taille est inférieure à la limite de résolution du microscope. Il existe probablement beaucoup de domaines « trop petits » qui ne se dégagent pas du bruit de fond ou non résolus et que nous ne pouvons prendre en compte dans les statistiques. Il est très difficile de quantifier avec précision l'ordre de grandeur de la surface occupée par ces domaines mais nous pouvons légitimement penser qu'elle correspond à la différence que nous avons notée pour les deux courbes de la figure III.17.

Notons que la différence entre les points augmente avec la fraction molaire d'acide dans les films. Ceci confirme en fait l'hypothèse que nous venons d'émettre : en effet, nous avons remarqué que le nombre des domaines d'acide augmentait avec  $x$ . Nous pouvons donc supposer que le nombre de domaines que nous ne pouvons observer sur les images de fluorescence augmente lui aussi avec la fraction molaire. D'ailleurs, si nous calculons le rapport entre les taux de couverture trouvés par les deux manières différentes, nous trouvons que celui-ci demeure constant suivant  $x$ .

### b) La polydispersité

Afin de quantifier les observations concernant la polydispersité, nous avons tracé des histogrammes de répartition de la taille des domaines d'acide pour différentes pressions de surface et pour l'ensemble des films mixtes pour lesquels nous avons réalisé des images de fluorescence. Les résultats obtenus pour les fractions  $x = 0,3$  et  $x = 0,8$  à  $15 \text{ mN/m}$  sont présentés sur la figure III.18. Nous trouvons que les domaines sont moins polydispersés pour les faibles fractions molaires ( $x < 0,7$ ). Les tailles caractéristiques varient entre  $5$  et  $50 \mu\text{m}^2$  ; très peu de très « gros » domaines sont observés. Dès que les films comportent une forte proportion d'acide, pour  $x > 0,7$ , des domaines de tailles variées coexistent, ce qui corrobore les observations faites dans la section précédente.



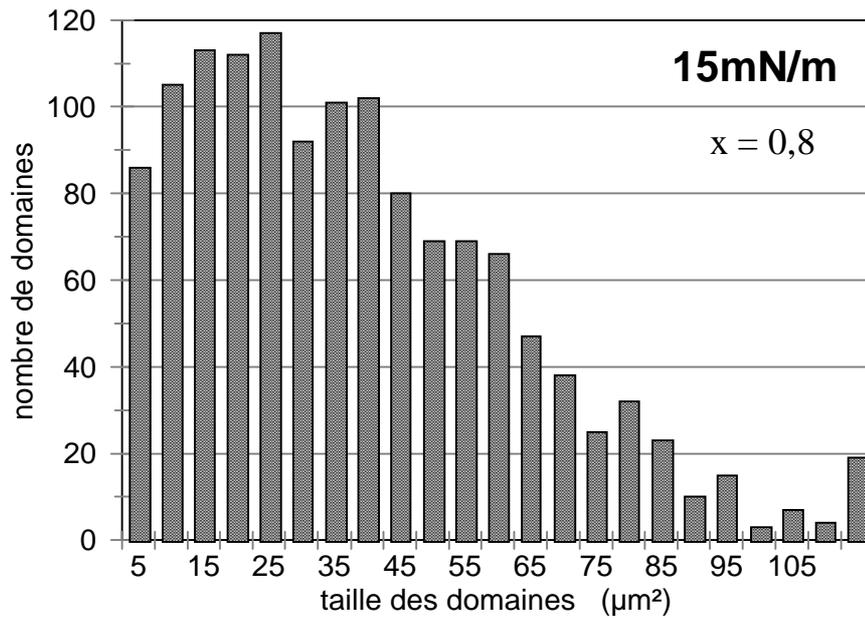


Figure III.18 : Histogrammes de répartition des domaines suivant leur surface pour deux fractions molaires différentes du mélange entre l'acide stéarique et le FEP à 15 mN/m. La figure du haut correspond à la fraction  $x = 0,3$  tandis que celle du bas rassemble les résultats obtenus pour  $x = 0,8$ . La dernière colonne regroupe les domaines dont la surface est supérieure à  $120 \mu\text{m}^2$ .

#### 4. conclusion

En conclusion, la correspondance entre les analyses thermodynamiques et les observations optiques nous permet de supposer que nous sommes en présence d'une séparation de phase complète des deux composants pour l'ensemble des fractions molaires et quelle que soit la densité du film. Des domaines circulaires d'acide stéarique sont observés dans une phase continue qui semble formée exclusivement de FEP. Les mêmes transitions de phase que pour les monocouches pures sont observées dans chacune des deux phases, ce qui indique que chaque composant de la monocouche mixte se comporte indépendamment de l'autre. Pour confirmer la séparation de phases complète, en particulier pour les mélanges riches en l'un des composés purs, l'utilisation de la diffraction X sous incidence rasante qui permet de déterminer avec précision l'arrangement moléculaire au sein des films est nécessaire.

## **D. Etude du mélange acide stéarique / FEP en diffraction X sous incidence rasante**

Après avoir étudié les films par des méthodes thermodynamiques et par les méthodes optiques qui sont des techniques d'étude de la matière à l'échelle mésoscopique, il est important de regarder ce qui se passe à l'échelle moléculaire. Pour cela, nous avons réalisé des expériences de diffraction des rayons X sous incidence rasante qui se révèlent particulièrement bien adaptées pour l'étude des films de Langmuir [29,73-75]. A l'aide de cette technique, il est possible de déterminer l'arrangement moléculaire au sein des monocouches mixtes et de le comparer à celui obtenu pour les films purs d'acide stéarique et de FEP. Nous savons que la section des chaînes hydrocarbonées est inférieure à celle des chaînes fluorées. Cela se traduit, lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante, par des pics de diffraction à des valeurs de  $Q_{xy}$  inférieures pour les molécules à chaînes fluorées. A titre d'exemple, les acides gras linéaires à longue chaîne présentent des profils de diffraction<sup>a</sup> avec un ou plusieurs pics pour des valeurs de  $Q_{xy}$  comprises entre 1,5 et 1,7 Å<sup>-1</sup>. Les pics de diffraction se situent plutôt à des valeurs inférieures à 1,3 Å<sup>-1</sup> pour les acides à chaînes perfluorées (nous considérons ici uniquement les pics dits du « premier ordre »). En étudiant les profils de diffraction des composés purs et en les comparant avec ceux obtenus pour les films mixtes, il devrait être possible de lever l'incertitude quant à la nature de la séparation de phase des mélanges.

En effet, si les monocouches mixtes présentent une séparation de phase complète alors, nous devrions retrouver les pics de diffraction correspondant aux composés purs, sans modification de position de ceux-ci. Dans le cas d'une séparation de phase partielle, la disparition ou le déplacement en  $Q_{xy}$  des pics de diffraction devrait être observé. En conséquence, le comportement des mélanges des deux molécules amphiphiles devrait pouvoir être déterminé sans équivoque, même pour une faible fraction molaire de l'un des deux constituants du mélange.

---

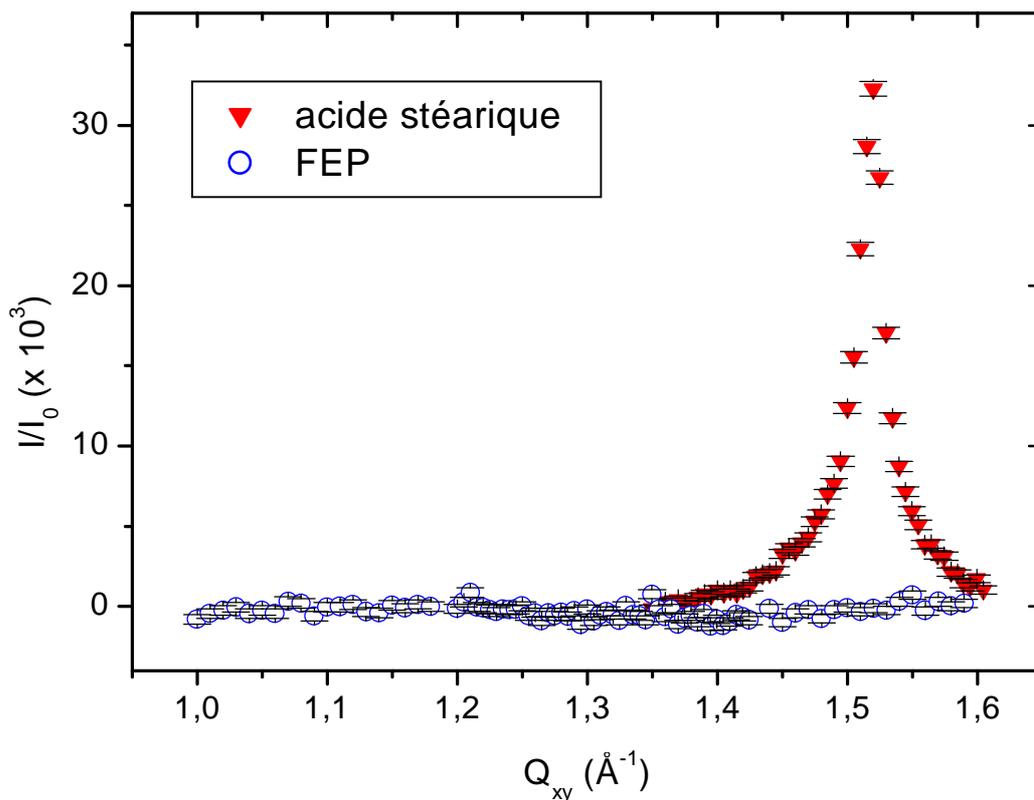
<sup>a</sup> Un profil de diffraction représente l'intensité diffractée en fonction de la composante dans le plan du vecteur de transfert,  $Q_{xy}$ . Le scan est intégré suivant  $Q_z$ , la composante hors du plan.

Nous avons décidé d'étudier les films à deux pressions de surface différentes ; tout d'abord à 30 mN/m qui est la pression de surface à laquelle nous souhaitons transférer les films sur substrats solides puis à une pression de 5mN/m, afin d'étudier l'organisation des molécules à basse pression de surface.

## 1. Etude des films à 30 mN/m

### a) Les films des composés purs

La figure ci-dessous présente le profil de diffraction obtenu pour les deux monocouches des composés purs à 30 mN/m et sur eau pure. L'intensité diffractée est représentée en fonction de  $Q_{xy}$ , la composante dans le plan du vecteur de transfert (le spectre est intégré suivant la composante hors du plan,  $Q_z$ ).



**Figure III.19** : Intensité diffractée en fonction de la composante dans le plan du vecteur de transfert pour les deux films purs à 30 mN/m et sur eau pure (le spectre est intégré suivant  $Q_z$ ).

Pour la monocouche de FEP pur, le profil de diffraction ne montre aucun pic et ce sur l'ensemble de la plage de valeurs de  $Q_{xy}$  étudiée (entre 1 et  $1,6 \text{ \AA}^{-1}$ ). L'absence de pic confirme donc l'hypothèse émise lors des études précédentes, les molécules de FEP sont désordonnées au sein des films, dans un état de type liquide. Ce désordre peut être attribué à la structure particulière de la molécule, une tête polaire relativement large associée à une seconde chaîne aliphatique ramifiée (figure III.1).

En ce qui concerne l'acide stéarique, les profils de diffraction obtenus à  $30 \text{ mN/m}$  révèlent la présence d'un unique pic, pour une valeur de  $Q_{xy}$  égale à  $1,520 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ . La composante hors du plan de l'interface du vecteur de diffusion,  $Q_z$ , atteint sa valeur maximale en  $0 \text{ \AA}^{-1}$ . Nous sommes donc en présence de molécules dont les chaînes sont normales à la surface de l'eau et organisées dans un réseau hexagonal. Ces conclusions correspondent exactement à ce qui a déjà été observé pour les films d'acide stéarique à  $30 \text{ mN/m}$  et  $20^\circ\text{C}$  [39] : la monocouche se trouve dans la phase LS.

A partir de la position du pic de diffraction, nous pouvons déduire les paramètres de la cellule pour un réseau hexagonal (nous adoptons cependant les notations relatives au réseau rectangulaire centré à deux molécules par maille). Pour ce type de réseau, les plans moléculaires  $\{0,2\}$ ,  $\{1,1\}$  et  $\{1,\bar{1}\}$  sont tous espacés d'une distance égale,  $d$ , liée à la position du pic de diffraction dans le plan  $Q_{xy}$  par la relation :

$$d = \frac{2\pi}{Q_{xy}} \quad (\text{III.4})$$

ce qui nous donne  $d = 4,13 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Nous pouvons également en déduire la valeur de l'aire moyenne par molécule dans cette configuration. Soient  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  les vecteurs de translation du réseau rectangulaire présenté sur la figure III.20. Le maille étant hexagonale, nous avons la relation suivante entre les paramètres du réseau :

$$b = 2 \times d \quad (\text{III.5})$$

$$a = \frac{b}{\sqrt{3}} \quad (\text{III.6})$$

ce qui nous donne

$$a = 4,77 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

$$b = 8,26 \pm 0,02 \text{ \AA}$$

La cellule de base définie par les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  contenant deux molécules, l'aire moyenne par molécule  $A$  peut être déduite de la relation

$$A = \frac{a \times b}{2} \quad (\text{III.7})$$

Nous trouvons  $19,7 \pm 0,1 \text{ \AA}^2/\text{mol.}$ , ce qui coïncide avec la valeur relevée sur les isothermes de compression à 30 mN/m.

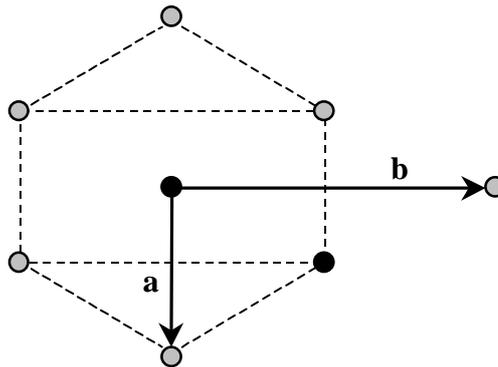


Figure III.20 : Vecteurs de translation  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  dans le cas d'une cellule de base rectangulaire à deux molécules (représentées en noir). Le motif de réseau peut alors être obtenu par simple translation suivant  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$ .

### b) Les films mixtes

Pour les monocouches mixtes à 30 mN/m, un unique pic de diffraction est détecté dans le plan de l'interface (figure III.21) et ce, quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux composés du mélange.

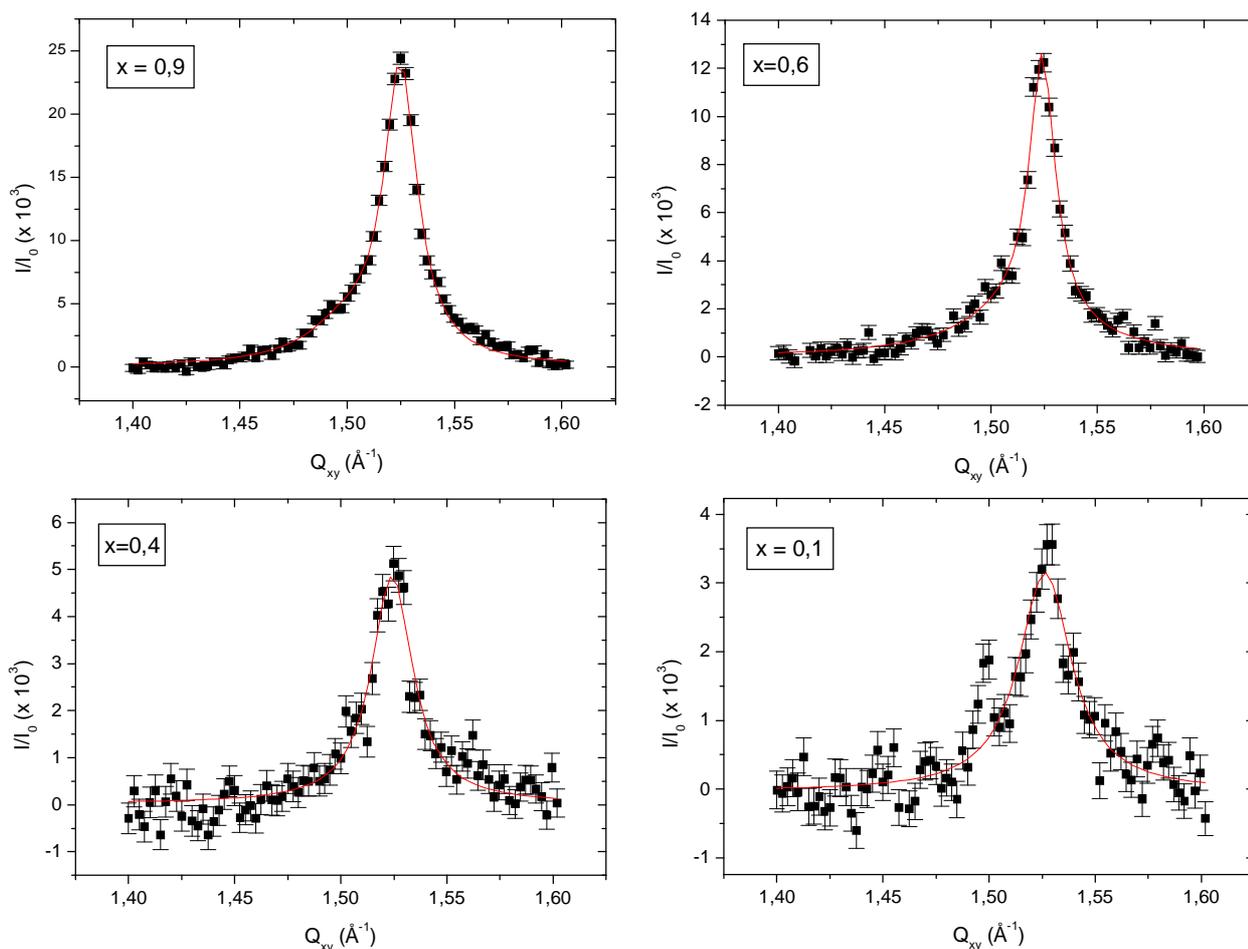


Figure III.21 : Profils de diffraction obtenus à 30 mN/m et à température ambiante pour les films mixtes à différentes fractions molaires d'acide stéarique  $x$ .

Pour  $x$  allant de 0,1 à 0,9, la position et la forme de l'unique pic de diffraction sont toujours identiques à ce que nous avons obtenu pour les films d'acide stéarique pur. La position du pic relatif à l'acide stéarique en phase LS (i.e.  $Q_{xy} = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$ ) ne subit donc pas de modification au sein des films mixtes. Cela signifie que les domaines observés en microscopie de fluorescence et microscopie à l'angle de Brewster sont constitués exclusivement d'acide stéarique, comme nous le supposons. En effet, étant donné la largeur plus importante de la section de la molécule de FEP, son introduction dans les domaines induirait nécessairement un désordre dans la structure de ceux-ci et donc la disparition ou le déplacement des pics de diffraction associés à l'acide stéarique.

Nous pouvons également noter que l'intensité détectée pour chacun des scans présentés ci-dessus augmente avec la fraction molaire d'acide stéarique dans le mélange. L'intensité est donc bien corrélée avec le nombre et la taille des domaines d'acide stéarique dans le film puisque, comme nous l'avons remarqué en microscopie, ces deux paramètres augmentent avec la fraction molaire d'acide. Cette évolution s'inscrit donc dans le même schéma de constitution des films mixtes.

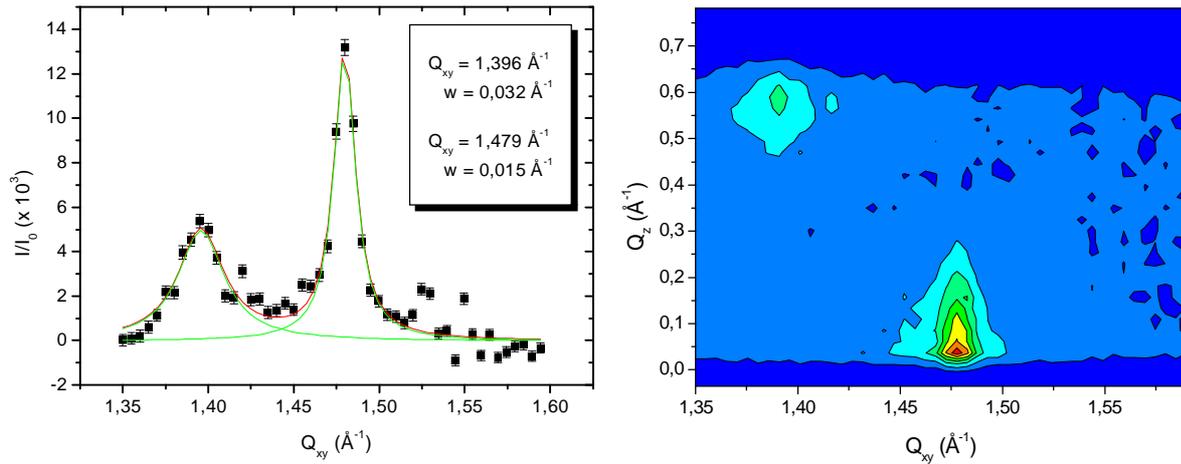
En conclusion de cette étude des films mixtes à la pression de surface de 30 mN/m, nous pouvons affirmer que les domaines sont formés exclusivement d'acide stéarique. Les pics caractéristiques de l'acide sont détectés même pour les très faibles fractions d'acide, ce qui est en accord avec l'observation de domaines quelle que soit la fraction molaire. Quant à la phase continue, nous ne pouvons pas exclure la possibilité qu'elle contienne une faible proportion de molécules d'acide isolées. En effet, l'état désordonné des molécules de FEP à la surface de l'eau nous empêche de conclure sur sa composition exacte. Nous pouvons néanmoins supposer qu'une séparation de phase complète se produit pour cette pression de surface et quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux constituants.

## **2. Etude des films de Langmuir à 5 mN/m**

Après l'étude à 30 mN/m, il est intéressant de déterminer le comportement des molécules d'acide stéarique et de FEP dans les films mixtes pour une pression de surface plus basse, i.e., 5 mN/m, où des domaines ont été observés par les études optiques.

### a) Les films des composés purs

Concernant la monocouche de FEP pur, les profils de diffraction présentent exactement le même aspect que pour 30 mN/m, aucun pic de diffraction n'est détecté sur la gamme des vecteurs de transfert étudiée, i.e., de 1 à 1,6 Å<sup>-1</sup>. Les molécules sont donc, comme nous pouvions le supposer, dans un état désordonné.



**Figure III.22** : Profil de diffraction de l'intensité diffractée en fonction de la composante dans le plan du vecteur de transfert  $Q_{xy}$  (à gauche) et courbes d'iso-intensité en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (à droite) pour un film d'acide stéarique à 5 mN/m sur eau pure.

Pour les films d'acide stéarique à 5 mN/m, les profils de diffraction laissent apparaître deux pics distincts (figure III.22). Le premier pic, en  $Q_{xy} = 1,396 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ , se trouve hors du plan de l'interface pour une valeur de  $Q_z$  égale à  $0,56 \pm 0,05 \text{ \AA}^{-1}$ . Le second, que l'on détecte en  $Q_{xy} = 1,479 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ , est localisé dans le plan, i.e. en  $Q_z = 0 \text{ \AA}^{-1}$ .

Pour cette pression de surface, les molécules d'acide stéarique se trouvent en phase  $L_2$  dans laquelle elles sont inclinées vers un premier voisin. L'allure des profils de diffraction présentés en figure III.22 correspond à ce qui a déjà été observé pour cette phase [39], les paramètres du réseau pouvant être déduits de la position des pics.

Le pic dans le plan, le plus intense, correspond à la diffraction par les molécules sur les plans  $\{0,2\}$  en adoptant les notations de la maille rectangulaire centrée. Nous pouvons alors calculer la distance entre deux plans successifs par la relation

$$d_{02} = \frac{2\pi}{Q_{02}} \quad (\text{III.8})$$

Nous trouvons  $d_{02} = 4,25 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Le pic hors du plan est dégénéré car il correspond à la diffraction par les plans  $\{1,1\}$  et  $\{1,\bar{1}\}$  qui sont espacés de la même distance :

$$d_{11} = d_{1\bar{1}} = \frac{2\pi}{Q_{11}} \quad (\text{III.9})$$

Nous en déduisons les paramètres  $a$  et  $b$  du réseau rectangulaire centré à partir des relations présentées ci-dessous :

$$\begin{aligned} Q_{xy}^{11} = Q_{xy}^{1\bar{1}} &= \frac{2\pi}{ab} \sqrt{a^2 + b^2} \\ Q_{xy}^{02} &= \frac{4\pi}{b} \end{aligned} \quad (\text{III.10})$$

Nous avons alors  $a = 5,30 \pm 0,02 \text{ \AA}$  et  $b = 8,50 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . A partir de la position hors du plan des pics dégénérés  $(1,1)$  et  $(1,\bar{1})$ , nous allons maintenant déterminer la valeur de l'angle de tilt des molécules. Dans le cas d'un tilt vers un premier voisin (cf. annexe) :

$$\tan \theta = \frac{a}{2\pi} Q_z^{11} \quad (\text{III.11})$$

ce qui donne un angle de tilt de  $25 \pm 1$  degrés.

#### b) Les films mixtes d'acide stéarique et de FEP

Etudions maintenant, comme nous l'avons fait pour  $\pi = 30 \text{ mN/m}$ , le cas des films mixtes. Nous allons en particulier déterminer si nous avons toujours une séparation de phase complète pour les basses pressions de surface.

Deux pics de diffraction apparaissent sur les profils présentés en figure III.23 et ce, quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux constituants du mélange. Nous remarquons que les positions des pics sont exactement les mêmes que pour la monocouche d'acide stéarique pur à la même pression de surface. Cela indique que nous avons des domaines qui sont constitués exclusivement d'acide stéarique, tout comme pour une pression de surface de  $30 \text{ mN/m}$ . Notons que l'intensité des pics diminue avec la fraction d'acide stéarique présente au sein des films mixtes.

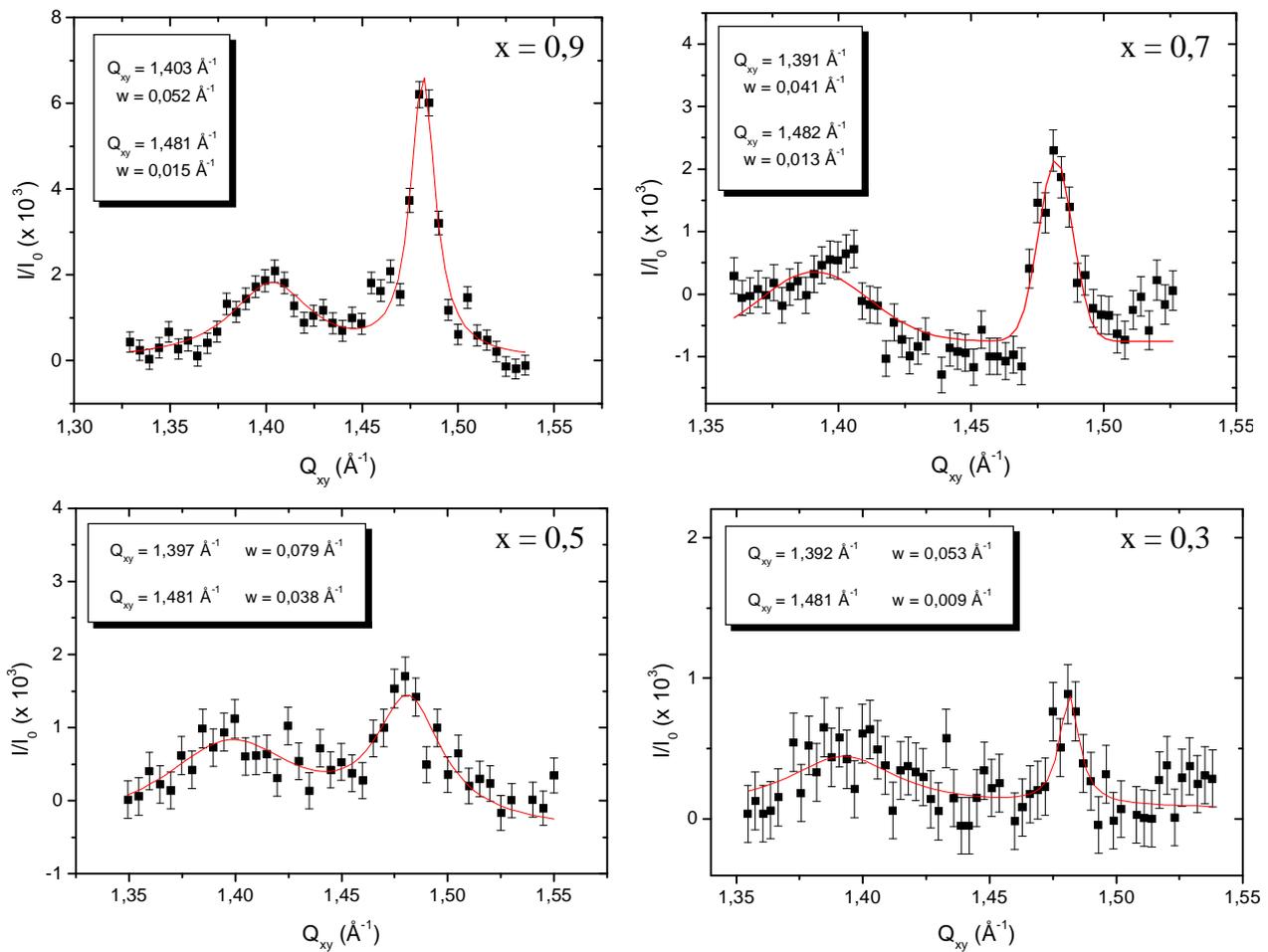


Figure III.23 : Profils de diffraction pour différentes fractions molaire  $x$  d'acide stéarique dans les films mixtes pour une pression de surface de 5 mN/m et pour une température de 20°C.

Nous pouvons alors conclure de la même façon que pour l'étude à 30 mN/m : nous sommes vraisemblablement en présence d'un système qui présente une séparation de phase complète quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux composés du mélange et dès les basses pressions de surface. Les domaines observés optiquement sont constitués exclusivement d'acide. Nous ne pouvons cependant pas conclure sur la composition exacte de la phase continue ; nous ne sommes en effet pas en mesure de déterminer si des molécules d'acide stéarique ne s'immiscent pas au sein des molécules de FEP qui semblent cependant constituer cette phase.

## **E. Conclusion**

Les différentes expériences que nous avons présentées au cours de ce chapitre nous permettent de conclure que nous sommes en présence d'un système qui présente une séparation de phase complète quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux composés du mélange et dès les basses pressions de surface.

Les expériences de diffraction X sous incidence rasante confirment que les domaines observés par microscopie de fluorescence et par microscopie à l' angle de Brewster sont constitués exclusivement d'acide stéarique.

Nous ne pouvons pas conclure de façon aussi précise sur la composition exacte de la phase continue ; nous ne sommes en effet pas en mesure de déterminer si des molécules d'acide stéarique ne s'immiscent pas au sein des molécules de FEP qui semblent cependant constituer cette phase. Cette hypothèse est cependant peu probable étant donné que nous observons toujours des domaines d'acide, même pour une faible fraction molaire d'acide et dès les basses pressions de surface.

Notons pour terminer deux caractéristiques particulières de ce système : nous n'observons pas d'inversion de phase pour les fractions molaires extrêmes et les domaines observés ne coalescent jamais. Ces observations nous laissent supposer qu'il existe des interactions fortes entre les molécules d'acide stéarique.

## **CHAPITRE IV**

**L'influence des paramètres liés à l'acide gras et à la sous-phase  
sur les films à l'interface eau-air.**



Dans le chapitre précédent, nous avons caractérisé les mélanges de molécules d'acide stéarique et de FEP. Nous avons montré que nous avons obtenu des films mixtes qui présentent une séparation de phase complète, i.e. une émulsion bidimensionnelle, pour l'ensemble des fractions molaires et sur une large gamme de pressions de surface. Nous allons maintenant étudier comment se comporte un tel système lorsque nous modifions les paramètres qui le constituent. Nous verrons notamment l'influence de la longueur de la chaîne aliphatique de l'acide gras sur les films mixtes ainsi que l'adjonction de cations divalents dans la sous-phase.

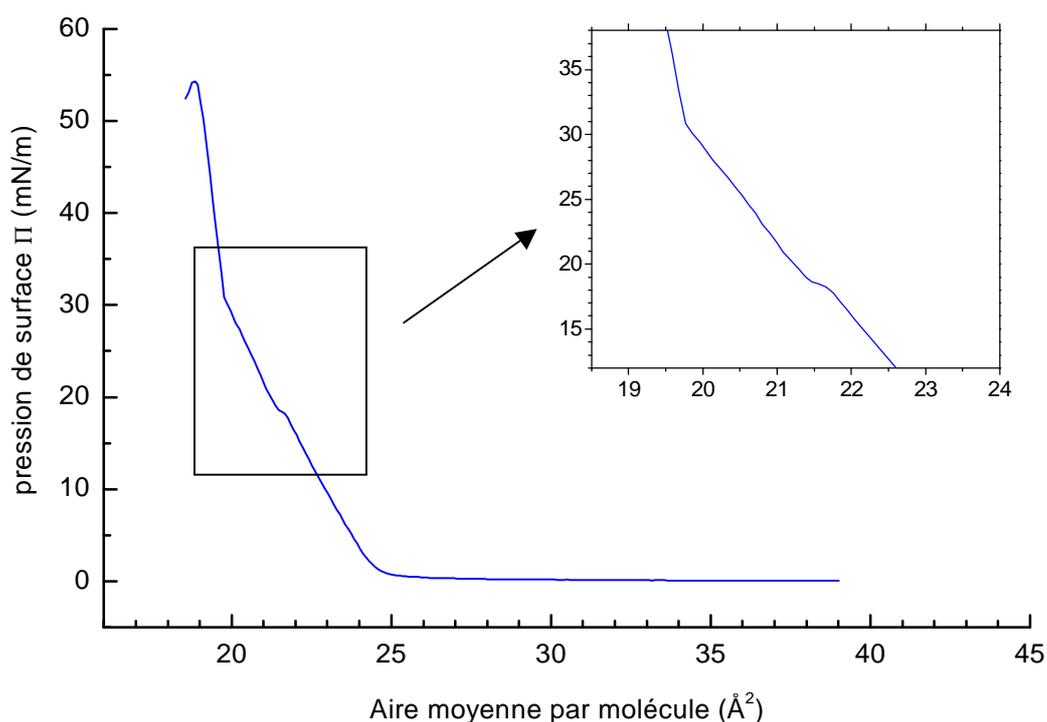
## **A. La modification de la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras**

Jusqu'à présent, nous n'avons utilisé que l'acide stéarique dont la chaîne aliphatique est constituée de 18 atomes de carbone. Il a été établi que le nombre d'atomes de carbone de la chaîne influe de manière significative sur les propriétés des acides gras [19,22]. Ainsi, la qualité des films transférés augmente avec le nombre d'atomes de carbone ; cela justifie l'utilisation préférentielle, dans de nombreuses études, de deux acides gras : l'acide arachidique ( $C_{20}$ ) et l'acide béhénique ( $C_{22}$ ). Il existe également un second intérêt à utiliser des acides gras à longue chaîne : lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante, le signal recueilli est proportionnel au carré du nombre d'électrons de la molécule : l'intensité diffractée sera d'autant plus intense que le nombre d'atomes de carbone sera important. Ces deux raisons nous ont donc amené à étudier comment évolue notre système lorsque nous remplaçons l'acide stéarique par l'acide béhénique dans les films mixtes.

Déterminons maintenant si les films de Langmuir constitués d'acide béhénique et de molécules de FEP conservent les mêmes caractéristiques que ceux comportant de l'acide stéarique (chapitre 3). Nous allons en particulier examiner le comportement des deux composés dans les films mixtes, i.e. si nous observons toujours une séparation de phase complète.

## 1. Différences observées entre les deux acides gras

Nous allons ici comparer les films purs des deux acides gras que nous avons utilisés. Nous avons commencé par faire une étude thermodynamique de l'acide béhénique à la surface de l'eau bien que cette molécule ait déjà été caractérisée avec précision dans la littérature ; le diagramme de phase de cet acide a été établi par plusieurs auteurs [28,42,76]. L'isotherme d'un film d'acide béhénique sur une sous-phase d'eau pure et à température ambiante est présentée en figure IV.1 :



**Figure IV.1** : Isotherme de compression d'une monocouche d'acide béhénique sur une sous-phase d'eau pure et à 20°C.

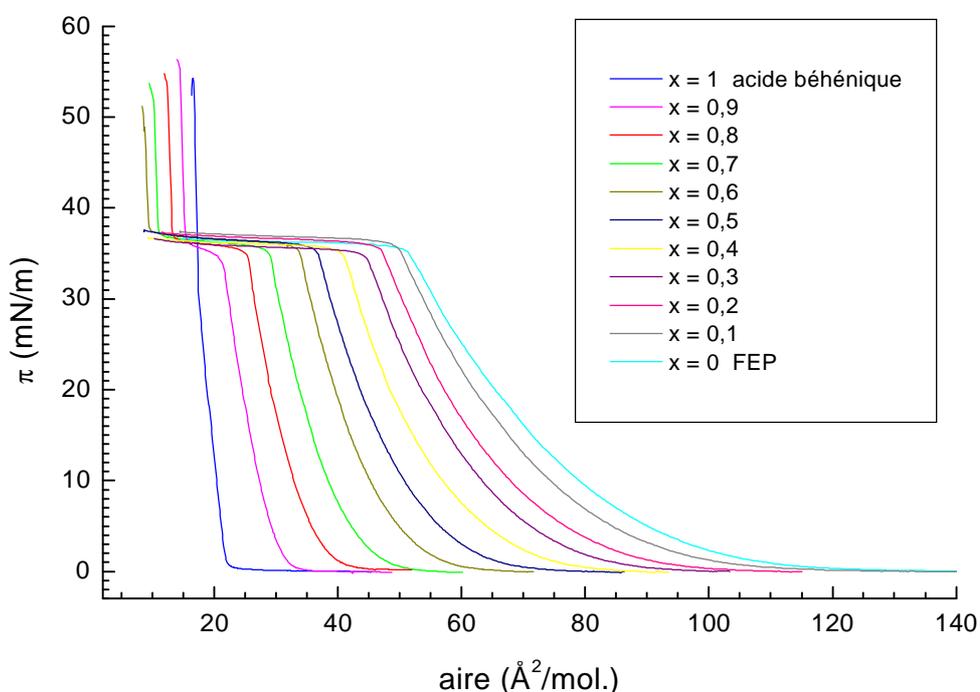
La pression de surface demeure quasiment nulle pour une aire moyenne par molécule supérieure à 25  $\text{\AA}^2$ /molécule. Tout comme pour l'acide stéarique, nous avons la coexistence entre une phase gazeuse et la mésophase inclinée  $L_2$ . En dessous de 25  $\text{\AA}^2$ /molécule, la phase gazeuse a totalement disparue ; la pression de surface augmente rapidement. Les différentes phases que l'on rencontre ensuite sur l'isotherme à 20°C ne sont pas les mêmes que pour l'acide stéarique : quand l'aire diminue, les molécules d'acide béhénique se trouvent en phase  $L_2$  avant d'arriver vers 18 mN/m à la transition du 1<sup>er</sup> ordre avec la phase  $L'_2$ . Une seconde transition, du 2<sup>e</sup> ordre, est détectée vers 31 mN/m entre la phase  $L'_2$  et la phase S. Dans les

deux phases  $L_2$  et  $L'_2$ , les molécules sont tiltées vers un premier voisin (phase  $L_2$ ) ou vers un second voisin (phase  $L'_2$ ) alors que dans la phase S les molécules sont redressées avec un arrangement des molécules en chevrons. Par contre, pour l'acide stéarique nous n'avons qu'une seule transition entre les phases  $L_2$  et LS.

La variation du nombre de groupement  $\text{CH}_2$  dans la chaîne aliphatique des acides gras modifie donc l'arrangement moléculaire au sein des films comme nous pouvions nous y attendre (diagramme de phase du chapitre 1). Nous avons en fait le même diagramme de phase pour les deux acides mais avec un décalage en température [28]. Regardons maintenant dans quelle mesure cette modification peut interférer sur les films mixtes.

## 2. Etude thermodynamique des mélanges acide béhénique / FEP sur eau pure

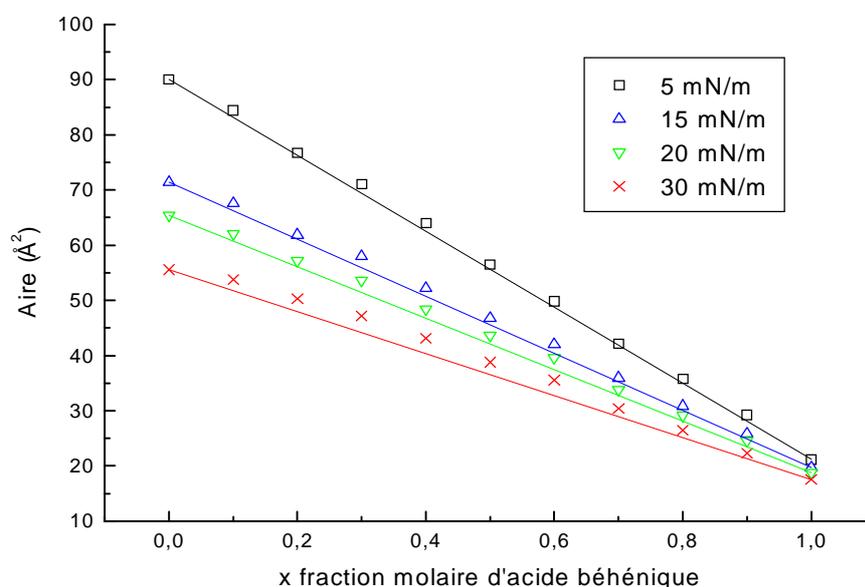
La figure IV.2 présente les isothermes de compression pour différentes fractions molaires du mélange entre les deux composés purs ainsi que pour les films mixtes,  $x$  représentant la fraction molaire de l'acide béhénique.



**Figure IV.2:** Isothermes de compression des films mixtes pour différentes fractions molaires de l'acide béhénique,  $x$ , ainsi que les composés purs sur eau et à température ambiante.

Nous remarquons que les isothermes ont toutes sensiblement la même allure que celle de la molécule de FEP avec en particulier le même plateau à 36 mN/m, quelle que soit la fraction molaire, ce plateau correspondant au collapse de la molécule de FEP. Il est également intéressant de noter que pour des fractions riches en acide béhénique ( $x \geq 0,6$ ), les isothermes présentent une remontée de la pression après le plateau de collapse du FEP. Notons que ce phénomène s'avère plus prononcé que pour le mélange acide stéarique / FEP où seules les isothermes des films très riches en acide présentent une telle remontée. Par contre, les transitions relevées sur l'isotherme d'acide béhénique pur ne sont pas détectées sur les isothermes des films mixtes, même pour des fractions très riches en acide. Pour les mélanges avec l'acide stéarique, la transition  $L_2$ -LS avait été détectée sur les isothermes des films mixtes pour lesquels la fraction molaire d'acide était supérieure à 0,7. Nous reviendrons sur ce point lors de l'étude des films par microscopie de fluorescence.

Une étude thermodynamique à partir des isothermes de compression nous indique que les aires moyennes par molécule suivent la loi d'additivité, quelle que soit la fraction molaire d'acide béhénique et pour les quatre pressions de surface étudiées. Une légère déviation positive est néanmoins notée pour la plus élevée des pressions de surface, i.e. 30 mN/m.

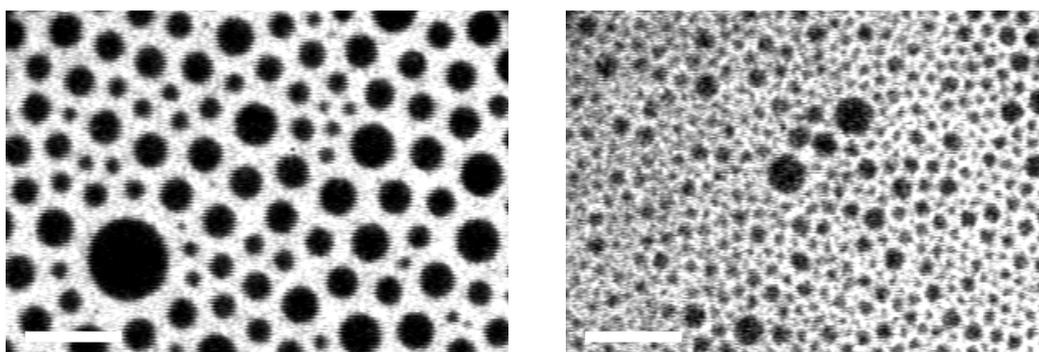


**Figure IV.3** : Evolution de l'aire moyenne par molécule en fonction de la fraction molaire d'acide béhénique dans les films mixtes pour différentes pressions de surface.

Nous retrouvons un comportement analogue à celui observé pour les films mixtes formés à partir d'acide stéarique, cette tendance se confirmant d'ailleurs lors du calcul des énergies de Gibbs d'excès : elles sont positives quelles que soient la fraction molaire et la pression de surface. Il en va de même pour les pressions de collapse : nous retrouvons toujours le plateau à 36 mN/m quelle que soit la proportion d'acide dans les films mixtes. Une remontée de pression après le plateau indique l'existence possible d'une seconde pression de collapse associée à l'acide béhénique. Celle-ci n'est cependant jamais atteinte, de la même façon qu'en présence d'acide stéarique.

### 3. Etude optique des films mixtes

Regardons maintenant si la modification de la longueur de la chaîne aliphatique entraîne des différences au niveau de l'allure des films mixtes observés en microscopie optique. La figure ci-dessous présente deux images de microscopie de fluorescence réalisées dans les mêmes conditions de température et de pression pour deux films mixtes à la fraction  $x = 0,7$ . L'image de gauche concerne le mélange entre l'acide stéarique et le FEP tandis que le film de l'image de droite comporte de l'acide béhénique.



**Figure IV.4** : Images de fluorescence du mélange acide stéarique / FEP (à gauche) et du mélange acide béhénique / FEP (à droite) pour la fraction en acide  $x = 0,7$ . La pression de surface est égale à 15 mN/m et la température est de 20°C. Les barres représentent 25  $\mu\text{m}$ .

Nous remarquons que la texture des deux films se révèle très semblable, de nombreux domaines coexistent avec une phase continue qui apparaît homogène. Les domaines apparaissent cependant beaucoup plus petits avec l'acide béhénique à tel point que nous sommes à la limite de la résolution du microscope comme le montre l'aspect granuleux de l'image. Cette tendance se généralise à toutes les fractions molaires. De la même façon que pour les films mixtes entre l'acide stéarique et le FEP, aucune inversion de phase n'est perceptible pour les fractions extrêmes. Nous avons noté que les domaines formés avec l'acide stéarique sont monodisperses pour des fractions molaires inférieures à 0,7 tandis que la polydispersité augmente avec  $x$  pour des fractions molaires supérieures à 0,7. Cette particularité ne semble pas exister avec les films comportant de l'acide béhénique. Les domaines conservent une taille sensiblement constante quelle que soit la fraction molaire, seul le nombre de ces domaines varie avec la proportion d'acide dans les films. Nous pouvons d'ailleurs supposer que l'observation des transitions au niveau des isothermes de compression des films mixtes est corrélée à la taille des domaines d'acide. En ce qui concerne les isothermes des films formés d'acide stéarique, la transition  $L_2$ -LS est observée pour des fractions d'acide supérieures à 0,7. C'est à partir de cette fraction qu'une polydispersité importante est observée, ce qui nous permet d'émettre l'hypothèse que les transitions ne sont visibles qu'en présence de « gros » domaines d'acide.

#### a) La modification des paramètres liés aux acides gras

Afin de comprendre l'origine de la différence de taille observée pour les domaines d'acide dans les deux systèmes, nous avons modifié les paramètres liés aux acides gras :

- *Le schéma de phase de l'acide gras : évolution avec la température*

Une des différences entre les films mixtes formés d'acide béhénique et de stéarique concerne le schéma de transition qui diffère d'un système à l'autre. A 20°C, nous avons la transition entre les phases  $L_2$  et LS pour l'acide stéarique tandis que nous avons les transitions  $L_2$ - $L'_2$  et  $L'_2$ -S pour l'acide béhénique. Il a été établi que les différentes phases dans les monocouches d'acide gras ont pour origine la recherche de l'équilibre entre les forces d'attraction et de répulsion qui existent au niveau des molécules. Une modification des phases doit alors correspondre à des forces différentes. En se plaçant à 35°C pour l'acide béhénique,

nous rencontrons les mêmes phases que pour une monocouche d'acide stéarique à température ambiante. L'image ci-dessous représente un film mixte entre les molécules d'acide béhénique et de FEP pour la fraction  $x = 0,7$ . La température de la sous-phase est ajustée à 35°C et le film est comprimé à 15 mN/m afin de conserver les mêmes conditions que le film présenté sur la figure IV.4.

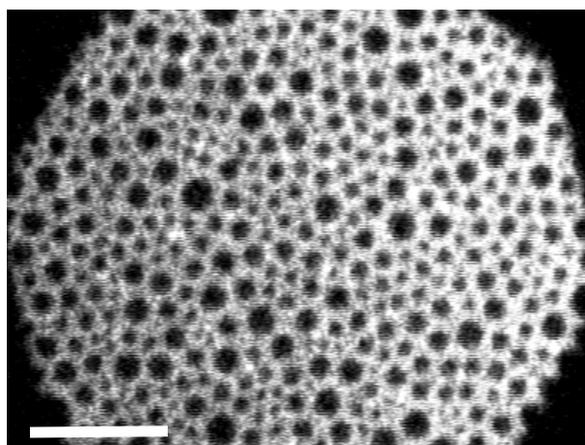


Figure IV.5 : Image de fluorescence du mélange entre l'acide béhénique et le FEP pour la fraction  $x = 0,7$ . La pression de surface est égale à 15 mN/m tandis que la température de la sous-phase à été ajustée à 35°C. La barre représente 25  $\mu\text{m}$ .

Nous ne notons pas de différences significatives avec les images réalisées à 20°C ; les domaines conservent une taille comparable. Nous ne pouvons donc pas affirmer qu'une différence de phase, à pression égale, puisse influencer sur la taille des domaines d'acide. Nous avons réalisé des films mixtes d'acide béhénique et de FEP à cette température pour différentes fractions molaires d'acide. Bien que nous soyons dans le même schéma de phases qu'avec l'acide stéarique, nous ne retrouvons pas d'évolution de la taille des domaines avec la fraction d'acide.

- *La modification de la longueur de chaîne de l'acide*

La chaîne aliphatique de l'acide béhénique comporte quatre atomes de carbone de plus que celle de l'acide stéarique. Il est donc possible que la longueur de la chaîne possède une influence sur la morphologie des domaines dans les films mixtes. Pour vérifier cette

hypothèse, nous avons réalisé des images de microscopie de fluorescence pour un film mixte composé de FEP et d'un acide à chaîne plus courte que l'acide stéarique : l'acide pentadécanoïque. Il comporte 15 atomes de carbone soit trois de moins que l'acide stéarique. Pour un film d'acide pentadécanoïque à 20°C, nous sommes en phase liquide expansée à basse pression de surface tandis que nous sommes en phase liquide condensée pour les deux acides utilisés précédemment. Nous ne pouvons donc pas comparer la taille des domaines dans ces conditions. Si l'on regarde le diagramme de phase présenté en figure I.25, nous voyons qu'il est possible de retrouver le même schéma de transition qu'avec l'acide stéarique en abaissant la température de quelques degrés. L'image IV.6 représente un film mixte d'acide pentadécanoïque et de FEP pour la même fraction molaire que sur les images présentées sur la figure IV.4, i.e.  $x = 0,7$ .

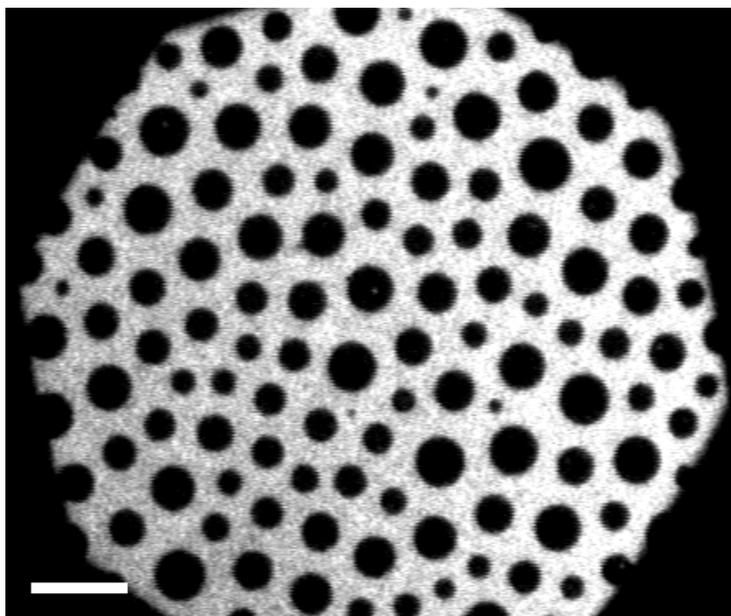


Figure IV.6 : Image de fluorescence du mélange acide pentadécanoïque / FEP pour la fraction molaire  $x = 0,7$ . La température de la sous-phase est de 10°C ce qui permet aux molécules d'acide de se trouver en phase  $L_2$  à 15 mN/m, pression à laquelle fut réalisée cette image. La barre représente 25  $\mu\text{m}$ .

La température de la sous-phase a été abaissée à 10°C ce qui nous permet d'observer des domaines circulaires dont le diamètre est supérieur à ce que nous avons jusqu'à maintenant pour les autres acides. La longueur de la chaîne semble donc bien avoir une

influence sur la taille des domaines.

#### b) La différence de taille des domaines d'acide

Regardons maintenant comment expliquer l'origine de cette différence entre les systèmes formés d'acide stéarique et d'acide béhénique. La forme et la taille des domaines dépendent de la compétition entre la tension de ligne et les forces dipolaires répulsives à longue portée. Deux hypothèses sont alors envisageables pour expliquer pourquoi les domaines apparaissent plus petits avec l'acide béhénique :

- Les interactions dipolaires entre molécules d'acide béhénique sont plus fortes que pour les molécules d'acide stéarique
  - La tension de ligne est plus faible qu'en présence d'acide stéarique
- 
- *Le moment dipolaire effectif des acides gras*

Nous avons effectué des mesures du potentiel de surface pour les films purs, et notamment pour les deux acides gras, afin de déterminer les moments dipolaires effectifs des molécules (figure IV.7). Le maximum du potentiel de surface est relevé pour une aire égale à 22 Å<sup>2</sup> par molécule pour l'acide béhénique (notons que la variation de ΔV entre 18 et 30 mN/m n'est pas significative, elle appartient aux barres d'erreurs, ± 10 mV). Le moment dipolaire effectif,  $\frac{\mu_{\perp}}{\epsilon}$ , est donné par la formule :

$$\frac{\mu_{\perp}}{\epsilon} = \epsilon_0 \Delta V A \quad (\text{IV.1})$$

avec  $\epsilon_0$  la permittivité du vide, ΔV la différence de potentiel et A l'aire moyenne par molécule. A une aire par molécule de 22 Å<sup>2</sup>, la valeur trouvée est égale à 50,6 10<sup>-32</sup> Cm soit 150 mD<sup>a</sup>.

---

<sup>a</sup> 1D = 3,335 10<sup>-30</sup> Cm.

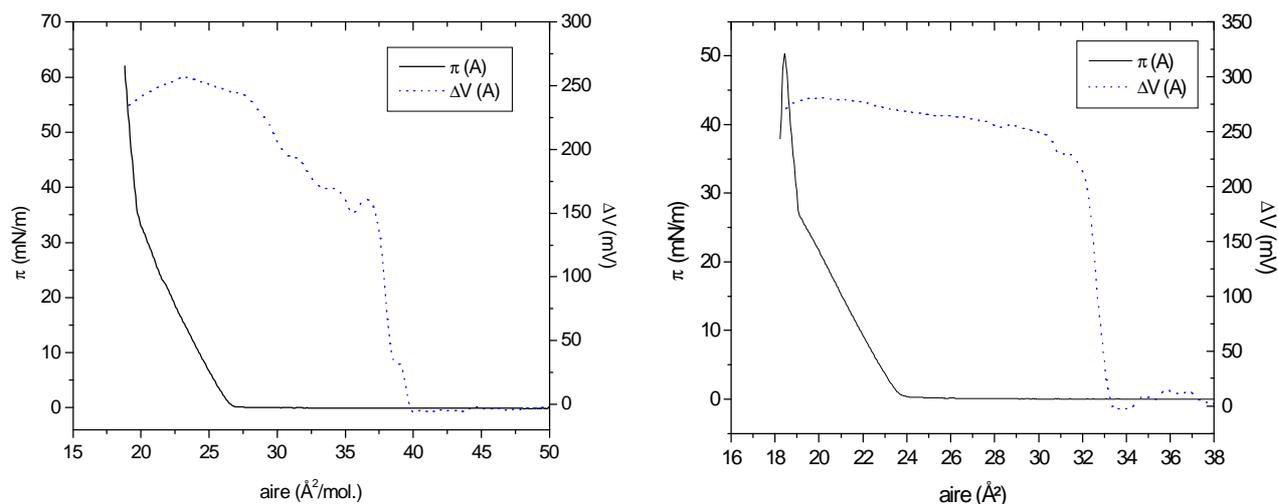


Figure IV.7 : Isothermes de compression et courbes de potentiel de surface pour l'acide béhénique (à gauche) et l'acide stéarique (à droite) sur une sous-phase d'eau pure.

Pour l'acide stéarique, le potentiel de surface présente un plateau dans les phases condensées. Le maximum du potentiel de surface correspond à la valeur trouvée pour l'acide béhénique, aux incertitudes expérimentales près. Le moment dipolaire effectif est par conséquent égal à celui de l'acide béhénique, pour la même aire moyenne par molécule.

Le moment dipolaire effectif des deux acides gras utilisés étant le même, les différences de taille des domaines ne peuvent pas être expliquées par les forces dipolaires à longue portée dans les monocouches mixtes.

- *Estimation de la tension de ligne*

Si l'on néglige les interactions entre domaines<sup>a</sup>, le rayon d'équilibre d'un domaine circulaire est donné par la formule suivante [77] :

$$R_{eq} = 5 a e \frac{4\pi\epsilon_0\lambda}{\sigma^2} \quad (IV.2)$$

<sup>a</sup> Les observations par microscopie optique ne montrent pas de déformation des domaines d'acide (cf. chapitre 3).

avec  $a$  la distance entre deux molécules d'acide,  $\sigma$  la différence de densité surfacique dipolaire entre les deux phases et  $\lambda$  la tension de ligne.

Ce rayon résulte de l'équilibre entre les interactions à longue portée entre les dipôles de la monocouche et les forces à courte portée représentées par la tension de ligne  $\lambda$ . Nous pouvons réécrire l'expression (IV.2) afin d'évaluer la tension de ligne pour les deux acides gras :

$$\lambda = \frac{\sigma^2}{4\pi\epsilon_0} \ln\left(\frac{R_{eq}}{5a}\right) \quad (IV.3)$$

Prenons  $a = 5 \text{ \AA}^a$ . Par définition, la densité surfacique dipolaire est égale au moment dipolaire effectif sur l'aire moyenne par molécule. D'après l'expression (IV.1), la valeur sera donc égale au produit de  $\epsilon_0$  par  $\Delta V$ , soit  $2,3 \cdot 10^{-12} \text{ Cm}^{-1}$  pour les deux acides. Pour déterminer la valeur de  $\sigma$ , il reste ensuite à soustraire de cette valeur la densité surfacique d'une monocouche de FEP.

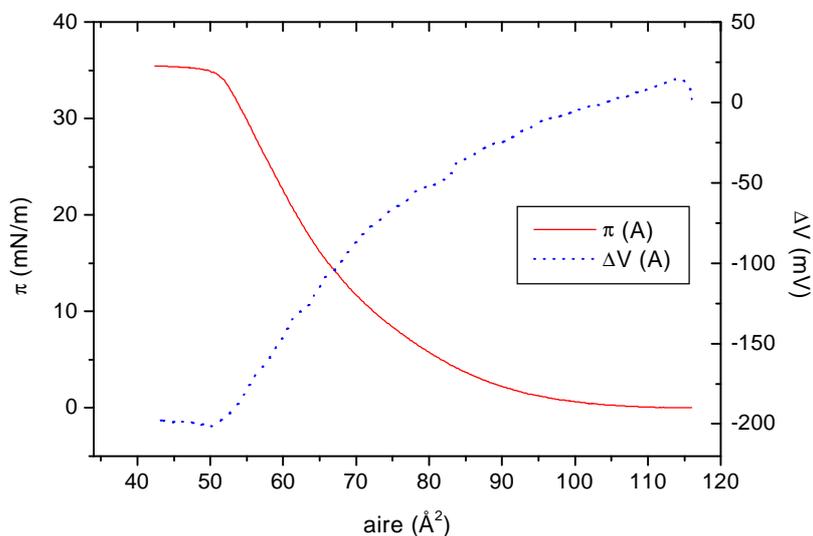


Figure IV.8 : Isotherme de compression et courbe du potentiel de surface pour une monocouche de FEP sur eau pure et à 20°C.

<sup>a</sup> Cette valeur correspond à la distance typique déduite des expériences de diffraction X sous incidence rasante.

Pour  $\pi = 30$  mN/m, nous trouvons  $\Delta V = -190 \pm 10$  mV. La densité surfacique dipolaire est alors égale à  $-1,68 \cdot 10^{-12}$  Cm<sup>-1</sup>. Etant donné que nous avons la même densité surfacique dipolaire pour les deux acides gras, nous avons alors  $\sigma = 4 \cdot 10^{-12}$  Cm<sup>-1</sup> pour les deux systèmes.

Pour les rayons d'équilibre, les images de fluorescence nous permettent de les évaluer à 5  $\mu$ m pour l'acide stéarique et 1  $\mu$ m pour l'acide béhénique. Nous pouvons alors en déduire une estimation de la tension de ligne pour des domaines constitués des deux acides :

$$\lambda_{\text{acide stéarique}} = 1,1 \cdot 10^{-12} \text{ N}$$

$$\lambda_{\text{acide béhénique}} = 0,9 \cdot 10^{-12} \text{ N}$$

Les valeurs trouvées sont proches mais la différence demeure néanmoins significative puisque le rayon d'équilibre varie comme l'exponentielle de la tension de ligne (formule IV.2).

Notons que la tension de ligne peut se mettre sous la forme  $\lambda = \lambda_0 - \lambda_e$  en présence de forces à longue portée [70,78].  $\lambda_0$  contient toutes les contributions à la tension de ligne autres que les forces dipolaires, en particulier les forces de Van der Waals.  $\lambda_e$  englobe les interactions entre les dipôles situés au voisinage de la ligne de séparation entre les deux phases.

L'augmentation du nombre d'atomes de carbone dans la chaîne de l'acide gras doit se traduire par une valeur plus élevée du terme  $\lambda_0$  dans l'expression de la tension de ligne (il est également possible qu'il existe des interactions avec la chaîne hydrocarbonée de la molécule de FEP). Par contre, nous ne pouvons pas mesurer le terme  $\lambda_e$  car nous ne connaissons par l'orientation des molécules de FEP à la surface de l'eau. Nous pouvons simplement déduire de la figure IV.8 que la chaîne fluorée doit se redresser peu à peu lors de la compression de la monocouche étant donné que nous mesurons un potentiel de surface négatif qui décroît quand l'aire moyenne par molécule diminue.

Nous pouvons donc simplement émettre l'hypothèse que les variations de taille des domaines observées par microscopie optique suivant la longueur de chaîne des acides sont liées à des différences de tension de ligne d'un système à un autre.

En conclusion de cette étude des films mixtes d'acide béhénique et de FEP à la surface de l'eau, nous pouvons affirmer que l'utilisation de l'acide béhénique n'entraîne pas de modification majeure sur la constitution des films : nous conservons un système qui présente une séparation de phase complète sur une large gamme de pressions de surface et pour l'ensemble des fractions molaires. Des expériences de diffraction X sous incidence rasante sur les films mixtes d'acide béhénique et de FEP ont en effet permis de caractériser la présence d'une émulsion bidimensionnelle ; de la même façon que pour l'acide stéarique (chapitre 3), les pics caractéristiques de l'acide ont été retrouvés pour les films mixtes à différentes fractions molaires et pressions de surface.

La principale différence entre les deux systèmes concerne la taille des domaines d'acide : l'augmentation de la longueur de la chaîne permet d'observer la décroissance de ces derniers. Le moment dipolaire effectif des deux acides gras utilisés étant le même, cette différence de taille ne peut pas être expliquée par les forces dipolaires à longue portée dans les monocouches mixtes. L'origine de cette différence serait liée à la tension de ligne, ce que nous ne pouvons vérifier car nous ne connaissons pas l'organisation du FEP à la surface de l'eau.

## **B. L'adjonction d'ions divalents dans la sous-phase**

L'adjonction d'ions dans la sous-phase est une solution couramment employée pour stabiliser et rigidifier les films de Langmuir, notamment en vue de leur transfert sur substrats solides par la technique de Langmuir-blodgett [22]. Le choix des ions employés requiert une attention particulière : en utilisant des ions métalliques monovalents tels que  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ , les sels obtenus augmentent la solubilité des molécules dans l'eau ce qui peut même conduire à la formation de micelles [23]. Les cations métalliques divalents se montrent plus aptes à former des films rigides comme le montrent les nombreuses études sur les systèmes d'acides gras en présence d'ions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$  [44,45]. A la surface de l'eau, de tels ions vont se complexer avec les molécules d'acide gras pour donner un sel peu soluble et par conséquent des monocouches très stables.

Les acides carboxyliques sont des acides « faibles » (le pKa de l'acide stéarique étant voisin de 4,7) ce qui en font des systèmes pouvant s'ioniser assez aisément dans la sous-phase, cette tendance étant néanmoins pondérée par le pH de celle-ci. Dans le cas d'une sous-phase d'acidité élevée, i.e. pour des valeurs du pH inférieures à 4, l'acide ne se ionise pas. Au contraire, pour des pH de l'ordre de 5,5 à 6,5, des molécules d'acides se transforment en ions carboxylates. Le pH doit donc être adapté avec précision sous peine de se trouver en présence de molécules d'acide non dissociées en coexistence avec des ions carboxylates.

Nous allons maintenant étudier l'influence de la présence de cations divalents dans la sous-phase sur les films mixtes. Nous verrons que l'apport de ces ions s'est avéré nécessaire lors des transferts des films sur substrats solides. Nous avons opté pour des ions  $\text{Cd}^{2+}$  car ils ont déjà fait l'objet de nombreuses études et sont couramment utilisés dans l'élaboration de films de Langmuir-Blodgett d'acides gras [44,45,79-81].

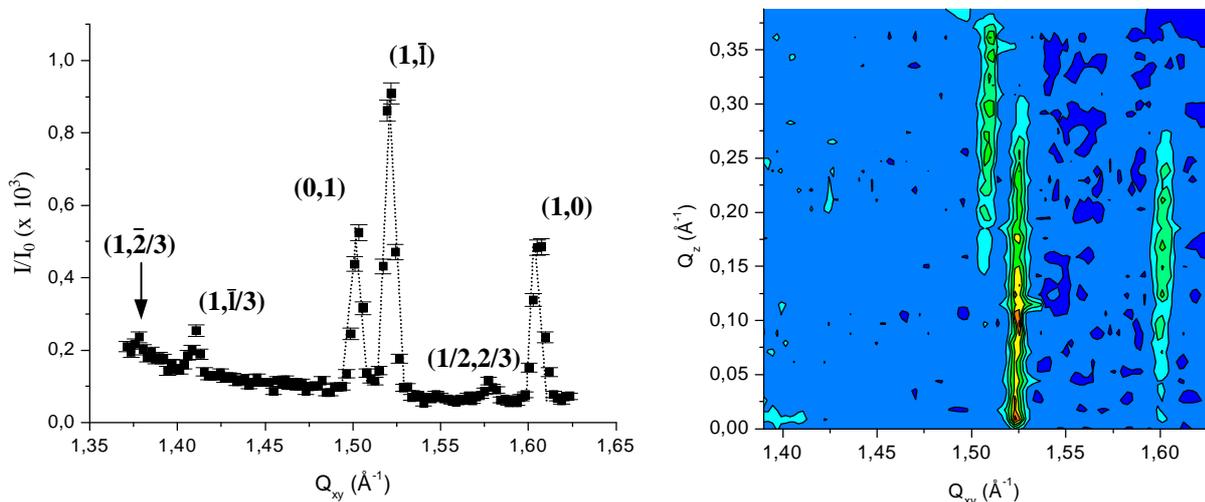
### **1. Détermination de la concentration optimale d'ions dans la sous-phase**

Nous n'allons nous préoccuper ici que de l'influence de la concentration d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans la sous-phase sur les films à la surface de l'eau, i.e. les films de Langmuir. Nous

traiterons des films de Langmuir-Blodgett dans le chapitre suivant.

### a) La formation de sur-structures

Dans la plupart des études, les concentrations en ions cadmium sont assez élevées, de l'ordre de  $10^{-3}$  à  $10^{-4}$  mol/l. Leveiller & al ont montré, en diffraction X sous incidence rasante, que l'utilisation de telles concentrations conduit à la formation d'une sur-structure des ions dans la sous-phase [82]. Ils ont ainsi mis en évidence, pour un film d'acide arachidique sur une solution de chlorure de cadmium de concentration  $10^{-3}$  M et à  $9^{\circ}\text{C}$ , la présence de nombreux pics de diffraction observés à pression de surface nulle. Neuf de ces pics sont attribués exclusivement au réseau cristallin du cadmium. Lors d'expériences effectuées sur l'anneau synchrotron de l'ESRF, nous avons retrouvé ces mêmes pics pour une monocouche d'acide béhénique à pression de surface nulle, à température ambiante et pour différentes concentrations en ions cadmium dans la sous-phase ( $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  mol/l). Le pH est maintenu constant à 6,5 par adjonction d'un sel dans la sous-phase (bicarbonate de sodium). La figure IV.9 présente les trois pics du premier ordre que l'on attribue à l'acide béhénique en présence de cadmium, à pression nulle.



**Figure IV.9 :** Profil de diffraction (figure de gauche) et courbes d'iso-intensité (figure de droite) pour une monocouche d'acide béhénique sur une sous-phase de chlorure de cadmium de concentration  $10^{-4}$  mol/l, à pression nulle et  $T = 20^{\circ}\text{C}$ . L'indexation des pics correspond à une maille à une molécule, d'après Leveiller & al [82].

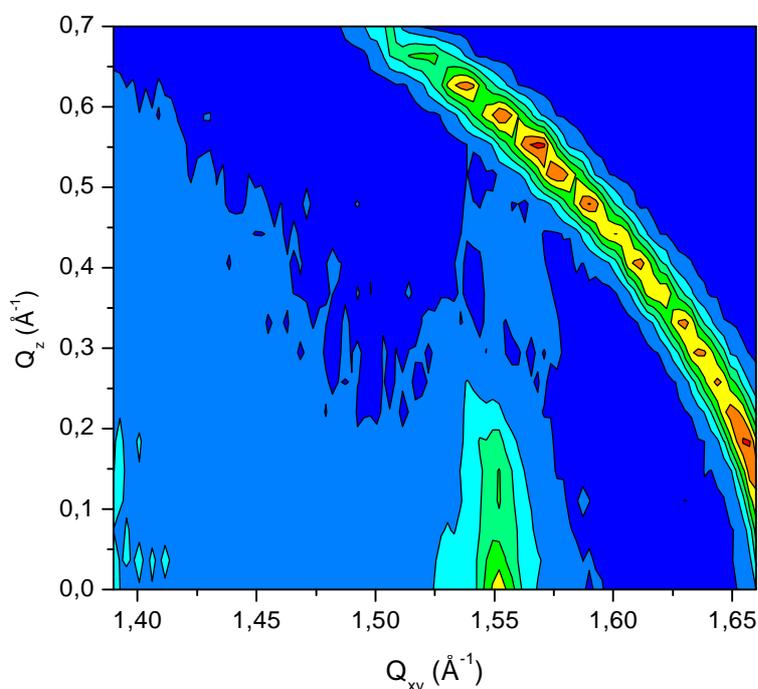
Les trois pics les plus intenses sont caractéristiques d'une organisation des molécules dans une maille oblique. La dégénérescence des pics (11) et (1 $\bar{1}$ ) rencontrée dans les phases « organisées » des acides gras à la surface de l'eau est ici levée. Outre ces trois pics, le profil de diffraction de la figure IV.9 laisse apparaître plusieurs pics attribués à la sur-structure du cadmium pour des valeurs de  $Q_{xy}$  égales à 1,37 Å<sup>-1</sup>, 1,40 Å<sup>-1</sup>, et 1,57 Å<sup>-1</sup>.

De telles concentrations sont trop élevées pour les systèmes que nous étudions. Il est en effet impossible de réaliser une isotherme pour une monocouche d'acide béhénique sur une sous-phase contenant des ions Cd<sup>2+</sup> sous une telle concentration. Le film est beaucoup trop rigide pour être comprimé ; le collapse apparaît pour des pressions de surface relativement faibles, comprises entre 5 et 20 mN/m suivant la concentration. D'après nos observations, nous pouvons effectuer deux hypothèses concernant la formation de ces sur-structures :

- L'apparition des sur-structures semble être liée à la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acide. Pour les films d'acide stéarique, il est en effet possible de réaliser une isotherme pour des concentrations de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mol/l et à température ambiante. Il ne semble pas exister les sur-structures observées pour l'acide béhénique. Pour un acide comportant deux atomes de carbone supplémentaires, l'acide arachidique, Leveiller & al n'ont pas observé de sur-structures à température ambiante mais à basse température [82]. Pour l'acide béhénique, nous avons vu que celles-ci sont présentes à 20°C.
- Le phénomène semble également être lié aux conditions expérimentales et en particulier aux dimensions de la cuve utilisée. Au cours des différentes expériences que nous avons effectuées, le rapport de la surface sur le volume nous est apparu comme un facteur prépondérant. Au LURE, la cuve se distingue des autres par une profondeur importante (de l'ordre du centimètre soit le double de ce que nous utilisons habituellement). Les réseaux formés par les ions Cd<sup>2+</sup> ont été mis en évidence pour des concentrations relativement faibles (10<sup>-6</sup> mol/l). En fait, plus le volume de la cuve est important et plus la quantité d'ions susceptibles de s'adsorber augmente.

## b) Les autres inconvénients d'une concentration élevée en ions Cd<sup>2+</sup>

Revenons sur le fait que nous n'avons pas observé la formation d'une sur-structure avec l'acide stéarique. Cela ne signifie cependant pas que l'utilisation de concentrations élevées puisse être envisagée. Lors d'expériences de diffraction X sous incidence rasante, les films d'acide stéarique déposés sur des sous-phases contenant des ions Cd<sup>2+</sup> sous des concentrations de l'ordre de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-4</sup> mol/l mettent en évidence la présence de cristaux non dissous. Ceux-ci apparaissent sous la forme d'un pic très intense sur les profils de diffraction pour des valeurs voisines de 1,6 Å<sup>-1</sup>. Lorsque l'on regarde les courbes d'iso-intensité associées, un anneau caractéristique correspond aux cristaux tridimensionnels de cadmium (figure IV.10).



**Figure IV.10 :** Courbes d'iso-intensité pour une monocouche d'acide stéarique sur une sous phase contenant des ions Cd<sup>2+</sup> (C = 0,6 mM et pH = 6,5). La pression de surface est égale à 30 mN/m et la température est de 20°C.

Nous avons également observé des modifications lors d'expériences en microscopie de fluorescence. Des structures sont visualisées pour les films mixtes en présence de concentrations importantes de cadmium dans la sous-phase (figure IV.11). Nous avons

également noté l'influence de la quantité d'ions dans la sous-phase lors de la caractérisation des films transférés sur des substrats solides (chapitre V).

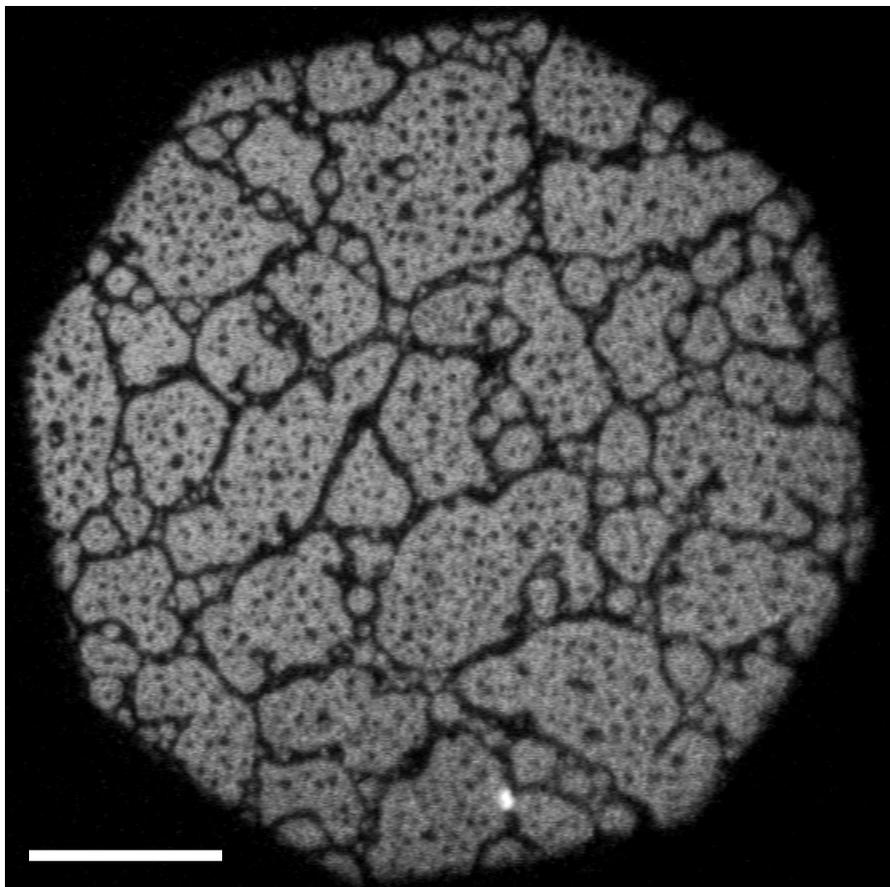


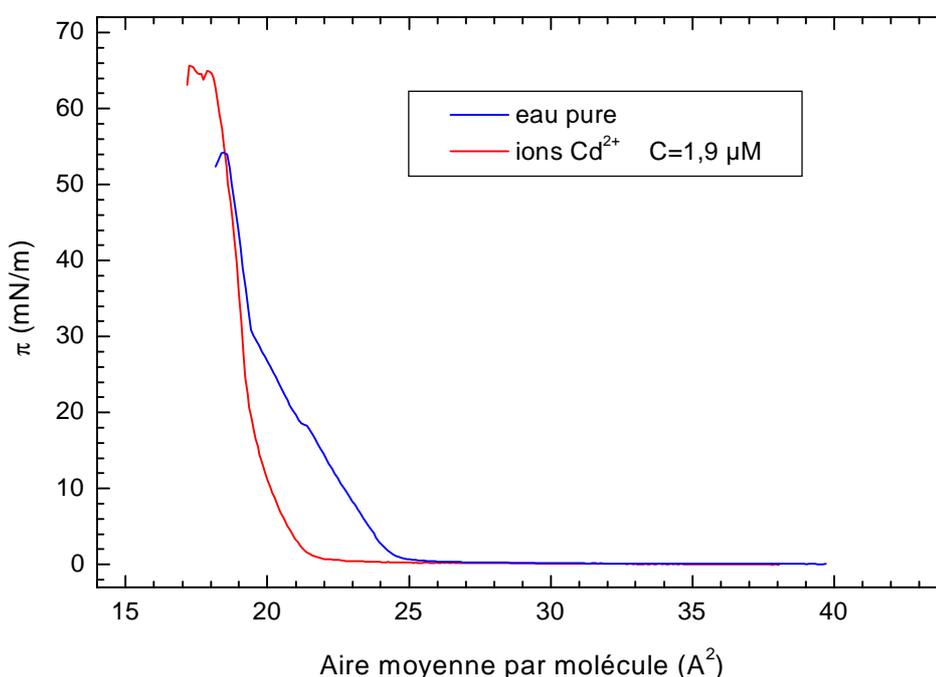
Figure IV.11 : Image de microscopie de fluorescence pour un film mixte d'acide stéarique et de FEP ( $x = 0,5$ ) à 5 mN/m et pour une température de 20°C. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase ( $C = 0,6$  mM et  $\text{pH} = 6,5$ ). La barre représente 50  $\mu\text{m}$ .

Nous avons donc diminué progressivement la quantité d'ions dans la sous-phase afin d'obtenir la concentration optimale pour nos systèmes : une concentration suffisante pour obtenir des films plus rigides et plus stables que sur eau pure mais qui ne présentent pas les structures observées en diffraction X sous incidence rasante et en microscopie optique. La concentration finalement retenue est égale à 1,9  $\mu\text{M}$  pour l'acide béhénique et 3,8  $\mu\text{M}$  pour l'acide stéarique. Dans les deux cas, le pH de la sous-phase est ajusté à 6,5 par adjonction de bicarbonate de sodium.

## 2. Les monocouches d'acide béhénique en présence de chlorure de cadmium

Avant d'étudier l'influence des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur les films mixtes d'acide béhénique et de FEP, il est primordial de déterminer l'organisation des molécules d'acide en présence de tels ions. En effet, le diagramme des phases établi sur eau pure est susceptible de subir quelques modifications.

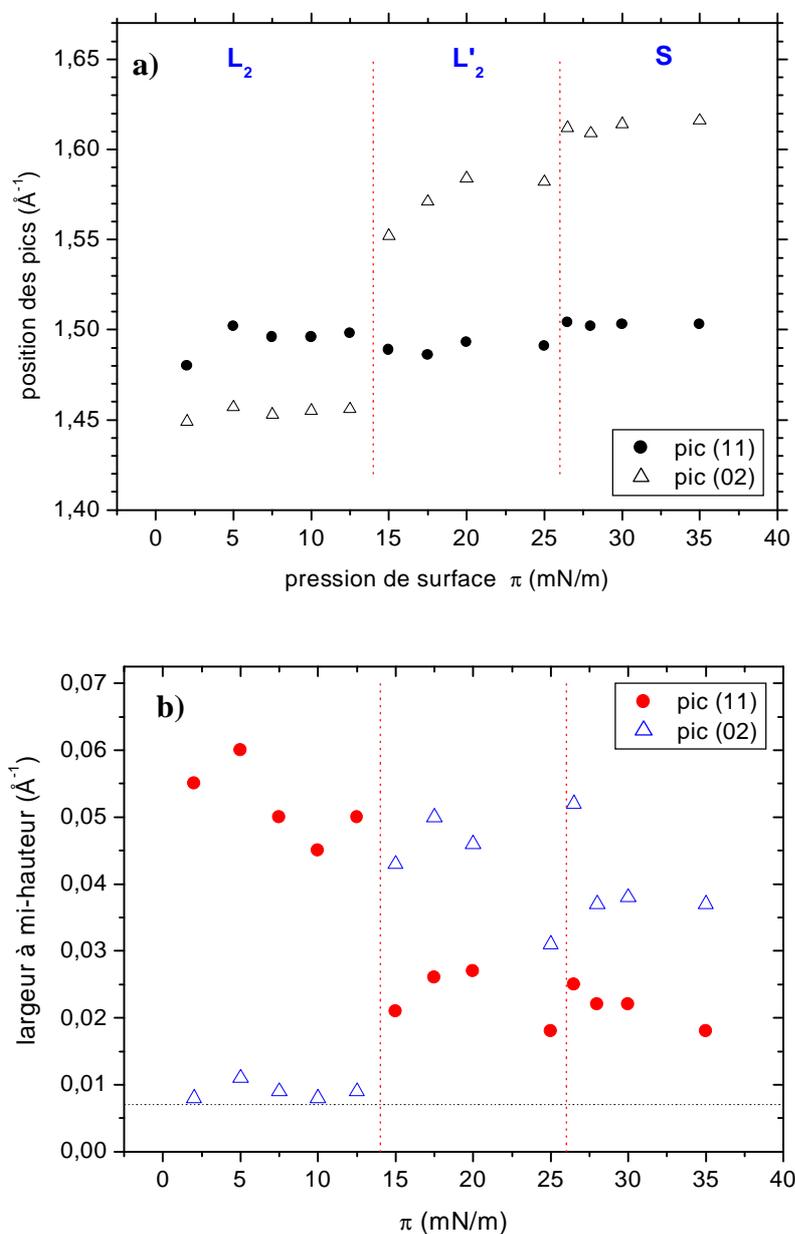
L'isotherme de l'acide béhénique à  $20^\circ\text{C}$  et sur une sous-phase contenant  $1,9 \mu\text{M}$  de cadmium est présentée sur la figure IV.12.



**Figure IV.12** : Isothermes de compression d'une monocouche d'acide béhénique sur eau pure et sur une sous-phase contenant  $1,9 \mu\text{M}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ . La température est de  $20^\circ\text{C}$ .

La première chose que nous pouvons remarquer concerne les transitions qui n'apparaissent pas pour les mêmes pressions de surface pour les deux sous-phases. Sur eau pure, les phases et les transitions entre celles-ci ont été identifiées avec précision [28,42]. Sur cadmium, les transitions sont plus difficiles à déceler sur les isothermes. Une première transition est perceptible au travers d'une rupture de pente pour une pression de surface comprise entre 15 et 18 mN/m. Une seconde transition n'apparaît pas réellement sur

l'isotherme mais lors de la compression du film, nous pouvons remarquer que la pression augmente plus rapidement au-dessus de 25 mN/m. Nous pouvons donc légitimement envisager la présence d'une transition aux environs de cette pression. Afin de localiser avec précision les transitions et surtout la nature des phases en présence, nous avons étudié les films d'acide béhénique sur cadmium par diffraction des rayons X sous incidence rasante. Cette étude, effectuée sur l'anneau de l'ESRF, consista à réaliser des profils de diffraction sur une large gamme de pressions de surface. Ces profils de diffraction permettent de déterminer les paramètres des différentes phases rencontrées pour une monocouche à 20°C déposée sur une sous-phase contenant des ions  $\text{Cd}^{2+}$  (concentration de 1,9  $\mu\text{M}$  tandis que le pH est ajusté à 6,5).



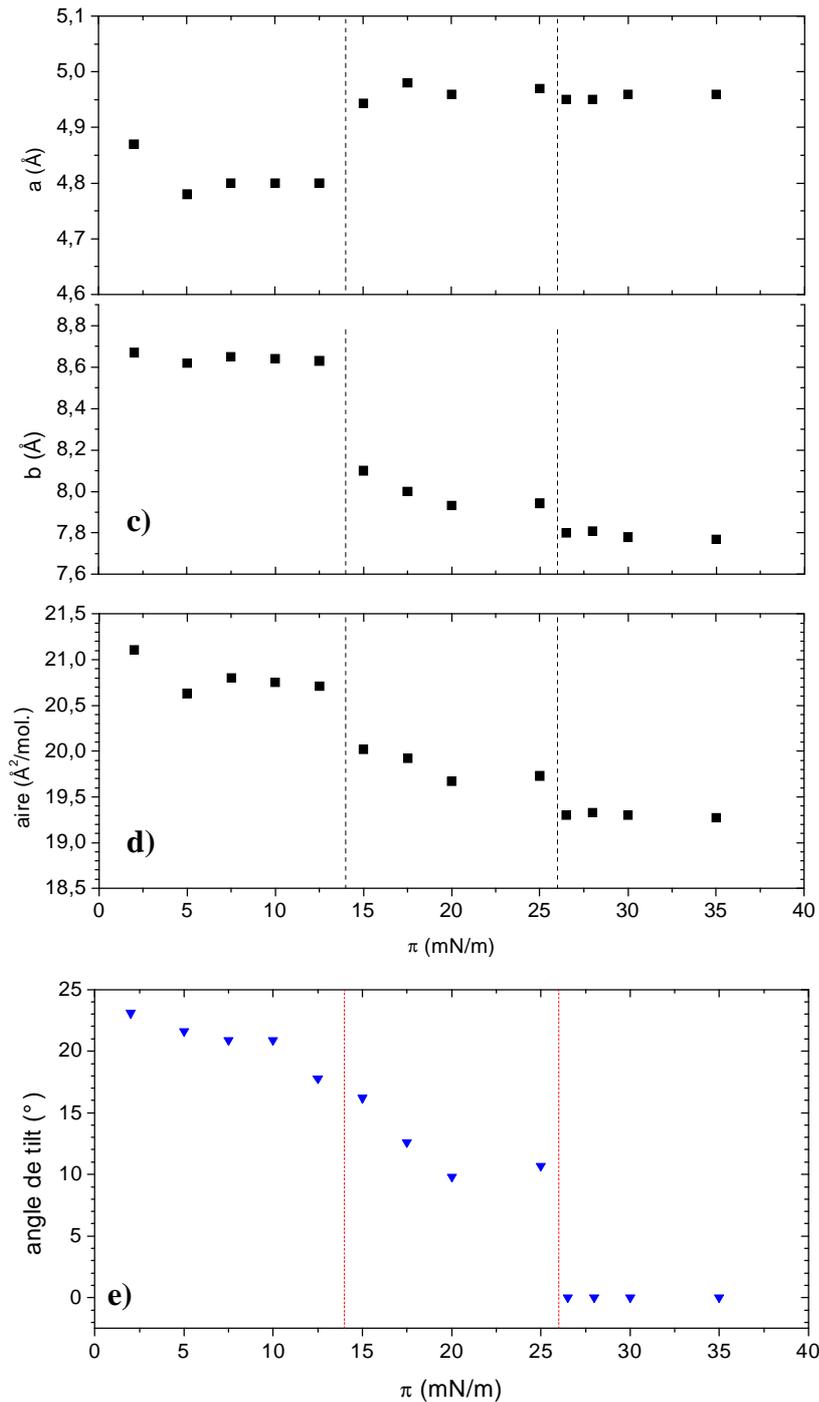
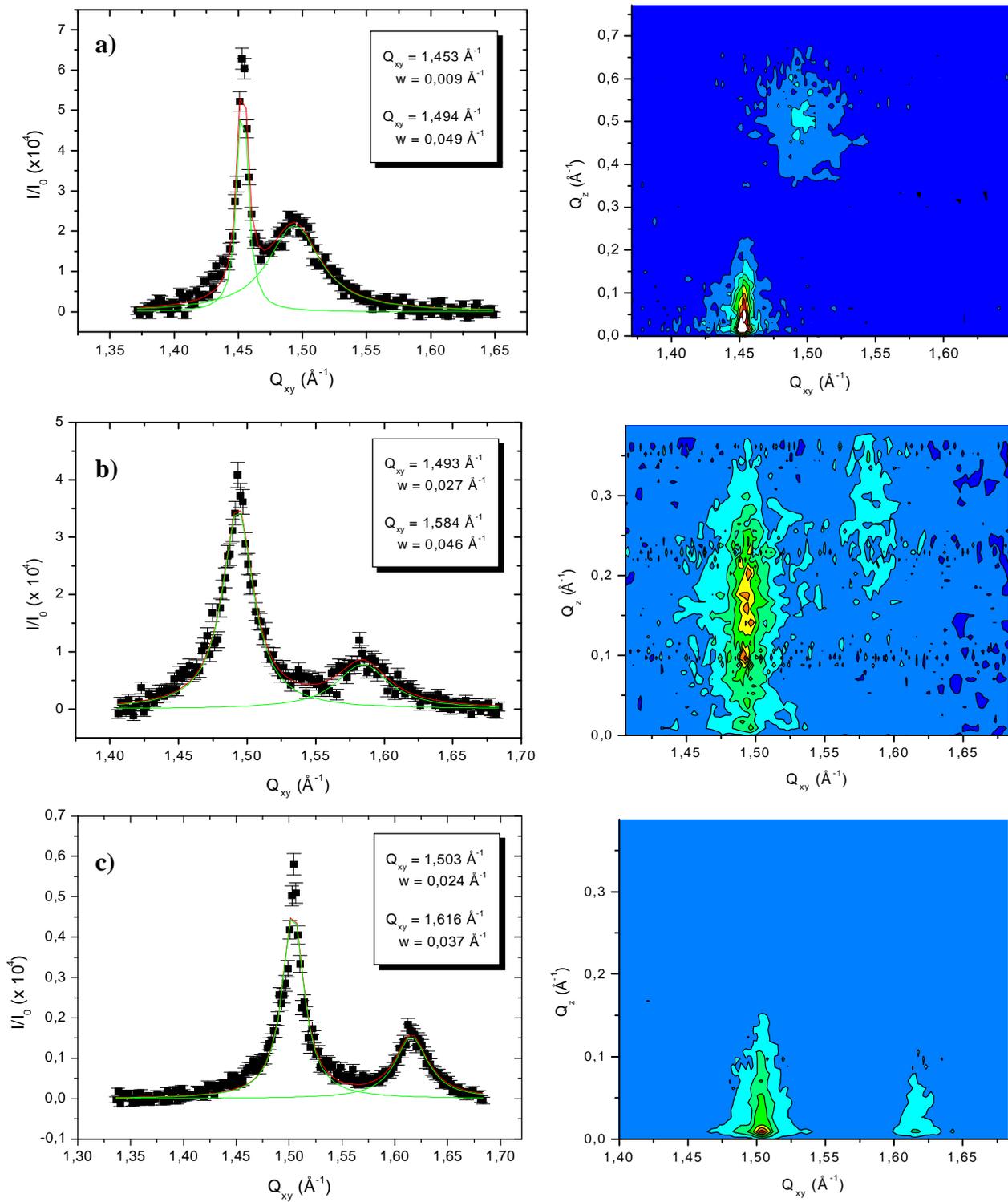


Figure IV.13 : Paramètres déduits des profils de diffraction pour une monocouche d'acide béhénique à  $T = 20^\circ\text{C}$  sur une sous-phase contenant  $1,9 \mu\text{M}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Le pH est ajusté à 6,5 par adjonction de bicarbonate de sodium.

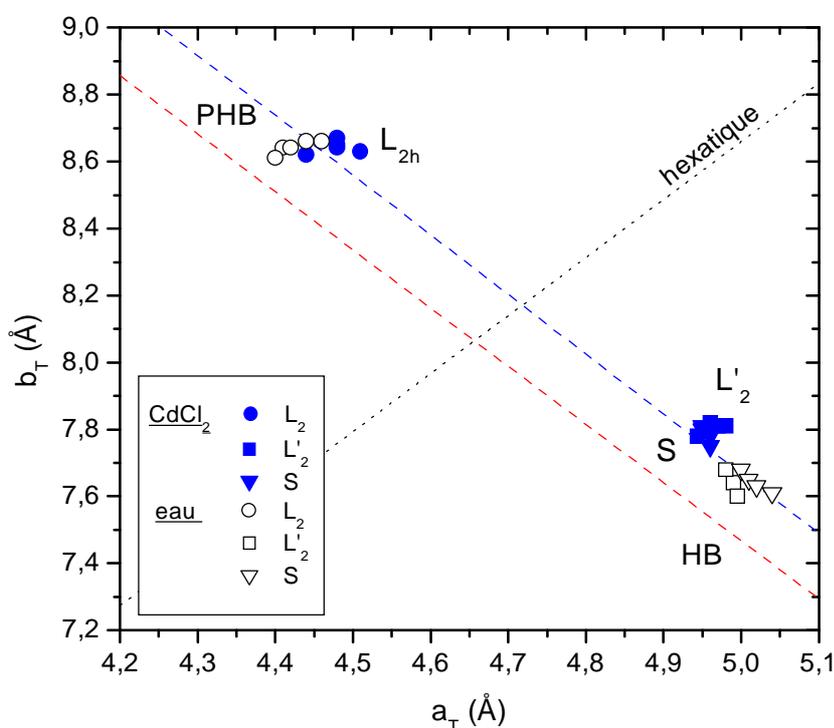
- Positions des pics du premier ordre dans le plan de la surface
- Largeur des pics à mi-hauteur
- Paramètres de la maille rectangulaire centrée
- Aire par molécule
- Angle de tilt des molécules



**Figure IV.14 :** Profils de diffraction (figures de gauche) et courbes d'iso-intensité (figures de droite) pour un film d'acide béhénique à 20°C sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  à différentes pressions de surface :

- a) 7,5 mN/m
- b) 20 mN/m
- c) 35 mN/m

La figure IV.13a présente la position des deux pics du premier ordre, ces pics étant liés à la diffraction par les plans  $\{1,1\}$ ,  $\{1,\bar{1}\}$  et  $\{0,2\}$  dans le cas d'une maille rectangulaire centrée (nous gardons les mêmes notations que celles utilisées lors de l'étude sur une sous-phase d'eau pure). Jusqu'à 14 mN/m nous sommes en présence d'une phase dans laquelle les molécules sont tiltées ; le premier pic de diffraction se situe dans le plan de l'interface tandis que le second, qui apparaît pour des valeurs de  $Q_{xy}$  plus élevées, présente un maximum pour  $Q_z > 0$ . En analysant la largeur des pics à mi-hauteur, nous voyons que pour le pic (02), nous sommes à la limite de la résolution du dispositif expérimental (elle est égale à  $0,007 \text{ \AA}^{-1}$ , valeur déterminée par les fentes de Soller, et nous l'avons représentée par une droite en pointillés sur la figure IV.13b). La largeur à mi-hauteur des pics permet de déterminer la portée de l'ordre positionnel dans la direction associée aux plans diffractants. L'ordre est ainsi à longue portée dans la direction  $\{02\}$  avec par conséquent une direction de cristallisation suivant le vecteur  $\vec{b}$ . Dans le cas d'une phase inclinée, la direction de cristallisation est perpendiculaire à la direction d'inclinaison des molécules. Nous sommes donc en présence d'une phase dans laquelle les molécules sont tiltées vers un premier voisin (tilt NN).



**Figure IV.15 :** Distribution des phases pour l'acide béhénique à 20°C en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  (symboles pleins) et sur eau pure (symboles ouverts d'après C. Fradin & al [83]) en fonction des paramètres de la cellule transverse.

Précisons que la mise en évidence d'une direction de cristallisation indique une liberté de rotation partielle des chaînes autour de leur axe. La maille transverse est par conséquent hexagonale distordue. Cela exclut donc la possibilité de se trouver en phase  $L_{2d}$ , la phase observée serait donc la phase  $L_{2h}$ . D'ailleurs, si l'on calcule les paramètres de la cellule transverse, nous trouvons que les points représentant l'aire de la cellule se regroupent au niveau du point correspondant à des chaînes ordonnées en pseudo-herringbone (figure IV.15). Nous avons également représenté sur cette figure les valeurs trouvées lors d'une étude réalisée par C. Fradin & al sur des monocouches d'acide béhénique sur eau pure et à 20°C [83]. Les valeurs trouvées pour les deux systèmes sont en accord ce qui nous permet de supposer que, de la même façon que sur eau pure, nous sommes en présence de la phase  $L_{2h}$ .

En comprimant le film, une première transition apparaît au voisinage de 14 mN/m. Celle-ci possède les caractéristiques d'une transition du premier ordre, une discontinuité des paramètres de la maille étant observée (figure IV.13c). Le même type de transition existe à la surface de l'eau entre les phases  $L_2$  et  $L'_2$  mais elle se situe à pression de surface plus élevée (18 mN/m). Regardons maintenant si nous retrouvons également la phase  $L'_2$  en présence d'ions  $Cd^{2+}$ .

Sur la figure IV.14, le profil de diffraction obtenu pour une pression de 20 mN/m présente deux pics de diffraction. Les deux pics se situent hors du plan, pour  $Q_z > 0 \text{ \AA}^{-1}$ . Les positions de ces pics ne sont pas indépendantes : la position du pic (02) en  $Q_z$  est égale à deux fois celle du pic (11) ce qui est caractéristique de la phase  $L'_2$ . Les valeurs des paramètres de la cellule transverse nous indiquent que les chaînes des molécules ne possèdent pas la liberté de rotation autour de leur axe. Il existe donc une direction de cristallisation qui doit être perpendiculaire à la direction d'inclinaison des molécules. Dans la phase  $L'_2$ , les molécules sont tiltées vers un second plus proche voisin (tilt NNN) ce qui laisse supposer une cristallisation dans la direction du vecteur  $\vec{a}$ . Sur la figure IV.13b, nous voyons que les largeurs à mi-hauteur des pics relevées sur les scans sont différentes de la valeur imposée par la limite de résolution du dispositif expérimental. Ces résultats sont en accord avec une cristallisation suivant le vecteur  $\vec{a}$  puisque aucun des deux pics du 1<sup>er</sup> ordre ne permet de déterminer la portée de l'ordre positionnel suivant cette direction. L'observation des pics du 2<sup>e</sup> ordre, et plus précisément la largeur à mi-hauteur du pic (20), serait en mesure de lever toute incertitude concernant la direction de cristallisation. Notons que les paramètres de la

maille transverse indiquent que nous sommes en présence d'un arrangement herringbone en accord avec les observations sur eau pure (figure IV.15).

La seconde transition est détectée vers 26 mN/m. Les paramètres de la maille sont continus pour cette pression de surface (figure IV.13c) ce qui laisse supposer une transition du second ordre. Nous retrouvons les résultats obtenus sur eau pure qui mettaient en évidence une transition continue localisée à 32 mN/m pour l'acide béhénique à 20°C.

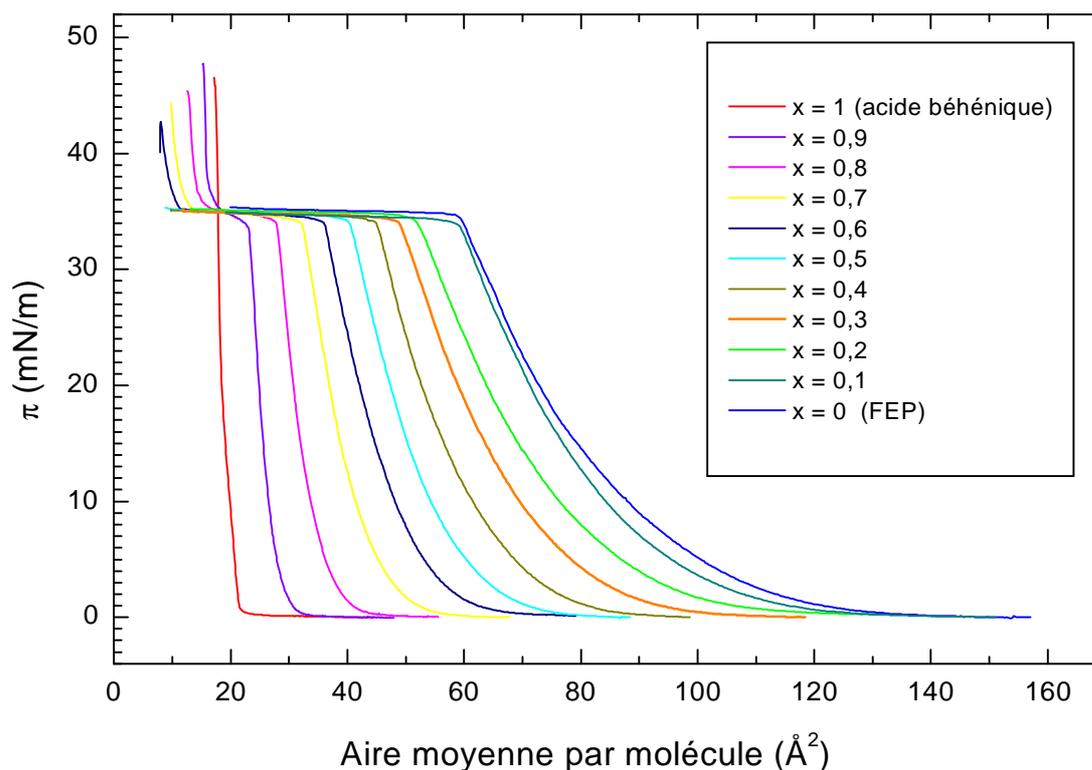
Au-dessus de cette transition, les molécules ne sont plus tiltées (figure IV.13e), les deux pics de diffraction sont dans le plan de la surface (figure IV.14c). Les paramètres de la cellule transverse indiquent que les chaînes sont ordonnées suivant l'arrangement herringbone, en accord avec les résultats trouvés sur eau pure. Aucun des deux pics ne présente une largeur à mi-hauteur à la limite de la résolution. Cela semble en accord avec des molécules en phase S puisque celle-ci est cristallisée dans la même direction que la phase  $L'_2$ . Nous pouvons noter que, de la même façon que pour la transition  $L_2-L'_2$ , la transition  $L'_2-S$  apparaît pour une pression de surface plus élevée sur eau pure qu'en présence d'ions  $Cd^{2+}$ .

Si l'on se réfère à l'étude d'une monocouche d'acide béhénique sur eau pure à 20°C menée par C. Fradin & al. [83], nous remarquons une différence induite par l'adjonction des ions dans la sous-phase. Sur eau pure, il existe une pression de surface pour laquelle les pics de diffraction (11) et (02) se croisent en phase  $L_2$ , chose que nous n'avons pas observée lors de notre étude sur cadmium. Excepté cette différence, nous retrouvons les caractéristiques des monocouches d'acide béhénique sur eau pure à 20°C : les différentes phases mises en évidence sont les mêmes avec en particulier des transitions identiques entre celles-ci qui n'apparaissent cependant pas pour les mêmes pressions de surface. L'explication peut venir de la rigidité importante des films d'acide béhénique en présence d'ions  $Cd^{2+}$ , que nous avons notamment observée lors d'expériences de microscopie en fond noir.

### 3. Caractérisation des films mixtes en présence de cadmium

#### a) Etude thermodynamique des films mixtes

Nous venons d'étudier les modifications engendrées par l'adjonction d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur une monocouche d'acide béhénique. Regardons maintenant ce que l'on obtient pour les films mixtes d'acide béhénique et de FEP.

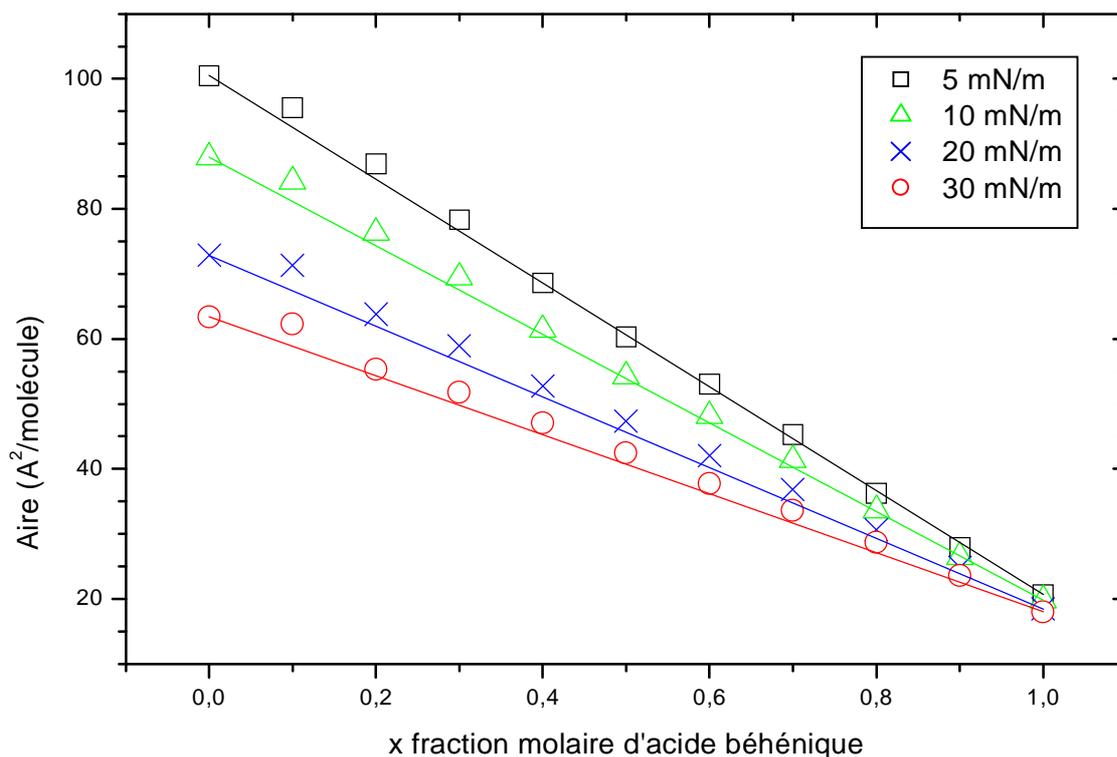


**Figure IV.16** : Isothermes de compression des produits purs et pour différentes fractions molaires du mélange acide béhénique / FEP sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C = 1,9 \mu\text{M}$ ) et pour une température de  $20^\circ\text{C}$  ( $x$  représente la fraction molaire d'acide béhénique).

La figure IV.16 regroupe les isothermes de compression pour différentes fractions molaires du mélange des deux composés purs ainsi que pour les films purs,  $x$  représentant la fraction molaire de l'acide béhénique. Nous pouvons remarquer que l'isotherme de la molécule de FEP garde la même allure et la même position que celle réalisée sur eau pure, les ions  $\text{Cd}^{2+}$  ne semblent pas avoir d'influence sur l'organisation de ces molécules. Nous

remarquons que les isothermes des films mixtes ont toutes sensiblement la même allure que celle de la molécule de FEP avec en particulier le même plateau à 36 mN/m, quelle que soit la fraction molaire, ce plateau correspondant au collapse de la molécule de FEP. Il est également intéressant de noter que pour des fractions riches en acide béhénique ( $x \geq 0,6$ ), les isothermes présentent une remontée de la pression après le plateau de collapse du FEP, phénomène que nous avons déjà remarqué sur les isothermes du même mélange sur eau pure. Au niveau des isothermes de compression des films mixtes, il semble donc difficile de trouver une réelle différence liée à l'adjonction d'ions dans la sous-phase.

De la même façon qu'à la surface de l'eau, nous avons étudié la variation de l'aire moyenne par molécule pour les différentes fractions molaires par rapport à la loi d'additivité. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure ci-dessous :



**Figure IV.17** : Evolution de l'aire moyenne par molécule en fonction de la fraction molaire d'acide béhénique dans les films mixtes pour quatre pressions de surface différentes. Les droites joignant les aires des deux composés purs représentent la loi d'additivité.

Nous pouvons constater que les aires moyennes par molécule suivent la loi d'additivité quelle que soit la fraction molaire d'acide béhénique et pour les quatre pressions de surface étudiées. Remarquons que la fraction molaire  $x = 0,1$  (très peu d'acide béhénique) présente une particularité : l'isotherme obtenue pour cette fraction se superpose quasiment avec celle obtenue pour la molécule de FEP pure tandis que les aires moyennes par molécule s'écartent nettement de la loi d'additivité et ce pour les quatre pressions de surface considérées.

Examinons les valeurs des énergies de Gibbs d'excès. La figure ci-dessous représente leurs variations en fonction de la fraction molaire d'acide béhénique pour différentes pressions de surface :

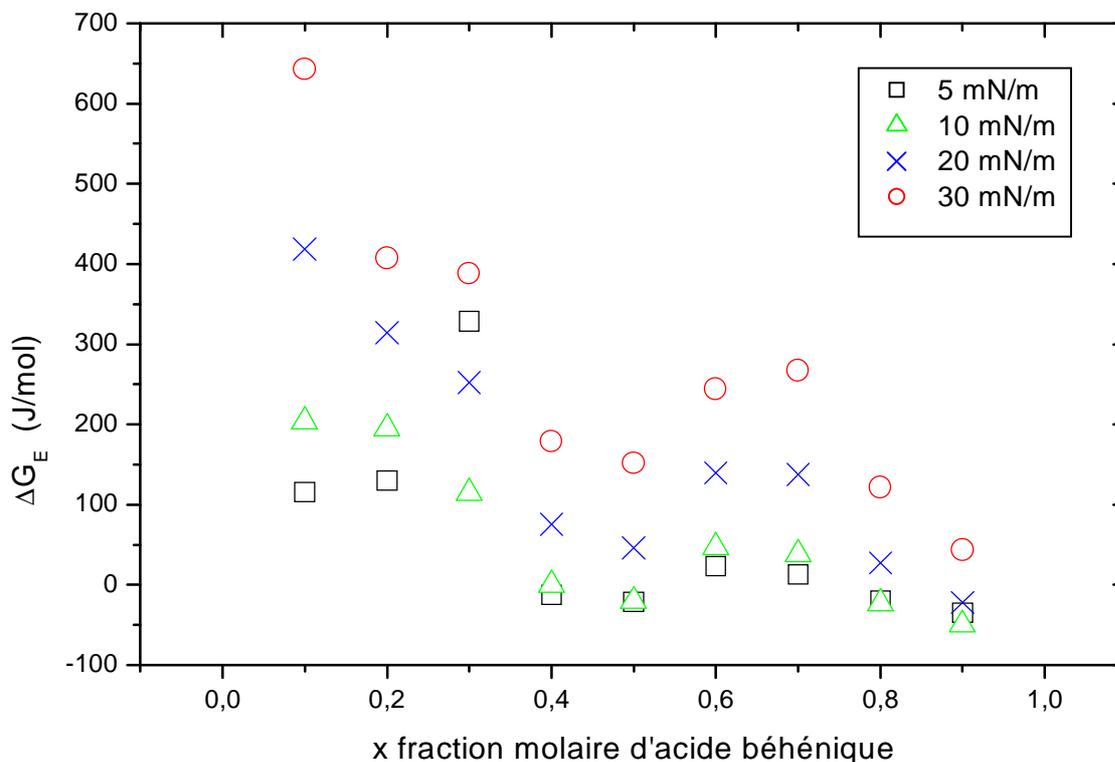


Figure IV.18 : Energies de Gibbs d'excès en fonction de la fraction molaire d'acide béhénique dans les films mixtes pour quatre pressions de surface.

Nous constatons que les valeurs de  $\Delta G_E$  sont globalement positives quelles que soient les fractions molaires et les pressions de surface ce qui indique que les interactions entre les

constituants des mélanges sont de nature répulsive. Nous retrouvons en fait la même tendance que sur eau pure pour les mélanges d'acide stéarique et de FEP.

Concernant les pressions de collapse, les isothermes des films mixtes montrent la présence d'un plateau à 36 mN/m quelle que soit la fraction molaire d'acide. Nous sommes donc en présence d'une pression de collapse commune à l'ensemble des films mixtes, i.e. indépendante de  $x$ , et qui correspond au collapse des molécules de FEP. Une seconde pression de collapse semble exister mais que nous ne pouvons atteindre pour les raisons déjà évoquées lors de la caractérisation des films mixtes sur eau pure.

En conclusion de cette étude thermodynamique, nous avons des films dont les aires moyennes par molécule suivent la loi d'additivité tandis que les énergies de Gibbs d'excès sont positives et ce quelle que soit la composition des films et dès les basses pressions de surface. Nous avons également observé la présence d'une ou deux pressions de collapse qui ne dépendent pas de la fraction molaire de l'un des deux constituants. Si nous reprenons le tableau récapitulatif de la figure III.4, nous voyons que nous sommes plutôt dans le cas d'un mélange qui présenterait une séparation de phase complète, i.e. une émulsion bidimensionnelle. Cette étude thermodynamique ne nous permet donc pas de mettre en évidence une différence avec le même mélange à la surface de l'eau.

#### b) Etude optique des films mixtes

Nous avons observé les films mixtes en microscopie de fluorescence et en microscopie à l'angle de Brewster. Nous ne reviendrons pas sur les films de FEP pur que nous avons déjà décrits dans le chapitre précédent : ils apparaissent toujours uniformes sans aucune structure décelable malgré l'ajout d'ions dans la sous-phase.

Intéressons nous maintenant aux films mixtes : nous avons observé les mélanges d'acide béhénique et de FEP sur des sous-phases d'eau pure et en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Les résultats montrent des similitudes pour les deux sous-phases, de nombreux domaines circulaires coexistent avec une phase continue d'aspect uniforme. Comme nous pouvons le voir sur les images de la figure IV.19, les domaines sont beaucoup plus petits en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  que sur eau pure.

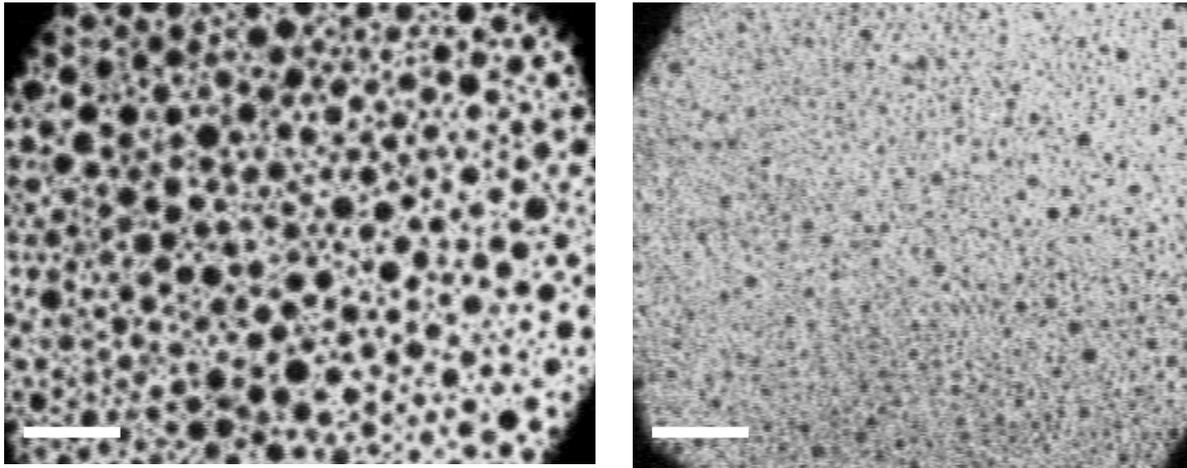


Figure IV.19 : Images de microscopie de fluorescence du mélange entre l'acide béhénique et le FEP pour la fraction molaire  $x = 0,7$  d'acide. L'image de gauche concerne une monocouche déposée sur une sous-phase d'eau pure tandis que celle de droite correspond au même film mais sur une sous-phase contenant  $1,9 \mu\text{M}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Les autres paramètres sont identiques pour les deux monocouches : la pression de surface est égale à  $15 \text{ mN/m}$  et la température est ajustée à  $20^\circ\text{C}$ . La barre représente  $20 \mu\text{m}$ .

La présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans la sous-phase semble donc avoir une influence importante sur les films mixtes même si la nature des interactions entre les molécules d'acide béhénique et de FEP demeure inchangée. Nous pouvons expliquer cette différence par le rôle des ions sur les molécules d'acide : la complexation de ces derniers avec les têtes polaires des molécules d'acide rend les monocouches plus rigides. Il se forme alors des domaines de molécules d'acide complexées avec les ions. Ces « amas » possèdent des dimensions supérieures à la taille d'une molécule isolée sur une sous-phase d'eau pure ; le phénomène de diffusion qui existe lors de la déposition de la monocouche va alors limiter la formation de gros domaines en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ . En effet, la vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à la taille des entités que l'on considère. Ce phénomène de diffusion peut être à l'origine d'un réarrangement des molécules sur eau pure.

Nous devons également tenir compte d'une éventuelle modification des interactions dipolaires entre molécules d'acide lors de l'adjonction de cations divalents dans la sous-phase. Des expériences menées sur des monocouches d'acide béhénique déposées sur des

sous-phases d'eau pure et contenant  $1,9 \mu\text{M}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  laissent apparaître une différence de potentiel de surface de l'ordre de  $50 \text{ mV}$ . Le fait de trouver une valeur plus faible en présence de cadmium est en accord avec les résultats obtenus sur des monocouches d'acide stéarique [96]. Les calculs des moments dipolaires effectifs normaux que nous avons effectués précédemment ne sont applicables que dans le cas de monocouches non-ionisées. La présence d'ions dans la sous-phase rend plus difficile la modélisation de l'interface même si l'on peut en général appliquer le modèle de Gouy-Chapman [25].

Ces deux hypothèses peuvent donc être envisagées pour expliquer la différence observée entre les deux systèmes. Une étude plus précise est néanmoins nécessaire pour lever toute ambiguïté sur l'origine de ce phénomène. Nous pouvons d'ailleurs noter que nous avons également pu constater le même phénomène avec les films mixtes formés d'acide stéarique (figure IV.20).

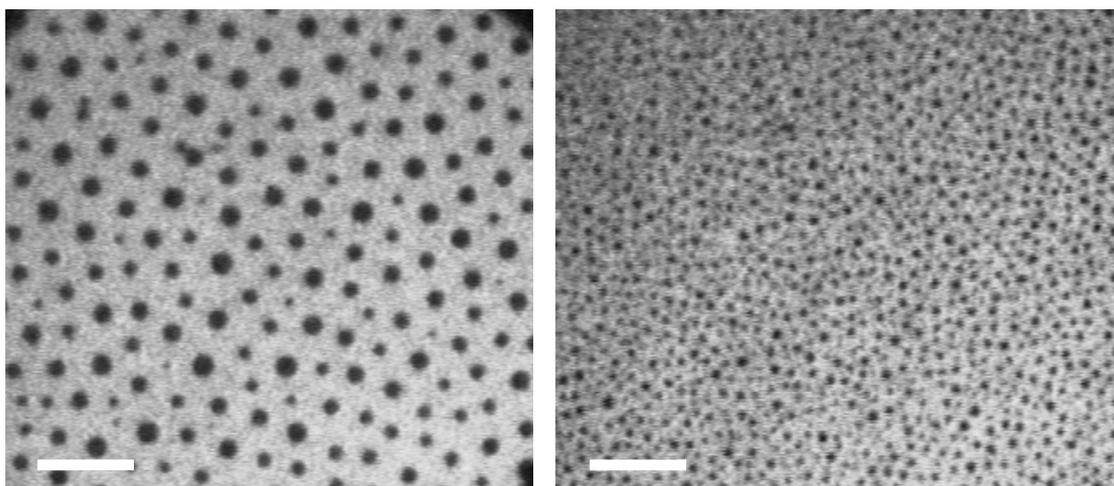


Figure IV.20 : Images de microscopie de fluorescence du mélange entre l'acide stéarique et le FEP pour la fraction  $x = 0,5$ . L'image de gauche concerne un film sur eau pure tandis que celle de droite correspond au même film mais sur une sous-phase contenant  $3,8 \mu\text{M}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Les autres paramètres sont identiques pour les deux films : la température est de  $20^\circ\text{C}$  alors que la pression de surface est égale à  $15 \text{ mN/m}$ . La barre représente  $25 \mu\text{m}$ .

Notons que des domaines sont observés dès les basses pressions de surface ( $<1$  mN/m) pour toutes les fractions molaires exceptée la fraction  $x = 0,1$ . Nous ne pouvons cependant pas affirmer qu'il n'y a pas de domaines pour cette fraction. Etant donné la très faible proportion d'acide dans les films, les domaines sont certainement peu nombreux pour cette fraction. Il est également envisageable que les domaines aient une taille moyenne inférieure à la limite de résolution.

De la même façon que sur eau pure, le nombre de domaines augmente avec la proportion d'acide dans les films. La taille des domaines n'évolue que très peu avec  $x$  et nous remarquons une faible dispersion. Lorsque nous comprimons les films, nous observons l'apparition du collapse de la phase continue pour une pression de surface de 36 mN/m, ce qui correspond au plateau de collapse de la molécule de FEP sur les isothermes de compression.

En conclusion, il semble qu'il existe une séparation de phase complète des constituants du mélange dès les basses pressions de surface et pour l'ensemble des fractions molaires, de la même façon que sur eau pure. Des réserves sont toutefois à émettre en ce qui concerne la fraction  $x = 0,1$  pour laquelle nous n'observons pas de domaines. Les expériences de diffraction X sous incidence rasante devraient nous permettre de lever cette incertitude et de conclure avec exactitude sur la nature des mélanges.

### c) Expériences de diffraction X sous incidence rasante

- Etude à 28 mN/m

Nous avons commencé par étudier les films pour une pression de surface de 28 mN/m qui est la pression que nous avons choisie comme pression de transfert de nos films mixtes sur substrats solides (jusqu'à maintenant nous avons toujours indiqué que la pression de transfert était 30 mN/m, nous verrons lors de la caractérisation des films transférés pourquoi nous avons été amené à baisser cette pression).

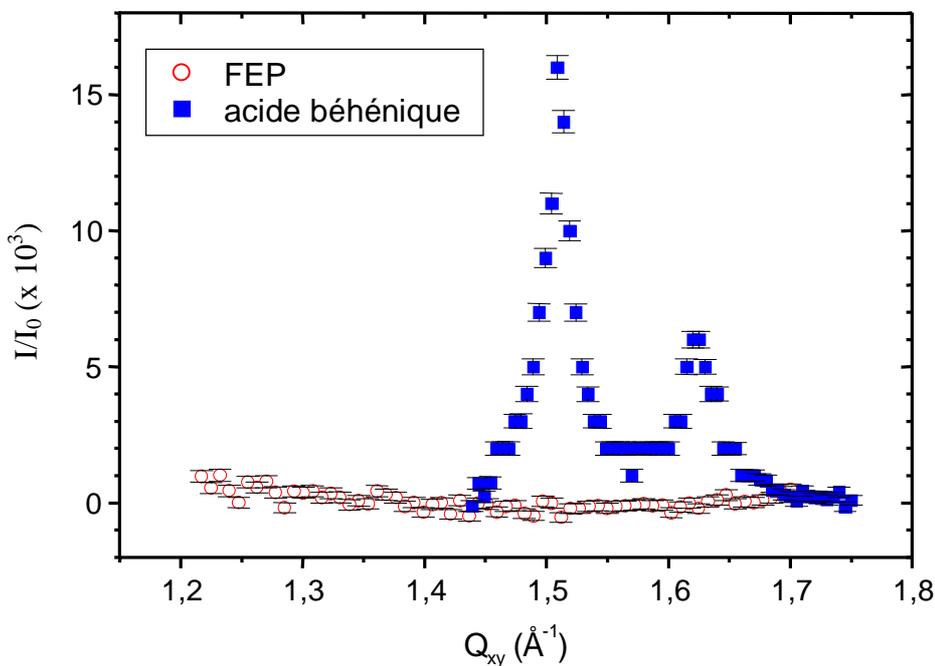


Figure IV.21 : Profils de diffraction pour les films des deux composés purs sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C=1,9 \mu\text{M}$ ) à pH 6,5 et pour une pression de surface de 28 mN/m.

Aucune modification n'est perceptible concernant la monocouche de FEP, le profil de diffraction présenté sur la figure IV.21 confirme l'état désordonné des molécules. Il n'est pas véritablement étonnant que la présence d'ions n'affecte pas ces molécules. Contrairement aux acides gras, elles ne comportent pas de groupement carboxylique permettant la complexation des ions.

Nous ne reviendrons pas sur la monocouche d'acide béhénique ; nous avons en effet montré que les molécules se trouvent en phase S pour cette pression de surface. Retenons simplement la position des deux pics dans le plan de l'interface :  $Q_{xy} = 1,502 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$  pour le pic (11) et  $Q_{xy} = 1,622 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$  pour le pic (02). Ces positions nous seront utiles lors de l'étude des profils de diffraction des films mixtes.

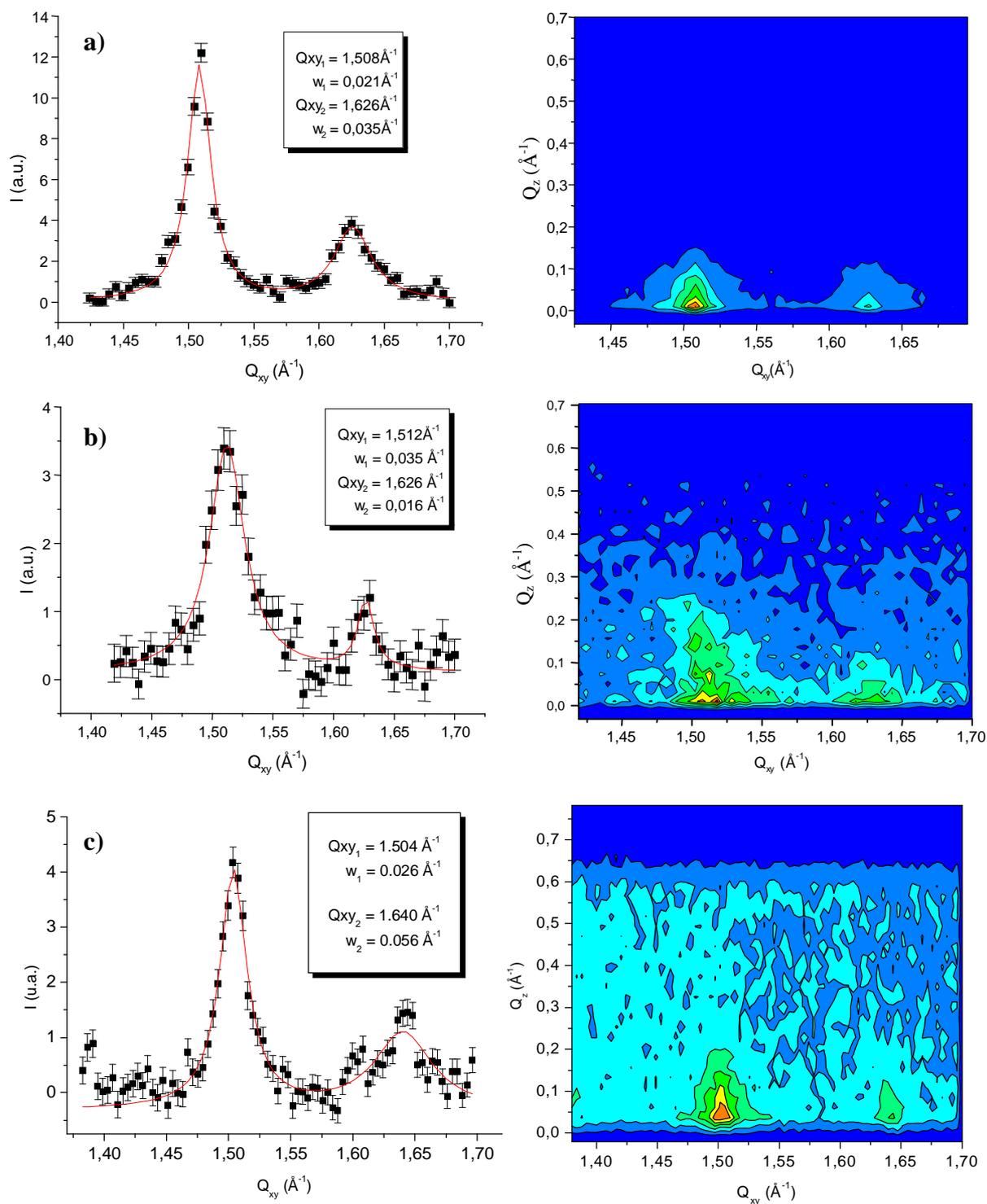


Figure IV.22 : Profils de diffraction (à gauche) et courbes d'iso-intensité (à droite) pour différentes fractions molaires du mélange acide béhénique / FEP sur CdCl<sub>2</sub> et pour une pression de 28 mN/m :

- a)  $x = 0,8$
- b)  $x = 0,5$
- c)  $x = 0,3$

Intéressons nous maintenant aux films mixtes. Avec l'acide stéarique, nous avons retrouvé les pics caractéristiques de l'acide pour l'ensemble des fractions molaires à 30 mN/m (cf. chapitre 3). Nous pouvons attendre les mêmes résultats avec les molécules d'acide béhénique. La figure IV.22 présente les profils de diffraction intégrés sur  $Q_z$  ainsi que les courbes d'iso-intensité qui nous permettent de déterminer la position des pics suivant  $Q_z$  et ce pour différentes fractions molaires du mélange. Nous retrouvons toujours la même allure pour les profils de diffraction quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux constituants : nous avons deux pics dans le plan de l'interface pour des valeurs de  $Q_{xy}$  qui correspondent aux positions des pics trouvées pour un film d'acide béhénique pur à la même pression de surface. Contrairement à ce que nous pouvions attendre, il est plus difficile d'obtenir des profils de diffraction bien définis pour les faibles fractions molaires d'acide béhénique qu'en utilisant de l'acide stéarique. La chaîne de l'acide béhénique comporte quatre atomes de carbone de plus que le stéarique ce qui doit permettre de recueillir plus de signal. Si nous observons effectivement cela pour les films purs d'acide gras, il n'en va pas de même pour les films mixtes.

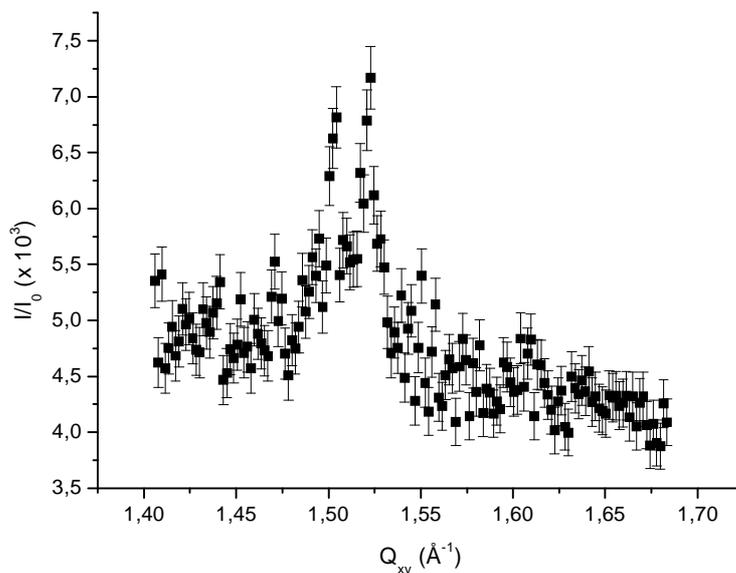


Figure IV.23 : Profil de diffraction pour un film mixte acide béhénique / FEP ( $x = 0,1$ ) sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  et pour une pression de surface de 28 mN/m.

La figure IV.23 présente le profil de diffraction d'un film mixte pour  $x = 0,1$ . Nous distinguons nettement la présence de l'un des pics caractéristiques de l'acide béhénique mais il est très difficile de déterminer avec précision sa position. Le rapport signal sur bruit est en effet trop faible pour cette fraction molaire.

Encore une fois, nous pouvons supposer que ce phénomène est lié à la différence de taille observée entre les domaines formés d'acide stéarique et d'acide béhénique dans les films mixtes. Cette hypothèse est d'ailleurs renforcée par le fait qu'il est plus difficile de discerner les pics de diffraction sur une sous-phase de cadmium que sur eau pure, comme nous pouvons nous en rendre compte en comparant les profils de diffraction des figures IV.23 et IV.24 (nous avons vu précédemment que les domaines sont plus petits sur cadmium que sur eau).

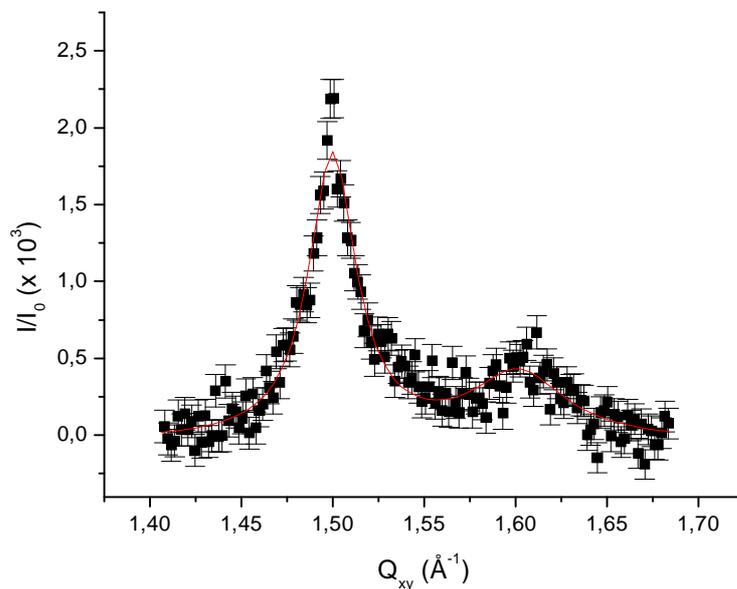
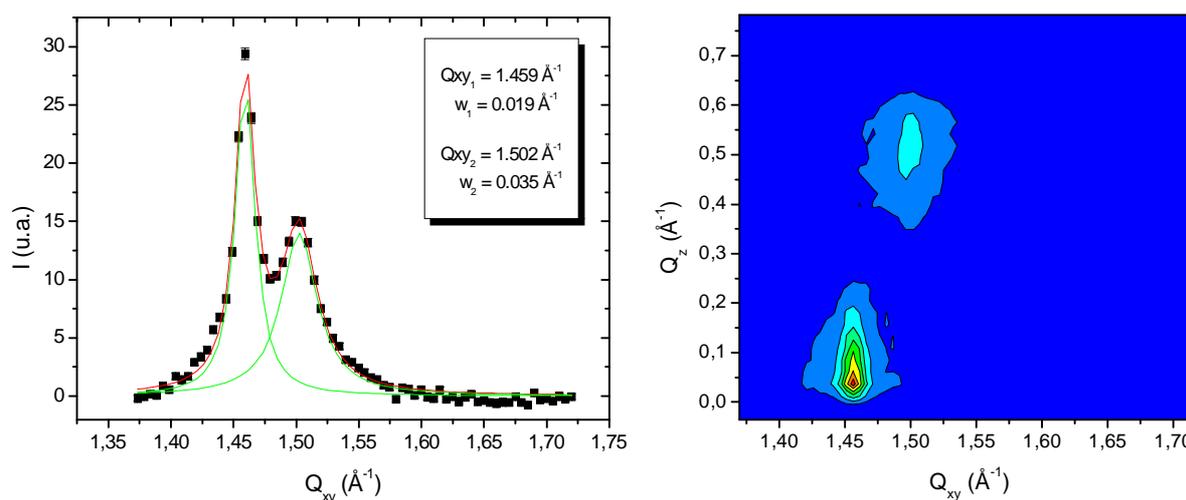


Figure IV.24 : Profil de diffraction d'un film mixte entre l'acide béhénique et le FEP pour la fraction  $x = 0,1$  sur eau pure à 28 mN/m et 20°C.

En conclusion, nous déduisons de ces expériences que nous avons bien, à 28 mN/m, un mélange qui présente une séparation de phase complète des deux composés sur l'ensemble de la gamme des fractions molaires et en particulier pour  $x = 0,1$ . Il est maintenant intéressant de regarder si nous retrouvons cette propriété à basse pression de surface, i.e. 5 mN/m par exemple.

- Etude à 5 mN/m

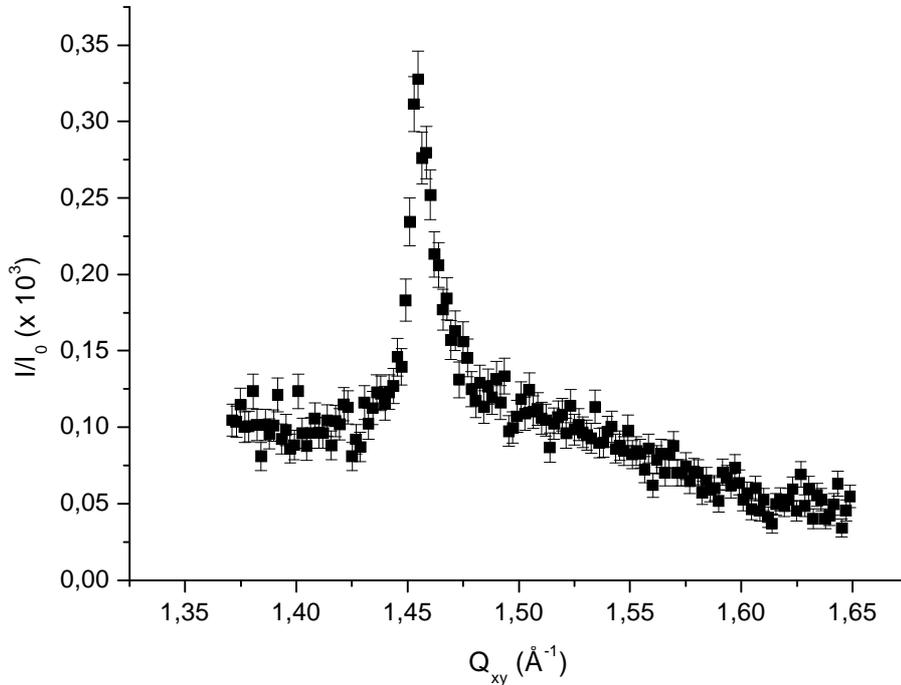
En ce qui concerne les deux composés purs, la monocouche de FEP ne présente pas plus d'organisation qu'à 28 mN/m. Concernant la monocouche d'acide béhénique, deux pics de diffraction sont détectés, le premier pic en  $Q_{xy} = 1,459 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$  et dans le plan de l'interface tandis que le second, hors du plan, se localise en  $Q_{xy} = 1,502 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ .



**Figure IV.25 :** Profil de diffraction (à gauche) et courbes d'iso-intensité en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  (à droite) pour une monocouche d'acide béhénique sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C = 1,9 \text{ \mu M}$ ) à 5 mN/m et à  $20^\circ\text{C}$ .

Comme nous pouvions nous y attendre, il est très difficile de réaliser un scan pour les films mixtes à 5 mN/m (le signal est plus important à pression élevée, lorsque les films sont organisés dans des phases denses). La figure IV.26 présente les résultats obtenus pour la fraction  $x = 0,9$ . Nous retrouvons les pics de l'acide béhénique ce qui montre que nous avons une séparation de phase complète pour cette fraction molaire. Pour des fractions inférieures, les essais que nous avons effectués ne nous ont pas permis de retrouver distinctement les pics

de l'acide. Par contre, sur eau pure nous avons retrouvé le pic à  $Q_{xy} = 1,45 \text{ \AA}^{-1}$  pour la fraction  $x = 0,1$ .



**Figure IV.26** : Profil de diffraction dans le plan de l'interface, intégré en  $Q_z$ , pour un film mixte à la fraction  $x = 0,9$  et pour une pression de surface de 5 mN/m.

En conclusion, la séparation de phase complète entre les constituants des films mixtes demeure malgré la modification des paramètres d'élaboration des films. Nous pouvons donc envisager de transférer les films mixtes formés d'acide stéarique ou d'acide béhénique en présence de cadmium.

## **CHAPITRE V**

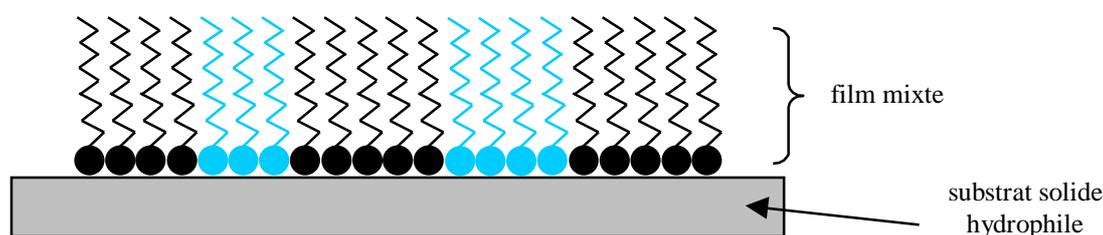
**Étude des films transférés sur substrats solides par la technique  
de Langmuir-Blodgett.**



Une fois que nous avons parfaitement caractérisé les films mixtes à la surface de l'eau, nous souhaitons les transférer sur des substrats solides par la technique de Langmuir-Blodgett dont nous avons décrit le principe dans le premier chapitre. Le problème généralement rencontré lors du passage sur surfaces solides consiste à déterminer si les molécules conservent la même organisation qu'à la surface de l'eau. Il convient donc de caractériser avec précision les systèmes obtenus avant d'envisager toute étude postérieure de leurs propriétés de mouillage. Ce chapitre va donc présenter l'étude des films transférés avec en particulier une première partie qui consistera à détailler comment nous avons déterminé les paramètres de transfert optimums pour obtenir des films de bonne qualité. Nous montrerons notamment pourquoi nous avons été amené à changer notre système d'étude, passant de l'acide stéarique à un acide gras à chaîne plus longue, l'acide béhénique. Ensuite nous présenterons la caractérisation des différents films transférés avant de nous intéresser aux résultats préliminaires sur les propriétés de mouillage de ces derniers.

## **A. Détermination des paramètres de transfert**

L'idée qui s'impose d'emblée lorsque l'on souhaite transférer des films que l'on a caractérisés de façon précise à la surface de l'eau consiste à ne déposer que le film que l'on veut étudier, i.e. l'émulsion bidimensionnelle. Le système serait alors celui que nous avons représenté schématiquement sur la figure V.1.



**Figure V.1 :** Représentation schématique d'un film mixte d'acide stéarique et de FEP transféré sur un substrat solide hydrophile par la technique de Langmuir-Blodgett.

Nous allons maintenant montrer que ce système, pourtant idéal du point de vue de sa simplicité d'élaboration, ne remplit pas les critères que nous nous sommes fixés concernant la qualité des surfaces obtenues.

## 1. Choix du substrat

Nous avons commencé par transférer les films sur des substrats de mica. Ce type de substrat a été choisi pour sa simplicité de nettoyage ; il est fraîchement clivé avant son utilisation. Un nettoyage à l'éthanol puis un abondant rinçage à l'eau ultra pure suffisent ensuite à obtenir un substrat hydrophile prêt à l'emploi.

La première chose que l'on peut reprocher au mica concerne le fait que ce ne soit pas une surface amorphe mais un matériau cristallisé ; il induit l'apparition d'anneaux de diffraction localisés à des valeurs de  $Q_{xy}$  voisines de  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  (figure V.2). De tels anneaux ne poseraient pas de problèmes si le risque d'une superposition avec les pics caractéristiques des films que nous transférons n'existait pas.

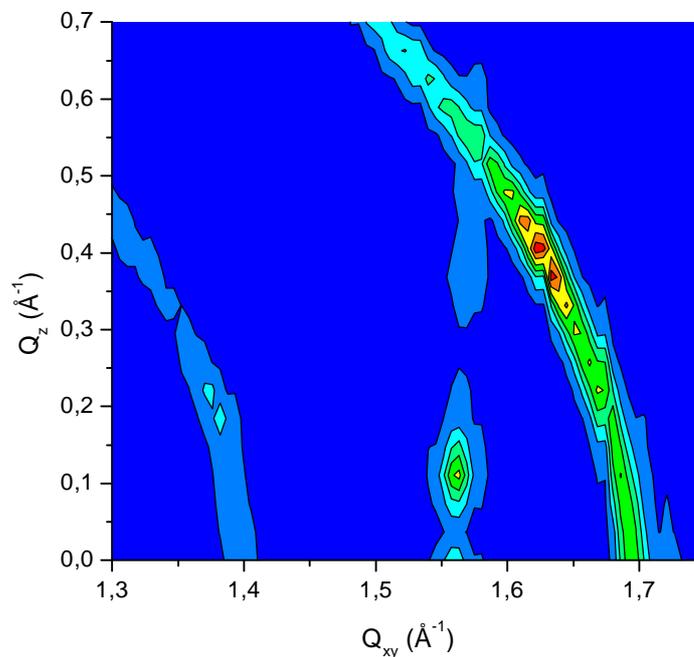
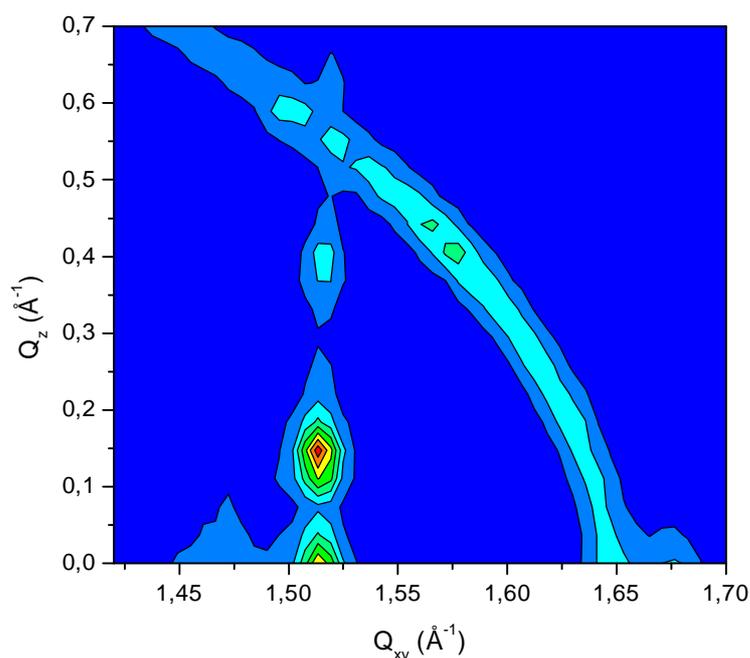


Figure V.2 : Courbes d'iso-intensité pour une couche de FEP déposée sur deux couches d'acide stéarique. L'anneau à  $1,4 \text{ \AA}$  est attribué au mica. Notons la présence de l'arc caractéristique des cristaux 3d de cadmium entre  $1,6$  et  $1,7 \text{ \AA}^{-1}$ .

La seconde chose concerne le manque de planéité des échantillons de mica. Lorsqu'un substrat n'est pas parfaitement plan, l'angle d'incidence du faisceau de rayons X qui est de l'ordre de quelques milliradians n'est pas identique pour toutes les zones de l'échantillon. On ne sonde alors pas la même couche du film suivant l'endroit considéré, le faisceau pénétrant plus ou moins profondément le film. Considérons un pic de diffraction pour une valeur particulière de  $Q_{xy}$  correspondant à la diffraction par une série de plans moléculaires. Dans le cas d'un substrat bien plan, le zéro du détecteur  $2d$  est le même quel que soit l'endroit de l'échantillon sondé ce qui ne donne qu'un unique pic suivant la composante normale du vecteur de diffusion  $Q_z$ . Par contre, si la planéité du substrat n'est pas suffisante, ce pic va apparaître pour plusieurs valeurs de  $Q_z$ . C'est exactement ce que nous avons observé pour nos échantillons comme le montre la figure V.3 : le pic en  $Q_{xy} = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$  apparaît pour différentes valeurs de  $Q_z$  alors que nous n'attendons qu'un unique pic dans le plan de l'interface pour un tel système, i.e. trois couches d'acide stéarique déposées à une pression de surface de 30 mN/m.



**Figure V.3** : Intensité diffractée en fonction des composantes dans le plan et hors du plan de l'interface du vecteur de transfert pour trois couches d'acide stéarique déposées à 30 mN/m sur un substrat de mica. Notons la répartition de l'intensité le long de  $Q_z$  pour  $Q_{xy} = 1,52 \text{ \AA}^{-1}$ . L'arc caractéristique des cristaux 3d de cadmium entre 1,6 et 1,7  $\text{\AA}^{-1}$  apparaît également sur cette figure.

Suite à ces observations, nous avons décidé de remplacer nos substrats de mica par des wafers de silicium oxydé qui présentent, outre la possibilité d'obtenir une planéité bien meilleure, un caractère amorphe.

## **2. L'ancrage des films sur les substrats**

L'adhérence des films sur les substrats solides est un paramètre crucial si l'on souhaite relier les propriétés de mouillage de ces films à leurs caractéristiques. Il est donc primordial que les films ne soient pas endommagés lors des études de mouillabilité.

Les premiers essais que nous avons effectués portaient sur des systèmes où une seule couche était transférée. Nous avons débuté par les transferts sur des substrats solides des deux monocouches pures d'acide stéarique et de FEP. Outre la nécessité de tester l'ancrage de ces films nous voulions également vérifier que les deux composés présentaient bien des propriétés de mouillage différentes, les atomes de fluor présents au niveau de la chaîne aliphatique de la molécule de FEP étant censés être plus hydrophobes que les atomes de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras. Nous n'avons pourtant pas eu la possibilité de vérifier cette hypothèse, les molécules de FEP n'adhérant pas du tout au substrat : une gouttelette d'eau pure déposée à la surface d'une monocouche de ces molécules s'étale spontanément et forme une flaque dont la base n'est pas circulaire ; cela indique que la gouttelette chasse probablement les molécules du substrat.

La solution que l'on peut utiliser pour accroître l'ancrage des films sur des substrats consiste en l'adjonction d'ions dans la sous-phase lors des transferts [22].

### a) L'apport des ions métalliques dans la sous-phase

Nous avons déjà discuté des avantages liés à l'incorporation de certains cations divalents dans la sous-phase pour une monocouche à l'interface eau-air (chapitre IV). En ce qui concerne les films de Langmuir-Blodgett, l'amélioration principale concerne l'ancrage des films sur les substrats. La présence des cations divalents renforce en effet les interactions entre les têtes des couches adjacentes des films, les interactions électrostatiques étant très fortes entre les têtes et les cations ce qui entraîne une rigidification des monocouches ainsi

qu'une plus grande stabilité lors du transfert. Nous avons également évoqué le fait que le choix du type d'ion employé demande une attention particulière, point sur lequel nous ne reviendrons pas ici.

Nous avons donc opté pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$  sous une concentration de 0,6 mM et nous ajustons le pH à 6,5 par adjonction de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ) dans la sous-phase [84]. Nous avons constaté une meilleure stabilité des monocouches d'acide gras ainsi qu'une plus grande facilité à réaliser des transferts de bonne qualité. Néanmoins, la formation de cristaux tridimensionnels de cadmium a été mise en évidence aussi bien à la surface de l'eau que pour les films transférés (figures IV.10 et V.2). Il a donc été nécessaire de diminuer la concentration des ions en solution.

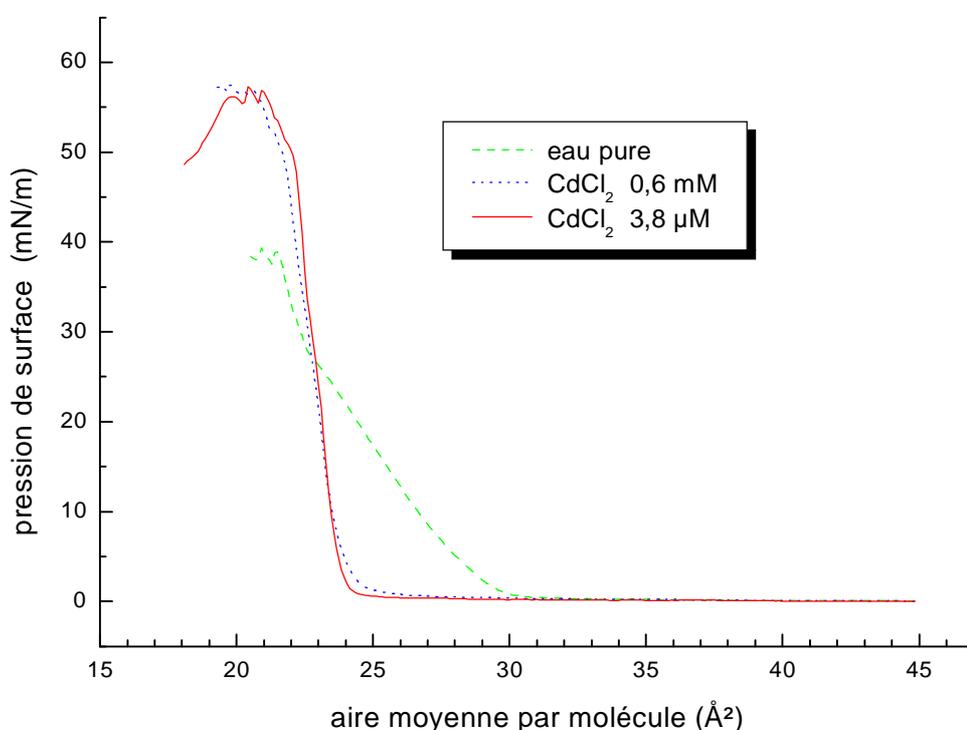


Figure V.4 : Isothermes de compression de l'acide stéarique pour différentes sous-phases.

Le phénomène d'interaction entre les acides gras et les ions introduits dans la sous-phase est encore mal connu. Il a été établi que certains ions tels que  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  interagissent avec la tête polaire de l'acide par des liaisons électrostatiques tandis que d'autres sont liés par des liaisons covalentes [85]. Parmi ces derniers, nous trouvons les ions  $\text{Pb}^{2+}$  mais

également les ions  $\text{Cd}^{2+}$  que nous avons utilisés. Certaines études suggèrent la complexation d'un unique ion avec chaque molécule d'acide gras [86] tandis que la formation d'un sel laisse supposer l'association d'un ion avec deux groupements carboxyliques comme le suggère le modèle de la figure V.5. Nous pouvons alors envisager qu'il est nécessaire d'avoir au moins un ion pour deux molécules.

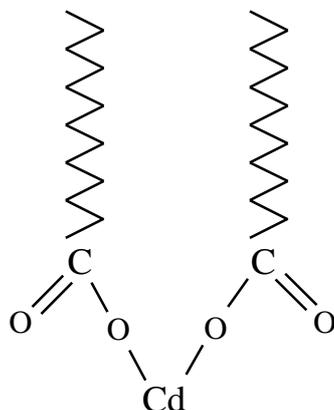


Figure V.5 : Représentation schématique d'un modèle d'association d'un ion  $\text{Cd}^{2+}$  avec deux molécules d'acide gras.

Nous avons diminué progressivement la quantité d'ions. La procédure que nous avons utilisée consiste à diminuer à chaque fois d'un facteur deux la concentration initiale (0,6 mM) puis à comparer l'isotherme de compression de l'acide gras correspondante à celle obtenue pour la sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  de concentration 0,6 mM. La concentration finalement retenue est 160 fois plus diluée que la concentration initiale. Nous avons donc une concentration de  $3,8 \cdot 10^{-6}$  mol/L (3,8  $\mu\text{M}$ ) tout en maintenant le pH à 6,5. Nous pouvons constater que les isothermes réalisées sur les sous-phases contenant des ions  $\text{Cd}^{2+}$  pour les deux concentrations qui nous intéressent (0,6 mM et 3,8  $\mu\text{M}$ ) se superposent pour des pressions de surface supérieures à 20 mN/m (figure V.4), la pression de transfert que nous utilisons étant plus élevée (30 mN/m). En diffraction X sous incidence rasante, nous n'observons plus d'anneaux liés aux cristaux de cadmium.

Les résultats obtenus montrent que la stabilité des films d'acide stéarique à la surface de l'eau est accentuée par la présence des ions  $\text{Cd}^{2+}$ . Il faut en effet noter que le transfert de l'acide stéarique sur eau pure ne donne pas de très bons résultats ; les films se montrent relativement instables lors de l'asservissement en pression et les taux de transferts calculés donnent des valeurs très irrégulières. En ce qui concerne les molécules de FEP, les films

transférés ne donnent pas de meilleurs résultats que sur une sous-phase d'eau pure. Cela n' est pas étonnant car les isothermes du FEP sur eau et sur une sous-phase contenant des ions  $\text{Cd}^{2+}$  se superposent ; cela signifie que les ions ne s' adsorbent pas sous la monocouche. Il est toujours impossible de déposer une gouttelette d'eau pure à la surface du film sans en modifier la structure. Nous avons donc été amené à transférer des couches intercalaires d'un acide gras avant les films que l'on désire étudier.

### b) L'influence des couches intercalaires d'acide

Nous avons choisi de transférer deux couches d'acide stéarique avant de déposer les films mixtes. L'adjonction d'un nombre pair de couches se justifie par le fait que nous utilisons des substrats hydrophiles. Il est en effet admis que les films de Langmuir-Blodgett terminés par une couche de nature hydrophobe, i.e. les chaînes des molécules, se montrent plus résistants et plus stables que ceux terminés par les têtes polaires. Pour un substrat hydrophile, un nombre pair de couches transférées se traduit par une réorganisation des molécules au sein du film pour former des zones comportant un nombre impair de couches [22].

En ce qui concerne les molécules de FEP, elles semblent former un film résistant lorsqu' elles sont déposées sur deux couches d'acide gras. Il est maintenant possible d'obtenir un film suffisamment bien ancré pour résister aux contraintes exercées par une gouttelette d'eau pure déposée à la surface.

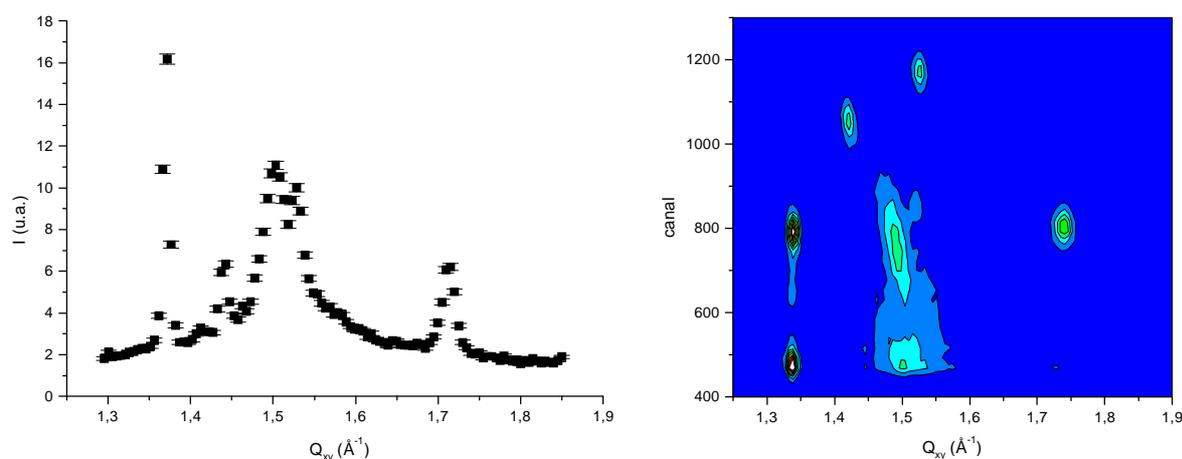


Figure V.6 : Profil de diffraction (à gauche) et courbes d'iso-intensité (à droite) pour trois couches d'acide stéarique déposées à 30 mN/m sur un substrat de silicium oxydé. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase ( $C = 3,8 \text{ }\mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ).

Afin de déterminer l'arrangement des molécules au sein des films, nous avons effectué des études de diffraction X sous incidence rasante au LURE. Ces expériences révèlent que l'organisation des différentes couches n'est pas optimale ; de nombreux pics très fins apparaissent sur les scans ce qui indique la présence de multicouches. Des expériences de microscopie à force atomique ont d'ailleurs confirmé la présence de multicouches, comme nous pouvons le distinguer sur les images de la figure V.7.

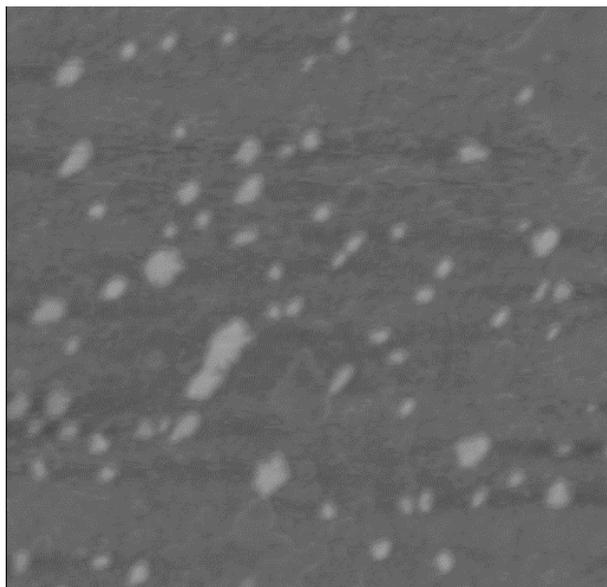


Figure V.7 : Image AFM de 3 couches d'acide stéarique déposées sur un substrat hydrophile de silicium. Les amas brillants correspondent à des multicouches. La taille de l'image est  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$ .

Des amas apparaissent sur toutes les images que nous avons réalisées pour des films déposés sur deux couches intercalaires d'acide stéarique. Lorsque l'on réalise une section de ces images, la hauteur des amas par rapport au reste du film est constante et égale à  $50\ \text{Å}^{-1}$ , ce qui correspond à deux couches d'acide stéarique.

Nous avons alors décidé d'utiliser un acide gras à chaîne plus longue, l'acide béhénique, très employé pour l'élaboration de films de Langmuir-Blodgett du fait de sa grande stabilité à l'interface eau-air et pour la qualité des films qu'il permet d'obtenir [44,45]. Des études préliminaires, toujours au moyen de la diffraction des rayons X sous incidence rasante, nous ont permis de vérifier que les échantillons préparés avec de l'acide béhénique ne

présentaient pas de multicouches. A la vue des résultats obtenus pour le mélange acide béhénique / FEP sur liquide que nous avons présenté dans le chapitre précédent, nous avons décidé de remplacer l'acide stéarique par de l'acide béhénique dans les deux couches intermédiaires mais également dans les films mixtes. Nous allons maintenant résumer la configuration finale des systèmes que nous étudions sur substrats solides.

### 3. Paramètres retenus pour les systèmes transférés sur surfaces solides

La configuration finalement retenue pour l'obtention de surfaces d'une qualité optimale est représentée schématiquement sur la figure V.8.

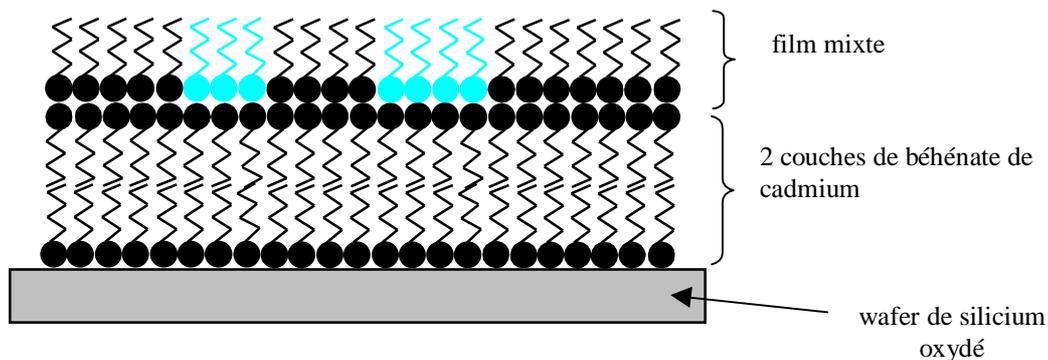


Figure V.8 : Représentation schématique du système étudié pour les films transférés sur substrats solides par la technique de Langmuir-Blodgett.

L'utilisation d'un substrat hydrophile, du silicium oxydé, requiert la déposition d'un nombre impair de couches. Notons la nécessité de la présence des deux couches intermédiaires d'acide béhénique entre le film étudié et le wafer de silicium, les films obtenus présentant une meilleure organisation que ceux déposés directement sur substrat. Les couches comportant de l'acide béhénique sont transférées sur une sous-phase contenant  $1,9 \mu\text{M}$  d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  tandis que le pH est ajusté à 6,5 par l'ajout de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ). Dans le cas d'un film mixte composé d'acide stéarique, la concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  est deux fois plus importante,  $3,8 \mu\text{M}$ , tandis que le pH demeure toujours le même.

## **B. L'organisation des couches d'acide béhénique**

Avant de caractériser les films mixtes transférés, il est primordial de déterminer l'arrangement des deux couches intermédiaires d'acide béhénique. Nous avons donc réalisé des films de Langmuir-Blodgett constitués de plusieurs couches d'acide béhénique transférées à la même pression de surface, 35 mN/m. L'ensemble des couches sont transférées sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  sous une concentration de 1,9  $\mu\text{M}$  à pH 6,5. Les substrats utilisés, des wafers de silicium, sont de nature hydrophile ce qui requiert de transférer un nombre impair de couches si l'on souhaite obtenir un système stable. Plusieurs films composés de trois couches d'acide béhénique ont été réalisés. Nous allons présenter les techniques employées pour caractériser ces films en comparant les résultats obtenus avec les paramètres trouvés pour une seule couche transférée et pour un film d'acide béhénique à l'interface eau-air.

### **1. Calcul des taux de transfert**

La première information que l'on peut aisément obtenir lorsque l'on réalise un film de Langmuir-Blodgett concerne le taux de transfert des différentes couches sur le substrat. On le définit comme le rapport entre la décroissance de l'aire occupée par la monocouche à la surface de l'eau lors du transfert (à pression de surface constante) sur la surface offerte aux molécules sur le substrat. Des taux de transfert en dehors de la plage allant de 0,9 à 1,1 laissent suggérer l'obtention de films de mauvaise qualité. Pour le calcul des taux de transfert, nous avons utilisé des wafers de silicium possédant deux faces polies. Cette précaution nous garantit d'obtenir des taux de transfert identiques pour les deux faces.

Pendant les transferts, nous enregistrons l'évolution de l'aire moyenne par molécule en fonction du temps. La courbe obtenue pour le transfert d'une couche d'acide béhénique en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  dans la sous-phase est présentée sur la figure V.9. Il faut préciser que l'aire moyenne par molécule est constante durant le transfert (celui-ci s'effectuant à pression de surface constante), mais le logiciel enregistre une décroissance linéaire de l'aire car il calcule cette dernière en se basant sur le nombre initial  $N_i$  de molécules déposées à la surface de l'eau. La variation d'aire  $\Delta A$  enregistrée pendant le déplacement vertical du substrat est

proportionnelle au nombre de molécules qui se sont déposées sur le substrat. L'expression du taux de transfert, noté TR (transfert ratio en anglais), est alors la suivante :

$$TR = \frac{N_i \times \Delta A}{\text{aire du substrat}}$$

Une précaution importante doit être prise lors du calcul du taux de transfert : il faut s'assurer de la stabilité de la monocouche lors de l'asservissement en pression. Dans le cas contraire,  $\Delta A$  correspond à l'aire effectivement associée au transfert lui-même mais également à la perte des molécules liée à l'instabilité de la couche (début de collapse, solubilité des molécules, ...). Ce problème ne concerne pas les films d'acide gras en présence d'ions  $Cd^{2+}$  dont la stabilité s'avère excellente mais les films de FEP ainsi que les films mixtes.

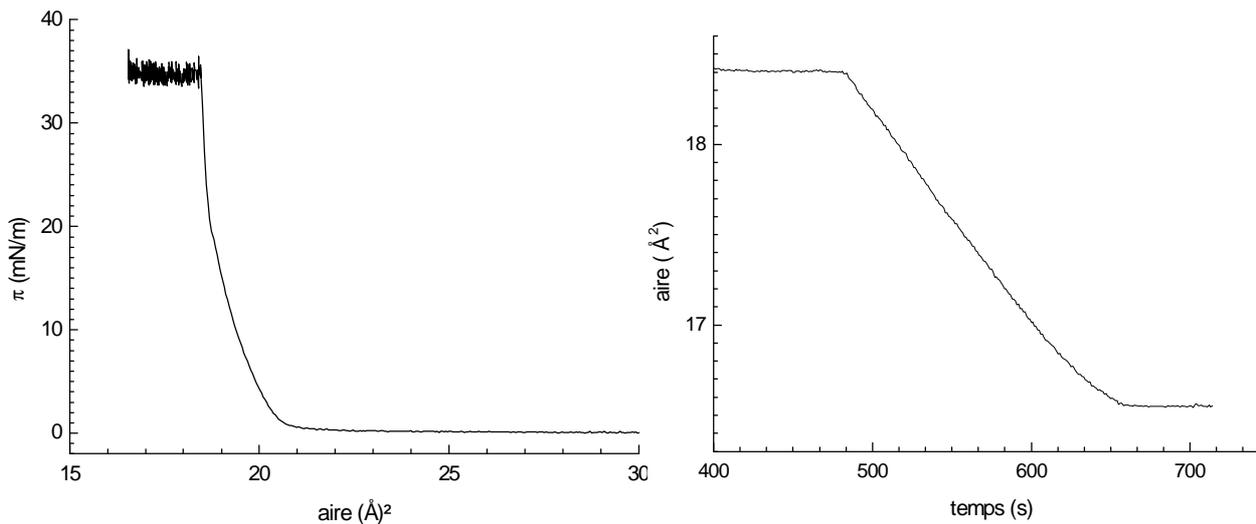


Figure V.9 : Isotherme de compression (à gauche) et courbe de l'aire en fonction du temps (à droite) pour une monocouche de bécénate de cadmium<sup>a</sup> transférée sur un substrat de silicium.

Pour les films de Langmuir-Blodgett de trois couches de bécénate de cadmium, les valeurs des taux de transferts sont toujours voisines de 1 pour la première couche. Des valeurs légèrement moins importantes sont ensuite trouvées pour la seconde couche, de l'ordre de 0,9.

<sup>a</sup> Résultat de la complexation de l'acide bécénique avec les ions  $Cd^{2+}$  présents dans la sous-phase.

L'explication vient de la forme du ménisque lors du transfert de la seconde couche liée au caractère hydrophobe de la surface (celui-ci est incurvé dans le sens opposé). L'aire disponible sur l'échantillon est par conséquent légèrement moins importante ce qui ne permet pas de transférer autant de molécules que lors de la première couche. Pour cette raison, des taux de transfert comparables sont obtenus pour les couches suivantes.

Nous pouvons donc supposer, à la vue de ces résultats, que les films possèdent une organisation de type Y bien que les valeurs trouvées ne présentent qu'un caractère subjectif ; elles ne peuvent que nous donner des indications sur la qualité de l'échantillon. Afin de caractériser les films, d'autres techniques ont été utilisées. Nous commencerons par la caractérisation suivant la normale au plan de la surface avant de nous intéresser aux résultats trouvés par la diffraction X sous incidence rasante.

## **2. La caractérisation suivant la normale au plan de la surface**

Deux techniques nous permettent d'obtenir des informations sur la structure des films suivant la normale aux films : la réflectivité des rayons X et la microscopie à force atomique.

La figure V.10 présente deux images obtenues en microscopie à force atomique pour un film de Langmuir-Blodgett de trois couches de bécénate de cadmium déposées sur un substrat de silicium. Le film apparaît homogène sur une échelle de  $10\ \mu\text{m}$  sur  $10\ \mu\text{m}$ , seuls de très nombreux petits trous peuvent être distingués (parties sombres de l'image). Une image de plus petite dimension de la même zone permet d'obtenir de plus amples informations sur ces derniers : ils possèdent des formes plutôt disparates et de petite taille puisque l'image considérée représente un micromètre carré de l'échantillon. Une section de cette image indique que la différence de hauteur entre la surface du film et les trous est de l'ordre de  $60\ \text{Å}$ , ce qui correspond à peu de chose près à la hauteur de deux molécules d'acide bécénique en configuration étirée. Le fait de retrouver l'épaisseur typique de deux couches n'est pas étonnant étant donné que seules les couches impaires s'avèrent stables après transfert. Nous verrons que le transfert d'un nombre pair de couches sur un substrat hydrophile conduit à une réorganisation des molécules au sein du film. Notons que cette texture a été retrouvée pour différents échantillons et pour différentes zones de la surface. La densité de trous demeure sensiblement la même ainsi que la profondeur de ceux-ci.

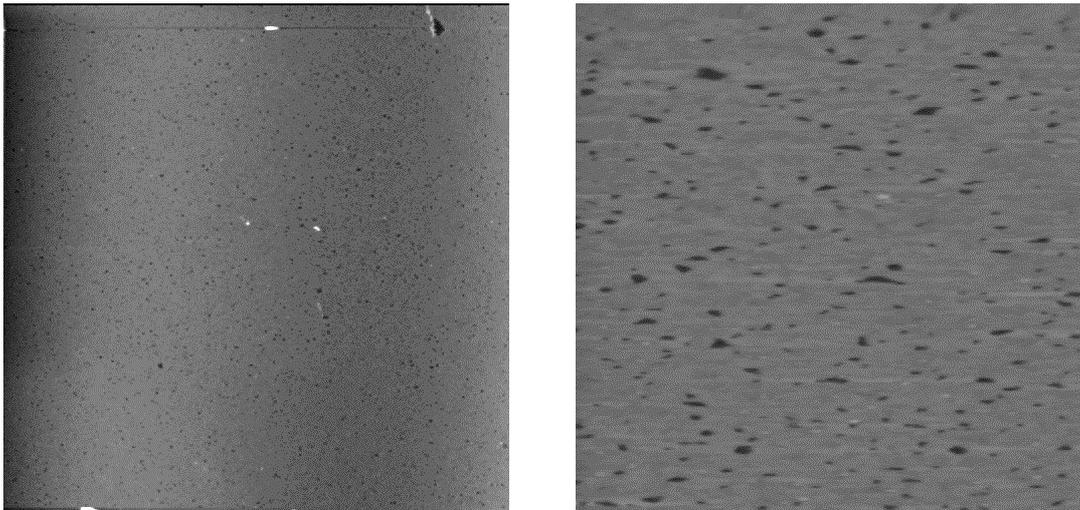


Figure V.10 : Images obtenues en AFM pour trois couches de béhénate de cadmium sur wafer de silicium pour un même échantillon, les trois couches étant transférées à 35 mN/m. Les dimensions de l'image de gauche sont de 10  $\mu\text{m}$  par 10  $\mu\text{m}$  alors qu'à droite nous avons une vue à plus petite échelle de la première (1  $\mu\text{m}$  sur 1  $\mu\text{m}$ ).

Ce type de défauts a notamment été observé par Schoper & al. pour des films d'acide gras déposés sur du mica [87]. Deux modèles ont été proposés pour expliquer l'origine de ces défauts : le premier suggère un réarrangement des molécules lorsque le substrat hydrophile recouvert de deux couches de molécules se trouve dans l'eau [88]. Un second modèle propose le pelage d'une partie de la seconde couche lors du passage à l'interface eau-air, juste avant qu'une troisième couche ne soit transférée [89,90].

A certains endroits du film, nous avons rencontré des trous dont le diamètre est supérieur à celui des petits trous dont nous venons de parler. La profondeur de ceux-ci peut atteindre 90 Å, ce qui correspond cette fois à la hauteur de trois couches, il n'y a donc pas de film transféré à de tels endroits. Nous pouvons donc déduire de ces expériences que les films formés de béhénate de cadmium apparaissent uniformes, il n'existe pas de structures de type multicouches contrairement à ce que nous avons observé pour un film constitué de trois couches de stéarate de cadmium (figure V.7).

Nous avons également observé un film formé d'une unique couche de béhénate de cadmium transférée sur silicium. Le film apparaît uniforme, aucun trou n'est visible (figure V.11). Ces résultats sont en accord avec les observations de Viswanathan & al. pour une monocouche d'arachidate de cadmium (0,6 mM et pH = 6,5) transférée à 30 mN/m sur un substrat de silicium [84].

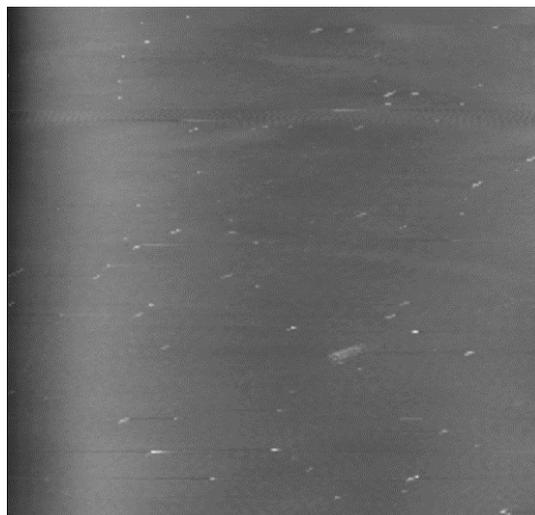


Figure V.11 : Image AFM pour une couche de béhénate de cadmium transférée à 35 mN/m sur un substrat de silicium. Les dimensions de l'image sont de 10  $\mu\text{m}$  par 10  $\mu\text{m}$ .

Nous avons également effectué des expériences de réflectivité des rayons X sur les films de Langmuir-Blodgett formés de 1 et 3 couches de béhénate de cadmium. Pour une couche d'acide béhénique, l'ajustement des points expérimentaux ne pose pas de difficulté ; les paramètres utilisés correspondent à ceux généralement cités dans la littérature [91]. Nous trouvons que les chaînes ont une longueur de  $25,5 \pm 1 \text{ \AA}$  et un indice voisin de  $3,2 \cdot 10^{-6}$ . L'ensemble têtes-ions  $\text{Cd}^{2+}$  possède une épaisseur de  $7,5 \pm 1 \text{ \AA}$  alors qu'une valeur proche de  $6 \cdot 10^{-6}$  est trouvée pour  $\delta$  (une partie de la couche d'oxyde du substrat doit contribuer dans la modélisation adoptée). Par contre, pour un nombre plus élevé de couches, l'ajustement pose plus de difficultés. Nous parvenons à reproduire la position des pics expérimentaux mais il est très difficile de modéliser leur intensité. En fait, il semble que la présence des trous observés en AFM rende complexe la modélisation des courbes de réflectivité. Il faudrait tenir compte de ces trous dans les profils de densité mais également au niveau de la diffusion qu'ils peuvent occasionner [42,92]

### 3. L'organisation moléculaire dans le plan : la diffraction X sous incidence rasante

Lors des expériences de diffraction des rayons X sous incidence rasante, il est possible de choisir l'angle d'incidence des photons au niveau de la surface afin d'exalter le signal diffracté par la surface d'un film ou par l'ensemble des couches le constituant. Nous allons présenter les résultats obtenus pour un angle d'incidence de l'ordre de 3,5 mrad. Cet angle, compris entre les angles critiques de réflexion totale associés au substrat de silicium (3,9 mrad) et aux chaînes (2,5 mrad), permet d'explorer l'ensemble de l'échantillon. Nous comparerons ensuite au signal diffracté sous incidence plus faible (1,5 mrad), inférieur à l'angle critique des chaînes, ce qui permet de sonder les couches supérieures des échantillons.

#### a) La diffraction par l'ensemble des couches

Les profils de diffraction obtenus pour 3 couches d'acide béhénique en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  à pH 6,5) et pour une pression de transfert de 35 mN/m sont présentés sur la figure V.12. L'angle d'incidence est égal à 3,5 mrad de façon à explorer l'ensemble de l'échantillon.

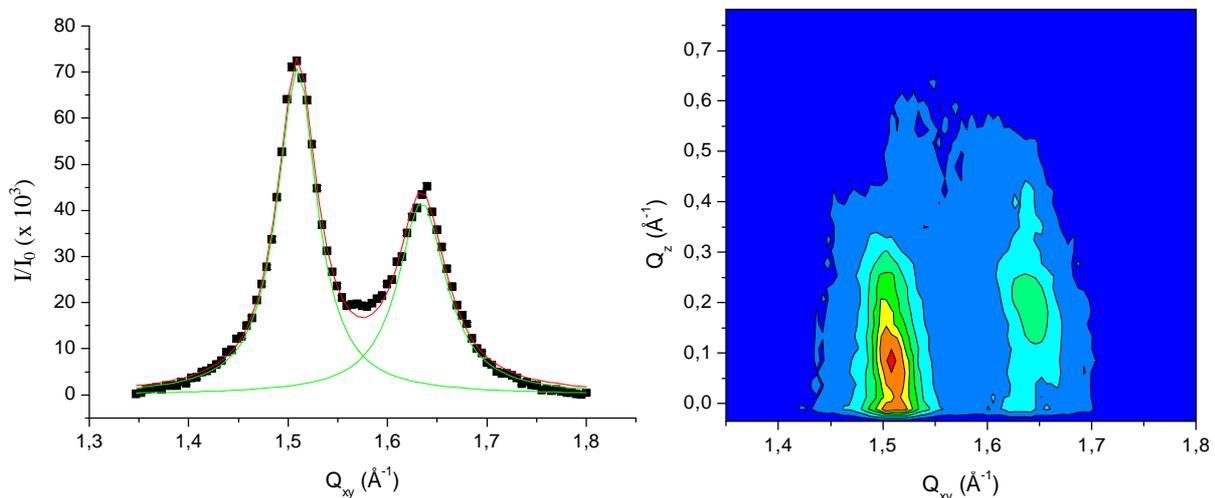


Figure V.12 : Profil de diffraction (figure de gauche) et courbes d'iso-intensité (figure de droite) obtenus pour un film de Langmuir-Blodgett de 3 couches de béhénate de cadmium transférées à 35 mN/m. L'angle d'incidence est égal à 3,5 mrad.

Sur la gamme des vecteurs de transfert considérée, pour  $Q_{xy}$  allant de 1,3 à 1,8  $\text{\AA}^{-1}$ , nous détectons la présence de deux pics de diffraction qui sont les pics du 1<sup>er</sup> ordre et dont les caractéristiques sont présentées dans le tableau V.13.

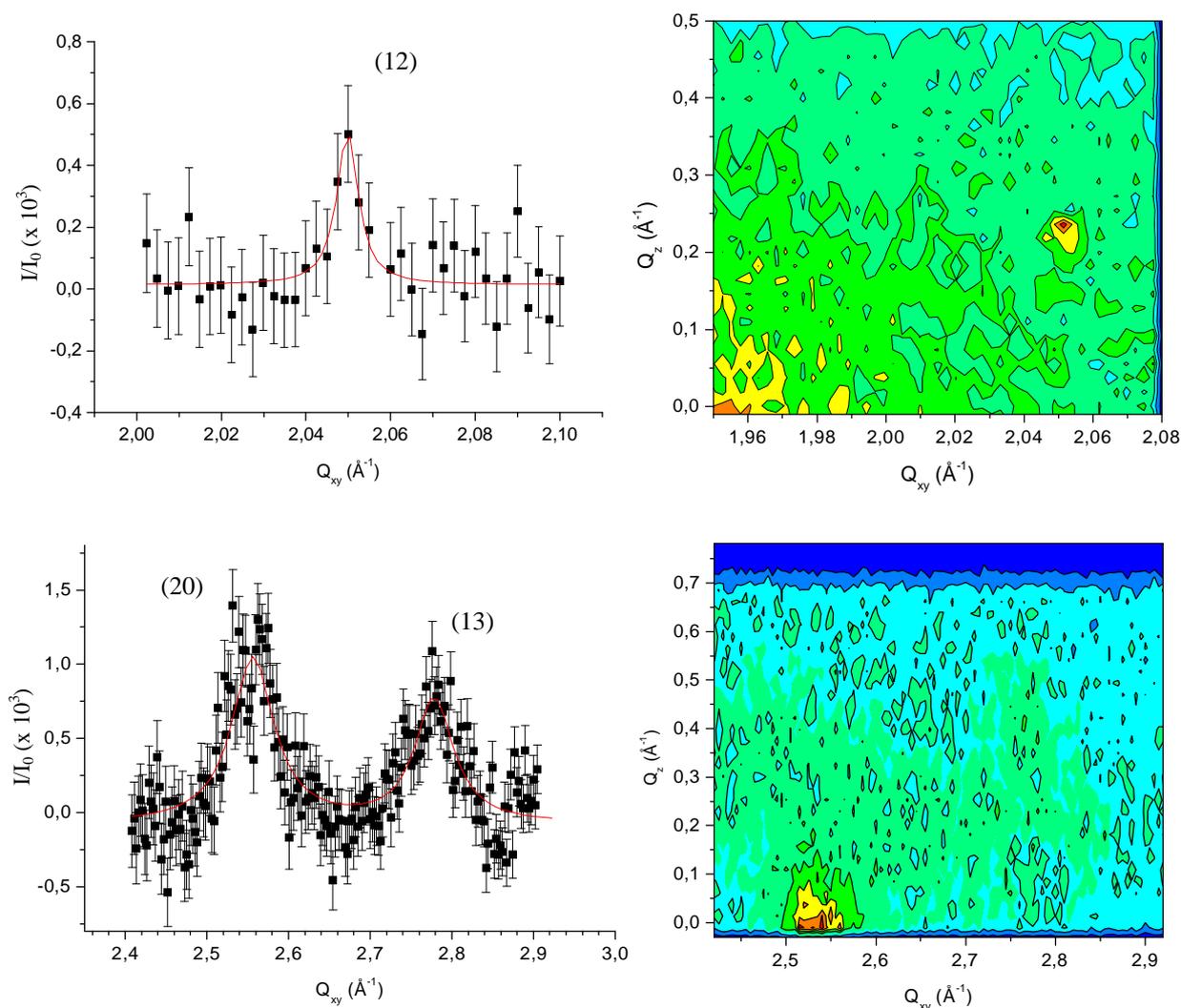
$Q_{xy}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Fmwh ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$Q_z$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )
$1,509 \pm 0,007$	0,048	$0,1 \pm 0,01$
$1,634 \pm 0,007$	0,06	$0,2 \pm 0,03$

Figure V.13 : Position et largeur à mi-hauteur (fmwh) des pics du 1<sup>er</sup> ordre pour trois couches de bécénate de cadmium (1,9  $\mu\text{M}$  et pH = 6,5) transférées à 35 mN/m.

Sur liquide, nous avons vu que les molécules de bécénate de cadmium se trouvent en phase S à 35 mN/m. Dans cette phase, les pics du 1<sup>er</sup> ordre sont dans le plan de l'interface car les molécules ne sont pas tiltées ce qui ne semble pas être le cas ici. Nous avons deux pics hors du plan, le second beaucoup plus que le premier. Nous observons que le maximum du pic localisé en  $Q_{xy} = 1,634 \pm 0,007 \text{\AA}^{-1}$  se trouve approximativement à deux fois la valeur du premier, suivant  $Q_z$ . La position des deux pics correspondrait plutôt à ce que l'on attend pour la phase L'<sub>2</sub> que nous avons déjà rencontrée dans le chapitre précédent lors de la caractérisation des films en présence de cadmium à la surface de l'eau, à pression de surface plus faible.

Afin de vérifier que nous sommes effectivement en présence de la phase L'<sub>2</sub>, nous avons recherché les pics du 2<sup>e</sup> ordre qui apparaissent pour des valeurs plus grandes de  $Q_{xy}$  en comparaison des valeurs trouvées pour les pics du 1<sup>er</sup> ordre, les distances entre plans diffractants étant inférieures. Le nombre de centres diffuseurs est moins important pour les pics du 2<sup>e</sup> ordre, il est par conséquent nécessaire que les intensités des pics du 1<sup>er</sup> ordre soient suffisamment élevées avant de rechercher les pics du 2<sup>e</sup> ordre pour lesquels l'intensité sera atténuée typiquement d'un facteur 100. Pour un film de 3 couches d'acide bécénique, nous avons regardé ce que nous avons pour des valeurs de  $Q_{xy}$  supérieures à 1,8  $\text{\AA}^{-1}$ . Nous distinguons la présence de 3 pics distincts pour la gamme de vecteurs d'onde considérée, de 1,8 à 3  $\text{\AA}^{-1}$ . La figure V.14 rassemble les différents pics que nous sommes parvenus à

identifier : le premier des trois pics de diffraction apparaît pour une valeur de  $Q_{xy}$  égale à  $2,050 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ , tandis que les deux autres ont des positions relativement proches,  $Q_{xy} = 2,559 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$  pour le premier et  $Q_{xy} = 2,781 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$  pour le second.



**Figure V.14** : Profils de diffraction (figures de gauche) et courbes d'iso-intensité (figures de droite) pour 3 couches de béhénate de cadmium ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ). Les profils présentent les différents pics détectés pour la gamme de valeur de  $Q_{xy}$  allant de 1,8 à 3  $\text{\AA}^{-1}$ .

Les positions des deux pics du 1<sup>er</sup> ordre nous permettent de calculer les paramètres de la maille rectangulaire centrée en supposant que nous sommes en phase  $L'_2$ . A partir de ces

paramètres, nous sommes en mesure de déterminer les positions théoriques des pics du 2<sup>e</sup> ordre et de les comparer à celles relevées sur les profils de diffraction.

- **Calcul des paramètres de la maille**

En phase L'<sub>2</sub>, les molécules sont tiltées vers un second plus proche voisin (figure V.15). Le premier des pics du 1<sup>er</sup> ordre correspond à la diffraction par les plans {11} et {1 $\bar{1}$ }. Les distances entre les plans sont les mêmes pour ces deux séries de plans, les pics de diffraction correspondants sont alors dégénérés sur les scans, i.e. ils apparaissent pour la même valeur de Q<sub>xy</sub>. Le second pic correspond, quant à lui, à la diffraction par les molécules situées sur les plans {02}. La distance d<sub>02</sub>, distance entre les plans {02}, est inférieure à la distance entre les plans {11} et {1 $\bar{1}$ }; le pic relatif aux plans {02} se trouve donc pour des valeurs supérieures de Q<sub>xy</sub>. Calculons maintenant les paramètres a et b de la maille rectangulaire centrée à partir de la position des deux pics de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre (figure V.13).

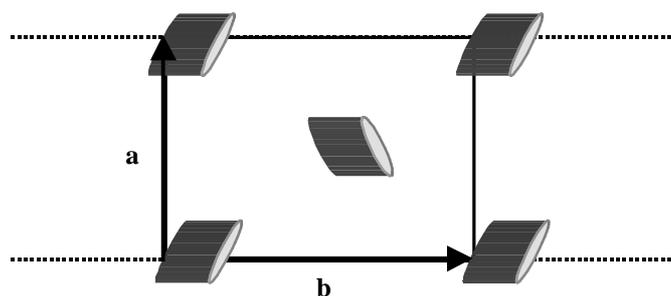


Figure V.15 : Illustration schématique de l'arrangement des molécules en phase L'<sub>2</sub>, le réseau est hexagonal distordu, les chaînes ont perdu leur liberté de rotation et les plans de carbone s'arrangent en une structure de type herringbone. Les vecteurs  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  sont les vecteurs de translation de la maille élémentaire.

A partir de la position du pic (02),  $Q_{02} = 1,634 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$ , nous pouvons déterminer la distance entre les plans {02} par la relation suivante :

$$d_{hk} = \frac{2\pi}{Q_{hk}} \quad (\text{V.1})$$

Connaissant  $d_{02}$ , il est alors possible de calculer la valeur de  $b$ . Celle-ci est égale à deux fois la valeur de la distance entre deux plans successifs  $\{02\}$ . Nous obtenons alors  $b = 7,69 \pm 0,02 \text{ \AA}$ . Pour le calcul de la valeur de  $a$ , nous déterminons la valeur de  $d_{11}$  par la même relation que pour  $d_{02}$ . Il nous faut maintenant relier cette valeur de  $d_{11}$  aux valeurs de  $a$  et de  $b$ . Pour cela, nous procédons de la même façon que dans le chapitre 3, en utilisant les relations trigonométriques entre les vecteurs  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et les plans  $\{1,1\}$  :

$$\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} = \frac{1}{d_{11}^2}$$

connaissant  $b$  et  $d_{11}$ , nous obtenons  $a = 4,95 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Chacune des mailles contenant deux molécules, l'expression qui nous permet de relier l'aire moyenne par molécule  $A$  aux paramètres  $a$  et  $b$  du réseau est la suivante :

$$A = \frac{a \times b}{2} \quad (\text{V.2})$$

Nous trouvons  $19,0 \pm 0,1 \text{ \AA}^2$  par molécule.

- **Les positions des pics du 2<sup>e</sup> ordre**

Calculons maintenant les positions théoriques des pics dits du 2<sup>e</sup> ordre en se basant sur l'hypothèse que nous sommes en phase  $L'_2$ . Ces positions peuvent être calculées à partir des paramètres  $a$  et  $b$  de la maille en déterminant les distances entre les différents plans diffractants. Si nous supposons que nous sommes en phase  $L'_2$ , les molécules s'arrangent dans une structure de type herringbone ce qui a pour effet d'annuler le phénomène d'extinction par les plans de molécules pour lesquels  $h+k$  est impair. Tous les plans sont donc susceptibles de produire un pic de diffraction à condition que les positions des pics correspondants appartiennent à la gamme des vecteurs d'onde accessibles par le dispositif

expérimental utilisé. Il est cependant inconcevable d'espérer observer la totalité de ces pics car deux facteurs vont limiter l'intensité de ceux-ci :

- Le nombre de molécules appartenant aux plans (l'intensité diffractée diminue avec le nombre de centres diffuseurs)
- La distance entre les plans (pour  $Q_{xy} > 3 \text{ \AA}^{-1}$  et  $Q_{xy} < 1 \text{ \AA}^{-1}$ , le rapport signal sur bruit chute de façon importante)

Nous avons calculé les positions des pics de diffraction qui devraient laisser apparaître l'intensité la plus importante d'après les deux critères énoncés ci-dessus : ce sont les pics associés aux plans {12}, {20} et {13}. Connaissant la valeur des paramètres a et b de la maille rectangulaire centrée, nous pouvons en déduire les distances entre plans diffractants par de simples relations trigonométriques. La relation (V.1) permet ensuite de déduire la position des pics correspondants. Nous procédons en fait de la même manière que lorsque que nous avons déterminé la valeur du paramètre a dans le paragraphe précédent. Le tableau ci-dessus rassemble les résultats obtenus. Nous pouvons voir que les valeurs sont comparables, les positions des pics sont en accord avec une organisation des molécules dans la phase L'<sub>2</sub>.

Pic (hk)	positions en $Q_{xy}$ relevées sur les scans ( $\text{\AA}^{-1}$ )	positions en $Q_{xy}$ calculées à partir des paramètres de la maille ( $\text{\AA}^{-1}$ )
(11), ( $1\bar{1}$ )	$1,509 \pm 0,007$	
(02)	$1,634 \pm 0,007$	
(12)	$2,050 \pm 0,007$	2,07
(20)	$2,559 \pm 0,007$	2,54
(13)	$2,781 \pm 0,007$	2,76

**Figure V.16** : Tableau des positions des pics relevées sur les profils de diffraction et des positions calculées à partir des paramètres a et b de la maille rectangulaire.

Notons que d'autres pics auraient également pu être observés car des calculs analogues à ceux que nous venons de faire prédisent leur existence : la diffraction par les plans {21} devrait laisser apparaître un pic en  $Q_{xy} = 2,67 \text{ \AA}^{-1}$ . En fait la densité moléculaire pour ces plans n'est pas aussi importante que pour les autres séries de plans, l'intensité diffractée est donc trop faible pour que nous puissions observer le pic correspondant. De même, nous devrions détecter un pic en  $Q_{xy} = 3,89 \text{ \AA}^{-1}$  relatif à la diffraction par les plans {31} mais la géométrie de l'expérience ne nous permet d'atteindre de telles valeurs de la composante dans le plan du vecteur de transfert.

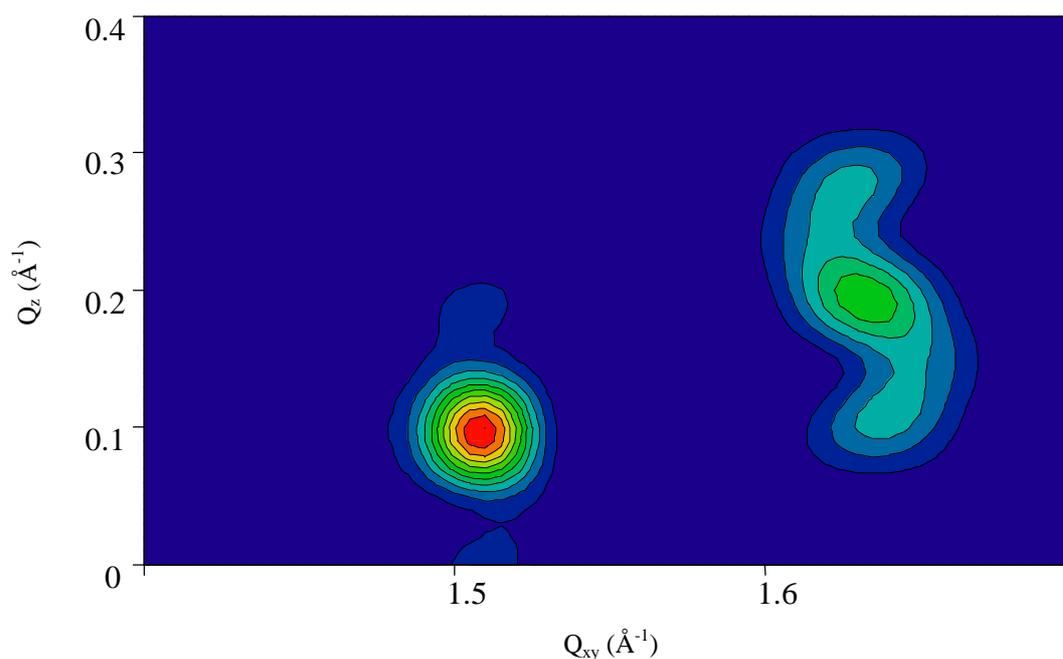
Remarquons que l'observation du pic (12) indique un ordre herringbone à longue portée. Des expériences menées par Durbin & al [93] sur des monocouches d'acide gras à la surface de l'eau ont permis de mettre en évidence ce pic pour les phases  $L'_2$  et CS. Par contre, il n'a pas été observé pour les phases  $L'_2$  et S.

#### b) La variation de l'angle d'incidence

Nous avons calculé l'angle de tilt des molécules à partir des positions suivant la composante  $Q_z$  du vecteur de diffusion des pics de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre. Dans la phase  $L'_2$ , les molécules sont tiltées vers un second plus proche voisin. La formule permettant de déterminer le tilt  $\theta$  est alors la suivante (cf. annexe) :

$$\tan \theta = \frac{bQ_z^{02}}{4\pi} \quad (\text{V.3})$$

L'angle trouvé est relativement faible, de l'ordre de 7 à 8 degrés (il est difficile de déterminer avec précision la position des pics suivant  $Q_z$ ). Si l'on regarde attentivement l'allure du pic (02) suivant la composante  $Q_z$  du vecteur de diffusion (figure V.12), on remarque que celui-ci est relativement large et tourne légèrement suivant  $Q_{xy}$  dans le sens décroissant. A partir des formules établies dans le chapitre 2 et en utilisant le logiciel Mathcad (Mathsoft Inc.), nous avons effectué des simulations afin de comprendre l'origine de cette orientation particulière du pic. Le meilleur ajustement que nous avons obtenu est représenté sur la figure V.17.



**Figure V.17 :** Simulation de l'intensité diffractée en fonction de  $Q_{xy}$  et  $Q_z$  pour un film de Langmuir-Blodgett de trois couches d'acide béhénique. Nous avons utilisé les paramètres de maille déduits du profil de diffraction de la figure V.12.

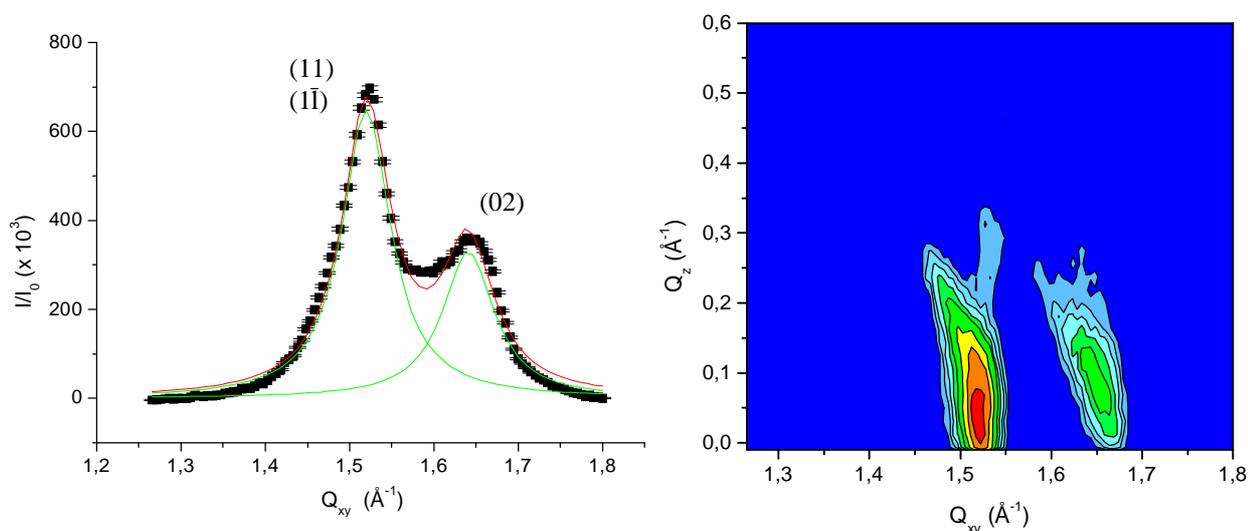
Nous avons utilisé un modèle simple dans lequel les molécules de la première couche transférée sur le substrat ne sont pas tiltées. Par contre, les molécules des deux couches supérieures sont inclinées par rapport à la normale à la surface. Nous avons choisi de faire varier légèrement l'angle de tilt dans chacune des deux couches supérieures (de 6 à 8 degrés) et par conséquent les paramètres de la maille associée afin de reproduire l'allure particulière du pic (02). En fait, les molécules étant inclinées suivant la direction {02} en phase  $L'_2$ , seul le paramètre  $b$  varie avec la valeur de l'angle de tilt (il existe une direction de cristallisation suivant  $\vec{a}$ ).

Cette configuration nous permet de reproduire « l'orientation » du pic ainsi que son extension que nous pouvons donc vraisemblablement attribuer à une variation de l'angle de tilt au sein d'une même couche. Cette hypothèse a d'ailleurs été confirmée par des expériences de diffraction X sous incidence rasante au cours desquelles nous avons fait varier l'angle d'incidence des photons sur l'échantillon (plusieurs angles d'incidence compris entre 1,5 et 3,5 mrad ont été utilisés afin de pénétrer plus ou moins dans le volume du film

transféré). Les scans obtenus ne permettent pas de mettre en évidence une quelconque différence pour l'intensité diffractée par les différentes couches.

### c) L'amélioration du rapport signal sur bruit avec le nombre de couches

Pour les films formés de trois couches de béhénate de cadmium, nous ne nous sommes intéressé qu'aux positions suivant  $Q_z$  des pics du 1<sup>er</sup> ordre car le rapport signal sur bruit n'est pas suffisamment élevé pour déterminer avec précision la position des pics du 2<sup>e</sup> ordre suivant la normale à la surface (figure V.14). Nous avons également réalisé des films composés de 5 couches d'acide béhénique dans les mêmes conditions expérimentales (l'ensemble des couches transférées à 35 mN/m sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ , à pH = 6,5 et sous une concentration de 1,9  $\mu\text{M}$ ). Le rapport élevé de l'intensité recueillie sur l'intensité incidente pour les pics du premier ordre nous assure de posséder suffisamment de signal pour isoler les pics du 2<sup>e</sup> ordre de façon précise (figure V.18)



**Figure V.18** : Profil de diffraction (à gauche) et courbes d'iso-intensité (à droite) pour un film de Langmuir-Blodgett de 5 couches d'acide béhénique transférées à 35 mN/m sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et pH = 6,5). Notons le rapport élevé de l'intensité détectée sur l'intensité incidente.

Les positions suivant  $Q_{xy}$  des pics du 1<sup>er</sup> ordre demeurent sensiblement les mêmes que celles trouvées pour les films formés de 3 couches d'acide. Par contre, suivant  $Q_z$ , le pic (02) sort légèrement moins du plan de la surface ; le maximum d'intensité se trouve autour de 0,1

$\text{\AA}^{-1}$ , ce qui correspond à un angle de tilt de 3 à 4 degrés. Les différences de valeurs entre les systèmes constitués de 3 et 5 couches ne sont pas véritablement significatives : d'une part, de faibles variations en angle ont été mises en évidence pour les deux systèmes (de l'ordre de quelques degrés). D'autre part, l'incertitude sur la position des pics suivant  $Q_z$  ne permet pas de déterminer avec certitude la valeur des angles de tilt en sachant qu'il n'existe probablement pas une valeur unique de l'angle par couche d'après les simulations que nous avons effectuées. Intéressons nous maintenant aux pics du 2<sup>e</sup> ordre. Les positions des différents pics sont présentés sur la figure V.19.

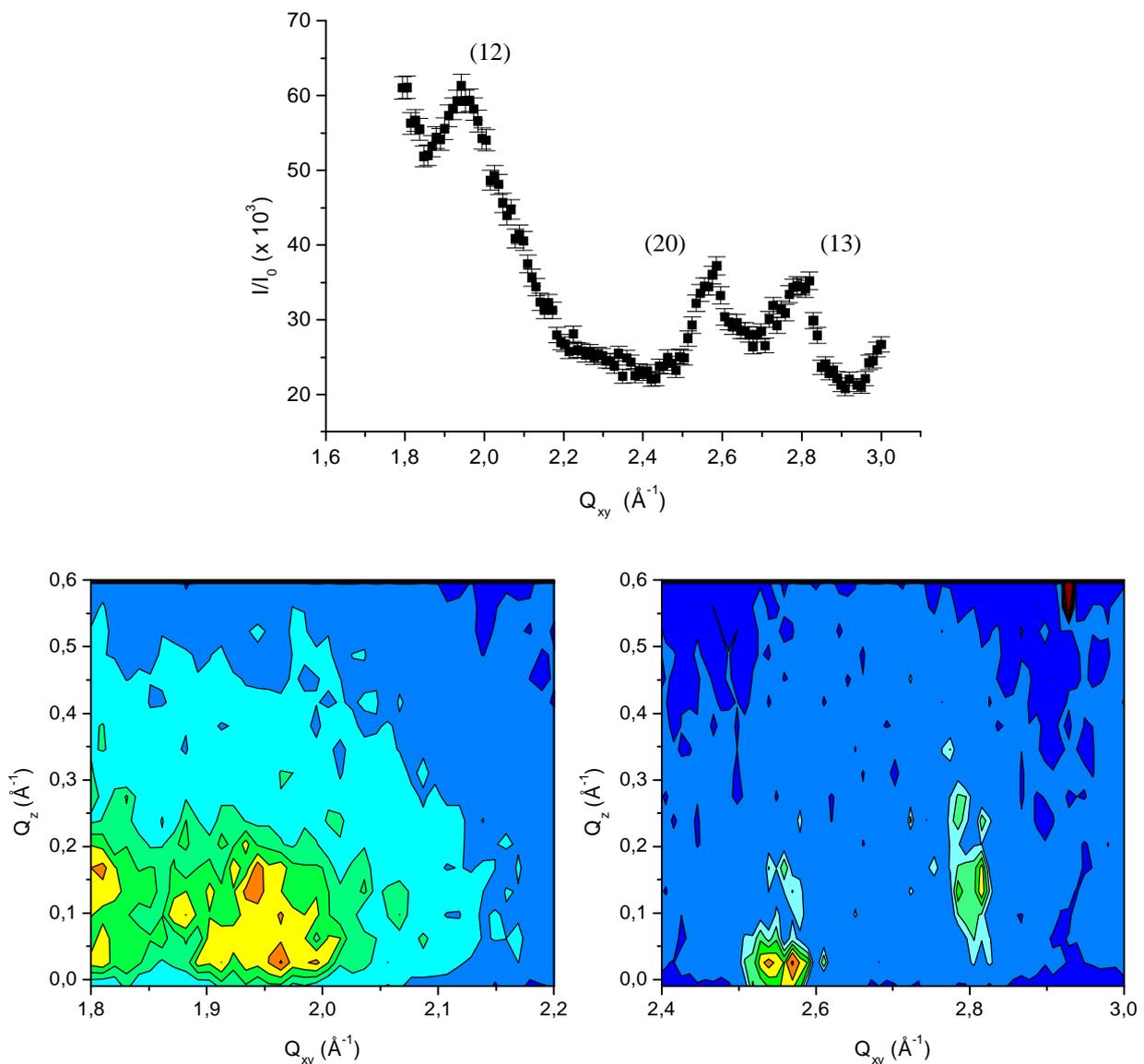


Figure V.19 : Profil de diffraction (figure du haut) et courbes d'iso-intensité (figures du bas) pour un film de Langmuir-Blodgett de 5 couches d'acide béhénique transférées à 35 mN/m sur une sous-phase d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $c = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ).

Les calculs présentés en annexe indiquent la position des différents pics suivant  $Q_z$  dans le cas d'un tilt vers un second plus proche voisin, cas correspondant à la phase  $L'_2$ . Nous avons déjà évoqué le fait que l'on doit avoir  $Q_z^{02} = 2Q_z^{11}$ , ce que l'on observe effectivement sur la figure V.18. Pour les pics du 2<sup>e</sup> ordre,  $Q_z^{12} = Q_z^{02}$ . Il est difficile de déterminer la position du pic (12) même si l'on peut considérer que le maximum se trouve autour de  $0,1 \text{ \AA}^{-1}$ , valeur qui correspond à la position du pic (02). Le pic (20) demeure dans le plan de la surface tandis que le pic (13) est localisé autour de  $Q_z = 0,15 \text{ \AA}^{-1}$  (les calculs théoriques prévoient que  $Q_z^{13} = \frac{3}{2} Q_z^{02}$ ). Les positions calculées correspondent à celles observées ce qui permet de confirmer que les molécules se trouvent en phase  $L'_2$ .

Nous allons maintenant comparer les résultats que nous venons de présenter pour un film formé de 3 couches d'acide béhénique à ceux obtenus dans les mêmes conditions expérimentales ( $\pi = 35 \text{ mN/m}$  et en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ ) pour une monocouche transférée sur substrat et à l'interface eau-air.

d) Comparaison avec une monocouche de béhénate de cadmium sur substrat solide et à l'interface eau-air

La figure ci-dessus présente le profil de diffraction (figure de gauche) et les courbes d'iso-intensité (figure de droite) pour une monocouche d'acide béhénique transférée à  $35 \text{ mN/m}$  sur un wafer de silicium. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase dans les mêmes conditions de concentration et de pH que pour les films de plusieurs couches.

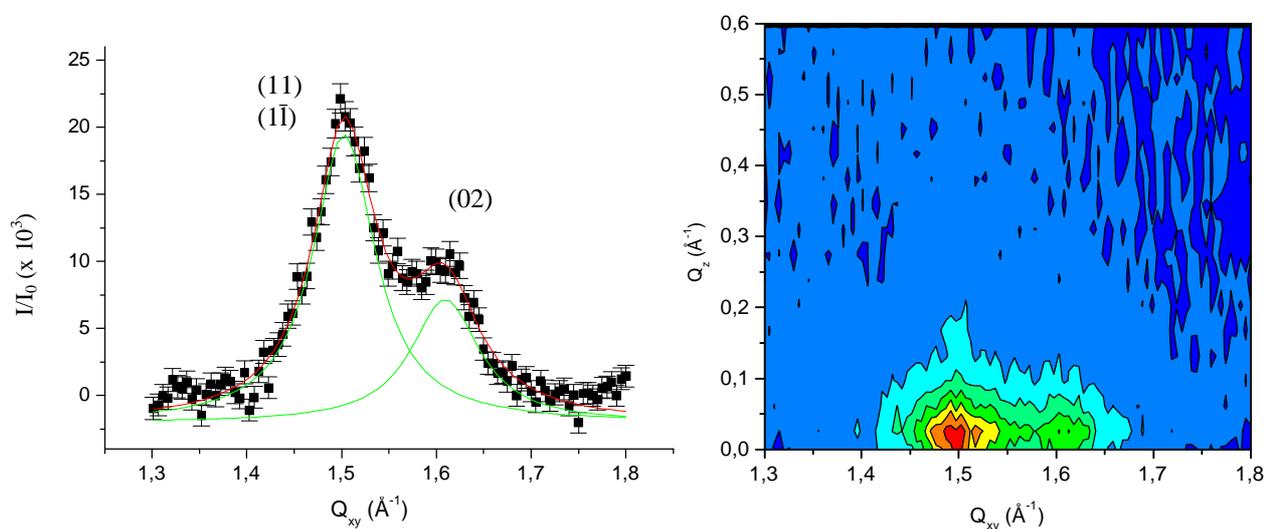


Figure V.20 : Profil de diffraction (à gauche) et courbes d'iso-intensité (à droite) pour une monocouche d'acide béhénique transférée sur substrat solide. La pression de transfert est égale à 35 mN/m et la sous phase contient des ions  $\text{Cd}^{2+}$ .

Les positions des pics dits du « 1<sup>er</sup> ordre » suivant la composante dans le plan du vecteur de transfert sont présentées dans le tableau de la figure V.21, ainsi que les caractéristiques de la maille hexagonale distordue associée. Nous les avons comparés avec les résultats trouvés pour monocouche à la surface de l'eau, à la même pression et sur une sous-phase contenant des ions  $\text{Cd}^{2+}$  (sous une concentration et un pH identiques à ceux utilisés lors des transferts). La position des pics et les paramètres de la maille déduits ne sont pas identiques pour les deux systèmes.

		<b>monocouche transférée</b>	<b>monocouche à l'interface eau-air</b>
Positions des pics en $Q_{xy}$ ( $\text{Å}^{-1}$ )	(11), ( $1\bar{1}$ )	$1,502 \pm 0,007$	$1,511 \pm 0,007$
	(02)	$1,609 \pm 0,007$	$1,629 \pm 0,007$
Paramètres de la maille ( $\text{Å}$ )		$a = 4,95 \pm 0,02$ $b = 7,81 \pm 0,02$	$a = 4,94 \pm 0,02$ $b = 7,72 \pm 0,02$
Aire moyenne par molécule		$19,3 \pm 0,1 \text{ Å}^2$	$19,0 \pm 0,1 \text{ Å}^2$
Valeur de $a'$ ( $\text{Å}$ )		$4,62 \pm 0,02$	$4,58 \pm 0,02$

Figure V.21 : Tableau comparatif des résultats obtenus pour une monocouche d'acide béhénique à 35 mN/m sur eau pure et sur substrat de silicium oxydé. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$  dans les deux cas).

Le paramètre  $a$  demeure constant lors du transfert, aux erreurs expérimentales près, tandis que le paramètre  $b$  augmente légèrement. Le fait que le paramètre  $a$  ne varie pas indique une cristallisation dans la direction du vecteur  $\vec{a}$ . Intéressons-nous à la distorsion de

la maille hexagonale. Le paramètre permettant de déterminer la direction de la distorsion,  $a'$ , est représenté sur la figure V.22 et défini par  $a' = \frac{1}{2}\sqrt{a^2 + b^2}$ .

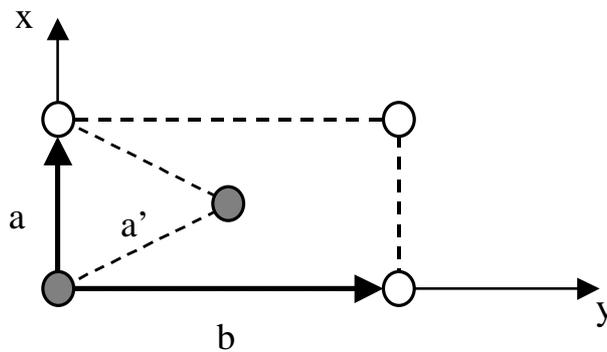


Figure V.22 : Représentation du paramètre  $a'$  associé à la distorsion du réseau hexagonal.

En se rapportant au tableau de la figure V.21, nous avons  $a' < a$  pour les deux systèmes. Cela correspond à une distorsion du réseau hexagonal dans la direction du vecteur  $\vec{a}$ , ce qui confirme l'existence d'une direction de cristallisation du vecteur  $\vec{a}$ . Dans les deux cas, les courbes d'iso-intensité laissent apparaître que les pics sont dans le plan de la surface. Les molécules ne sont donc pas tiltées. Ces observations sont compatibles avec des molécules en phase S [74,83]. Notons que le fait de trouver une aire moyenne par molécule plus importante pour une monocouche transférée peut être attribuée aux interactions entre les molécules et le substrat.

Nous avons également comparé les systèmes formés de 1 et 3 couches de bécénate de cadmium transférées sur des substrats de silicium oxydé (tableau de la figure V.23). Nous pouvons déjà remarquer que les positions des pics du 1<sup>er</sup> ordre ne sont pas identiques pour les deux systèmes ce qui se traduit par des valeurs différentes des paramètres de la maille élémentaire. Le paramètre  $b$  de la cellule élémentaire a une valeur plus faible dans le cas de 3 couches que pour une seule couche transférée. L'aire moyenne par molécule est alors, à pression de surface égale lors du transfert, plus importante pour une couche que pour 3 couches. Par conséquent, l'apparition d'un léger tilt des molécules lors du transfert ne peut pas être attribuée à l'augmentation de l'aire moyenne par molécule.

		<b>films LB de 1 couche</b>	<b>films LB de 3 couches</b>
Positions des pics en $Q_{xy}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	(11), ( $1\bar{1}$ )	$1,502 \pm 0,007$	$1,509 \pm 0,007$
	(02)	$1,609 \pm 0,007$	$1,634 \pm 0,007$
Paramètres de la maille ( $\text{\AA}$ )		a = $4,95 \pm 0,02$ b = $7,81 \pm 0,02$	a = $4,95 \pm 0,02$ b = $7,69 \pm 0,02$
Aire moyenne par molécule		$19,3 \pm 0,1 \text{\AA}^2$	$19,0 \pm 0,1 \text{\AA}^2$
Valeur de a' ( $\text{\AA}$ )		$4,62 \text{\AA}$	$4,57 \text{\AA}$

Figure V.23 : Tableau comparatif des résultats obtenus pour 1 et 3 couches d'acide béhénique sur substrat solide. Les conditions expérimentales sont identiques pour les deux systèmes (films transférés à 35 mN/m en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$ ).

L'explication de la différence d'aire moyenne par molécule entre les films d'une et trois couches de béhénate de cadmium est en fait liée à une différence d'environnement entre les molécules dans les deux systèmes : le bilan des forces d'interactions n'est pas le même pour une molécule au sein d'une unique couche (seules les molécules présentes latéralement contribuent) que pour une molécule appartenant à un film de plusieurs monocouches (les molécules des couches inférieures et/ou supérieures vont apporter des interactions supplémentaires). Les interactions sont donc plus importantes pour les molécules des films composés de plusieurs couches d'acide, ce qui explique pourquoi la cellule élémentaire est de taille inférieure, les molécules étant plus proches les unes des autres que dans le cas d'une unique couche. Si l'on observe les valeurs des paramètres de maille pour les deux systèmes, nous pouvons nous rendre compte que seul b varie. Ceci est en accord avec un resserrement de la maille dans la direction qui n'est pas cristallisé.

Notons que nous n'avons pas recherché, pour une monocouche transférée, les pics pouvant apparaître pour des valeurs supérieures du vecteur de transfert. L'intensité des pics du 1<sup>er</sup> ordre n'est pas suffisante pour espérer recueillir un signal se détachant du bruit de fond pour des grandes valeurs de  $Q_{xy}$ .

Nous pouvons donc déduire de ces comparaisons qu'une augmentation de l'aire moyenne par molécule est observée lors du transfert d'une unique couche d'acide béhénique. Par contre cet accroissement de l'aire n'induit pas de tilt des molécules. Le transfert de couches supplémentaires provoque l'apparition d'un tilt de quelques degrés mais également un resserrement de la maille. Les paramètres de la cellule déduits pour trois couches transférées sont comparables à ceux trouvés pour une monocouche à la surface de l'eau. Ces observations confirment l'hypothèse d'interactions entre couches adjacentes pour les films composés de plusieurs couches. Quant au tilt mesuré, nous pouvons supposer qu'il est corrélé à l'observation en AFM de nombreux trous pour les films de trois couches d'acide tandis qu'une monocouche transférée ne présente pas ce genre de défauts.

#### **4. Conclusion**

En conclusion de cette étude des films de Langmuir-Blodgett de béhénate de cadmium, nous avons des films caractérisés de façon précise notamment dans le plan de la surface par diffraction X sous incidence rasante. Contrairement à la plupart des études menées sur les films d'acides gras transférés et qui présentent un arrangement hexagonal dans le plan [45], nous obtenons deux pics du 1<sup>er</sup> ordre dans tous les films étudiés, signe d'une maille hexagonale distordue. Pour les films formés de plusieurs couches, l'observation du pic (12) indique la présence d'un ordre herringbone à longue portée.

L'utilisation de la microscopie à force atomique s'avère également bien adaptée pour observer l'homogénéité de la surface des échantillons : une couche de béhénate de cadmium transférée apparaît uniforme, très peu de défauts sont observés. Lorsque le nombre de couches transférées augmente, de nombreux trous de faibles dimensions caractérisent la surface des échantillons. Nous reviendrons dans la suite de ce chapitre sur l'efficacité de cette technique, notamment lors de l'observation des films mixtes.

## **C. Caractérisation des films mixtes sur deux couches d'acide gras**

Dans le paragraphe précédent, nous avons mis en évidence l'organisation des films constitués de trois couches d'acide béhénique transférées à la même pression de surface, 35 mN/m. Nous allons maintenant analyser les résultats obtenus lorsque l'on transfère une monocouche mixte d'acide béhénique et de FEP, système que nous avons caractérisé à la surface de l'eau dans le chapitre 4. Avant cela, nous devons étudier les films formés des deux produits purs transférés à 28 mN/m sur deux couches d'acide béhénique.

### **1. Une couche de FEP sur deux couches d'acide béhénique**

#### **a) Les films en microscopie à force atomique**

La pression de transfert est égale à 35 mN/m pour les deux couches intermédiaires d'acide tandis que la monocouche de FEP est comprimée à 28 mN/m lors du transfert. Nous avons commencé par transférer la couche de FEP à 30 mN/m mais de nombreuses structures tridimensionnelles avaient été observées, cette pression étant probablement trop proche de la pression de collapse du FEP.

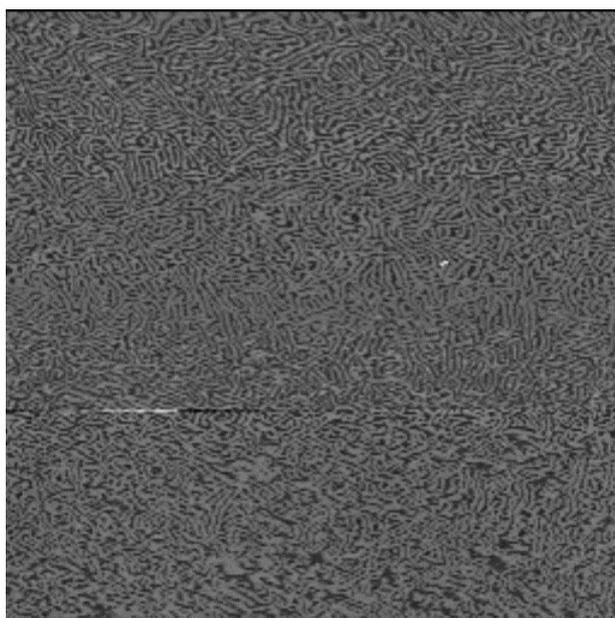


Figure V.24 : Image AFM d'une monocouche de FEP déposée sur deux couches de béhénate de cadmium. Les dimensions de cette image sont de 5  $\mu\text{m}$  par 5  $\mu\text{m}$ .

Nous avons préparé plusieurs échantillons sans noter de différences au niveau des images obtenues, très peu de multicouches sont observées avec les nouveaux paramètres de transfert. Le film obtenu apparaît homogène pour une échelle relativement importante (image V.24). Nous distinguons nettement une structure de type labyrinthe sur l'ensemble de l'échantillon, structure que l'on observe avec plus de précision sur l'image de la figure ci-dessous obtenue à une échelle inférieure :

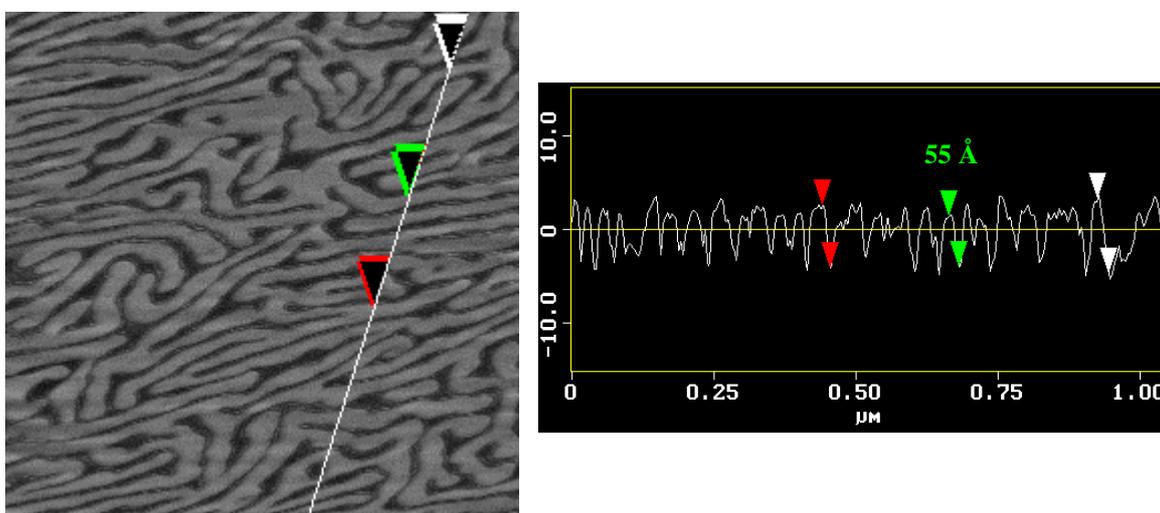


Figure V.25 : Image AFM d'un film de FEP déposé sur deux couches de béhénate de cadmium ainsi que la section correspondante. Les dimensions de l'image sont de 1  $\mu\text{m}$  sur 1  $\mu\text{m}$ .

La section réalisée sur l'image de la figure V.25 montre que l'écart entre le sommet des labyrinthes et les trous séparant ceux-ci varie entre 55 et 90  $\text{à}$ , ce qui correspond à l'épaisseur de deux ou trois couches de molécules. Nous devons cependant prendre en compte ces valeurs avec certaines réserves : il est possible que la pointe ne parvienne pas toujours à atteindre la partie inférieure des trous étant donné la taille des structures que l'on image lors du balayage de la surface des échantillons. Des effets de bords peuvent également intervenir.

Cette structure diffère sensiblement de ce que nous pouvions attendre puisque nous avons observé que les films d'acides gras transférés présentent une texture uniforme. Il semble donc que les molécules d'acide béhénique ne conservent pas l'organisation trouvée pour les films formés uniquement d'acide ce qui a d'ailleurs été confirmé par les expériences de diffraction X sous incidence rasante que nous avons réalisées sur ces films et que nous allons présenter dans la suite.

La figure ci-dessous présente une image AFM d'une monocouche de FEP déposée sur deux couches de béhénate de cadmium ainsi que la transformée de Fourier qui lui est associée. Nous en déduisons l'existence d'une taille caractéristique des structures labyrinthiques, de l'ordre de 70 nm. Il semble également qu'il existe une direction privilégiée que l'on peut vraisemblablement attribuer à la direction de tirage de l'échantillon lors de la déposition.

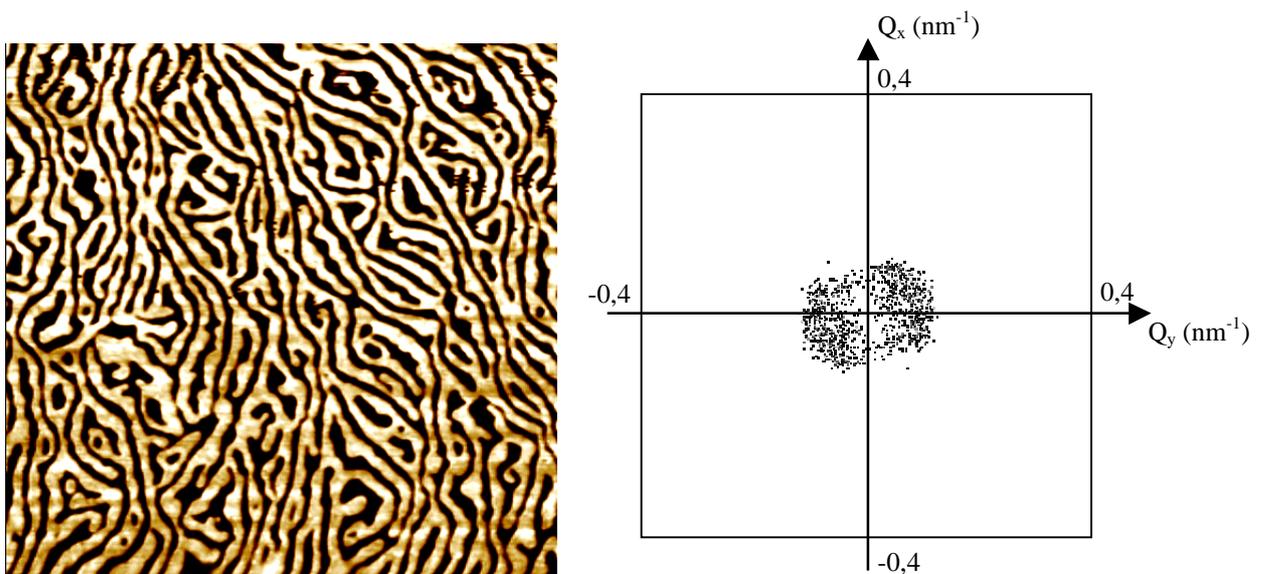
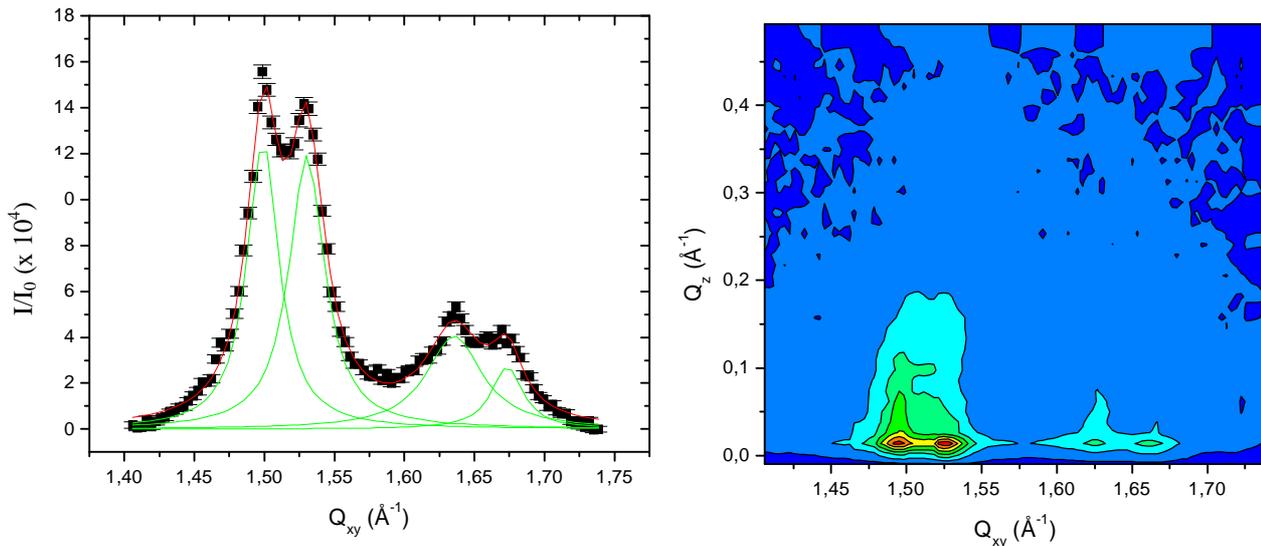


Figure V.26 : Image AFM d'une monocouche de FEP sur deux couches de béhénate de cadmium (à gauche) et transformée de Fourier associée (à droite). La taille de l'image est de 2  $\mu\text{m}$  sur 2  $\mu\text{m}$ .

#### b) Les films en diffraction X sous incidence rasante

A la surface de l'eau, la monocouche de FEP ne laisse apparaître aucun pic de diffraction ce qui nous a laissé supposer que la molécule se trouvait dans un état de type

liquide. Nous pouvons par contre nous attendre à ce que son organisation soit modifiée par le transfert sur solide. Un arrangement des chaînes fluorées des molécules devrait se traduire par un pic dans la région des vecteurs de transfert allant de 1,1 à 1,4  $\text{\AA}^{-1}$  [50]. Outre cet éventuel pic, nous devrions retrouver ceux caractéristiques des molécules de béhénate de cadmium constituant les deux couches intermédiaires. La figure V.27 présente un profil de diffraction typique que nous avons obtenu pour une monocouche de FEP transférée sur deux couches de béhénate de cadmium.



**Figure V.27** : Profil de diffraction (  gauche) et courbes d'iso-intensité (  droite) pour une monocouche de FEP déposée à 28 mN/m sur deux couches d'acide béhénique transférées à 35 mN/m. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase pour l'ensemble des couches, sous une concentration de 1,9  $\mu\text{M}$ . L'angle d'incidence des photons sur la surface de l'échantillon est égal à 3,5 mrad.

Nous retrouvons effectivement les deux pics caractéristiques de l'acide béhénique mais avec une particularité, ceux-ci sont découplés suivant la composante dans le plan du vecteur de transfert. Chaque pic doit être fitt  par deux lorentziennes ce qui suggère en fait une modification de l'arrangement des molécules d'acide béhénique lorsque l'on transfère une troisième couche de FEP sur celles-ci. Les paramètres des deux doublets de pics sont rassemblés dans le tableau de la figure V.28. Nous pouvons donc supposer que les deux couches d'acide béhénique transférées avant la couche de FEP ne présentent pas la même structure au niveau moléculaire. Les molécules de chacune de ces deux couches doivent

vraisemblablement former un réseau dont les paramètres diffèrent d'une couche à l'autre, chacune des cellules étant associée à deux des quatre pics de diffraction relevés sur les scans.

$Q_{xy}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $\text{\AA}^{-1}$ )
$1,499 \pm 0,007$	0,028
$1,530 \pm 0,007$	0,031
$1,635 \pm 0,007$	0,049
$1,673 \pm 0,007$	0,027

Figure V.28 : Paramètres des pics observés sur la figure V.27.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons fait varier l'angle d'incidence des photons sur l'échantillon de façon à pénétrer plus au moins profondément dans le volume. La figure V.29.a montre ce que l'on obtient pour un angle d'incidence voisin de 1,5 mrad qui permet de sonder la structure externe de l'échantillon et plus particulièrement la couche supérieure. Deux pics de diffraction analogues à ceux que nous avons pour trois couches d'acide béhénique sont observés ; les positions trouvées ne sont cependant pas identiques et les deux pics sont dans le plan de la surface. Aucun tilt des molécules d'acide ne semble exister. Sur la figure V.29.b, nous avons regardé ce que l'on obtenait pour une diffraction par l'ensemble des couches transférées en choisissant un angle d'incidence plus important, i.e. 3,8 mrad. Nous retrouvons ce que nous avons sur la figure V.27, deux pics dédoublés. Les résultats s'avèrent d'ailleurs reproductibles puisque plusieurs échantillons testés aussi bien sur l'anneau DCI du LURE que sur celui de l'ESRF nous ont permis de retrouver toujours les mêmes positions pour les pics, aux erreurs expérimentales près.

Si l'on regarde la position des pics de diffraction obtenus, nous pouvons remarquer que le premier pic dans chaque doublet correspond exactement à ce que l'on trouve pour plusieurs couches de béhénate de cadmium transférées sur un substrat solide.

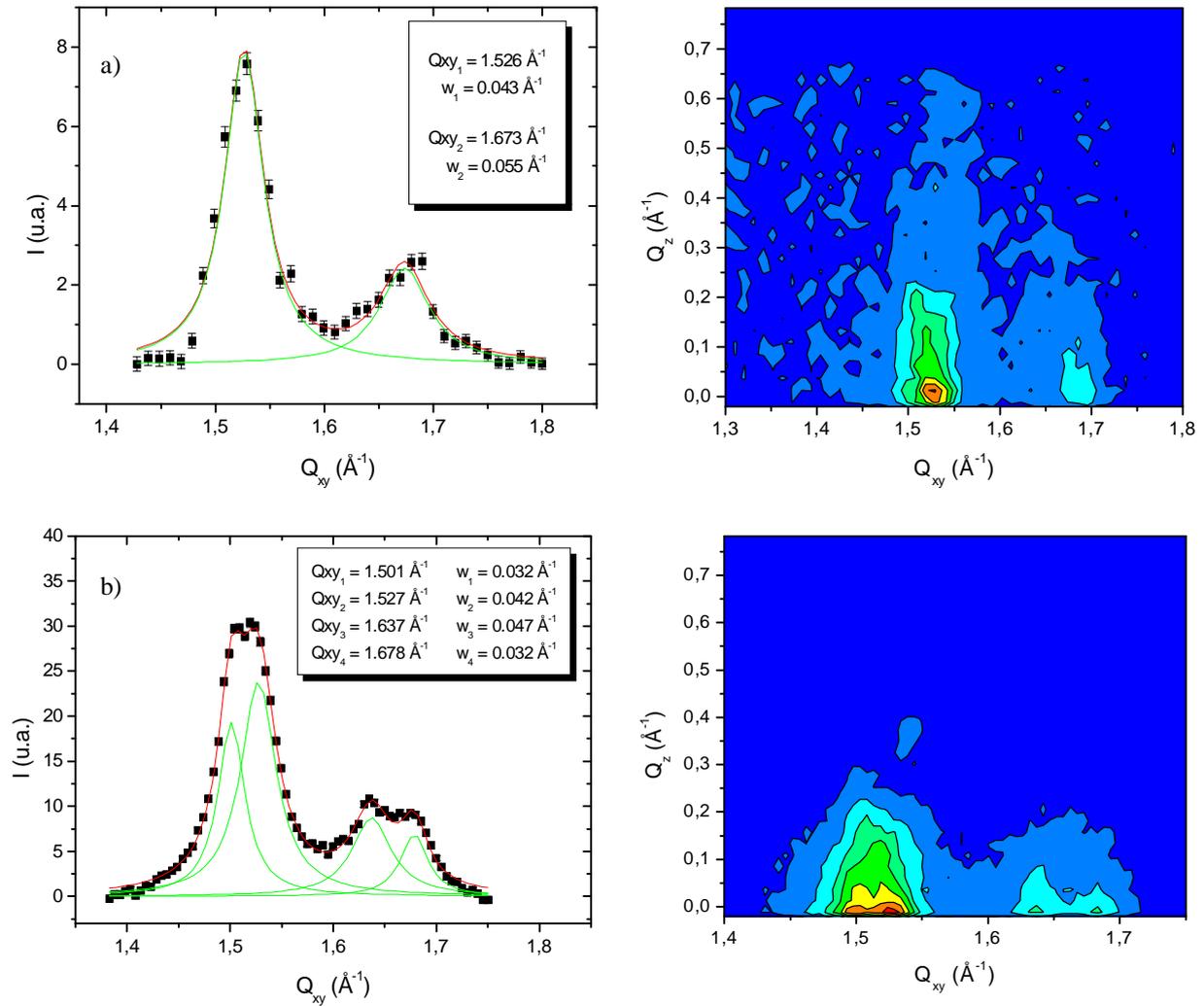
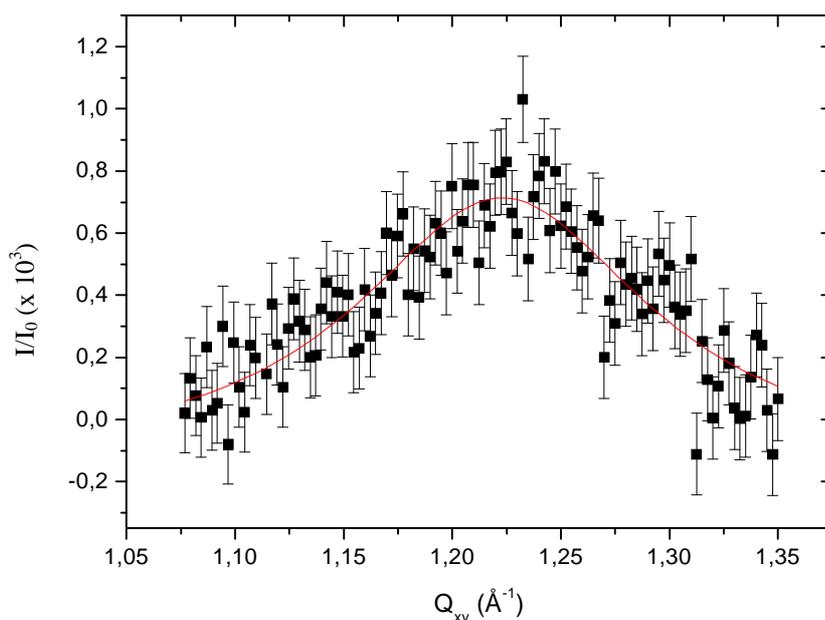


Figure V.29 : Profils de diffraction pour un film de FEP déposé à 28 mN/m sur deux couches d'acide béhénique à 35 mN/m. La seule variable entre les deux figures est l'angle d'incidence : 1,5 mrad pour la figure a) et 3,8 mrad pour la figure b).

Les second pics des doublets correspondent à ceux trouvés pour un angle d'incidence plus faible. Nous pouvons donc en conclure que la première couche d'acide béhénique transférée sur l'échantillon conserve les mêmes paramètres que ceux relatifs à trois couches d'acide. Par contre, dans la seconde couche d'acide transférée, les paramètres de la maille sont modifiés par le transfert des molécules de FEP. En effet, les distances entre plans moléculaires diminuent en présence des molécules de FEP puisque les pics de diffraction apparaissent pour des valeurs plus importantes de la composante dans le plan du vecteur de transfert. Avant d'émettre des hypothèses pouvant expliquer cette réorganisation des molécules de béhénate de

cadmium lors du transfert d'une couche de FEP, nous devons étudier ce que l'on obtient lorsque l'on transfère un film mixte.

Arrêtons-nous un instant sur un point intéressant que nous avons observé à plusieurs reprises sur différents échantillons : un pic de diffraction relativement large et d'intensité assez faible est détecté vers  $Q_{xy} = 1,225 \pm 0,007 \text{ \AA}^{-1}$  (figure V.30).



**Figure V.30** : Profil de diffraction pour une monocouche de FEP déposée sur deux couches de béhénate de cadmium. L'angle d'incidence des photons sur la surface de l'échantillon est égal à 1,5 mrad.

Ce pic est attribué aux chaînes fluorées des molécules de FEP. Les caractéristiques de ce pic indiquent une difficulté pour les molécules de FEP à s'organiser dans une structure périodique : la largeur à mi-hauteur du pic permet de déduire que la portée de l'ordre positionnel est de l'ordre de 40  . En se basant sur l'hypothèse d'une organisation des molécules dans une maille de type hexagonale<sup>a</sup>, nous trouvons que l'aire moyenne par molécule est égale à  $30,4 \pm 0,1 \text{ \AA}^2$ . Cette valeur est très inférieure à celle que l'on relève à 28 mN/m sur l'isotherme de compression d'une monocouche de FEP. Une différence de l'ordre de 20  <sup>2</sup> existe, celle-ci pouvant être attribuée à une différence de configuration des molécules  

<sup>a</sup> Un unique pic de diffraction, dans le plan de la surface, est détecté sur le profil de diffraction ce qui correspond à une organisation des molécules dans une maille hexagonale.

la surface de l'eau et transférées sur substrat solide. Notons qu'une aire moyenne par molécule voisine de  $30 \text{ \AA}^2$  correspond à un arrangement compact des chaînes fluorées [66,94]. Ces paramètres nous laissent donc supposer qu'il existe localement une organisation des molécules de FEP. Nous reviendrons en détail sur ce point lors de la caractérisation des films mixtes.

## 2. L'acide béhénique à 28 mN/m

Dans le paragraphe B, nous avons étudié les films formés de 3 couches transférées à 35 mN/m. Nous venons de voir que le FEP ne peut être transféré à une pression supérieure à 28 mN/m. Les films mixtes doivent donc être transférés à la même pression de surface ce qui nous impose maintenant de regarder ce que nous obtenons pour trois couches de béhénate de cadmium avec la dernière transférée à 28 mN/m.

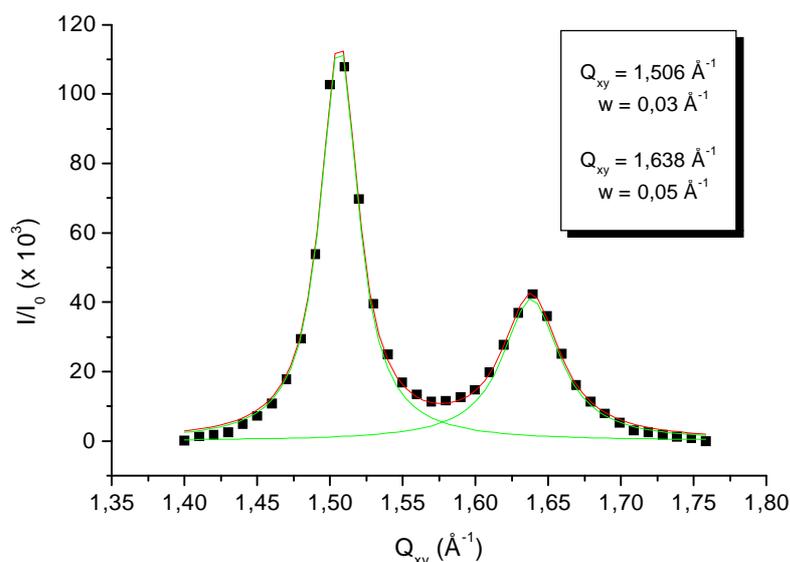


Figure V.31 : Profil de diffraction obtenu pour trois couches d'acide béhénique dont la dernière est déposée à 28 mN/m contre 35 mN/m pour les deux premières. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase ( $1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ).

Les résultats sont similaires à ceux obtenus lors du transfert de toutes les couches à 35 mN/m : les positions des deux pics du 1<sup>er</sup> ordre sont comparables et les angles de tilt sont du même ordre de grandeur (typiquement 7 à 9 degrés).

### 3. Les films mixtes sur deux couches d'acide béhénique

L'intérêt de ces expériences réside dans la nécessité de déterminer si les films mixtes conservent la même organisation une fois transférés sur substrats solides que celle que nous avons à la surface de l'eau.

#### a) Etude en AFM

Nous avons étudié, en microscopie à force atomique, des films mixtes pour différentes fractions molaires d'acide béhénique déposés sur deux couches de béhénate de cadmium. Nous distinguons nettement la présence de domaines plus ou moins circulaires analogues à ceux présents à la surface de l'eau (figure V.32). La texture de ces domaines est en tout point semblable à celle observée pour les films d'acide béhénique pur (figure V.10) : nous constatons que les domaines apparaissent homogènes, seuls quelques trous de faibles dimensions sont perceptibles. Ces observations nous laissent supposer que les domaines sont constitués d'acide béhénique, de la même façon qu'à la surface de l'eau.

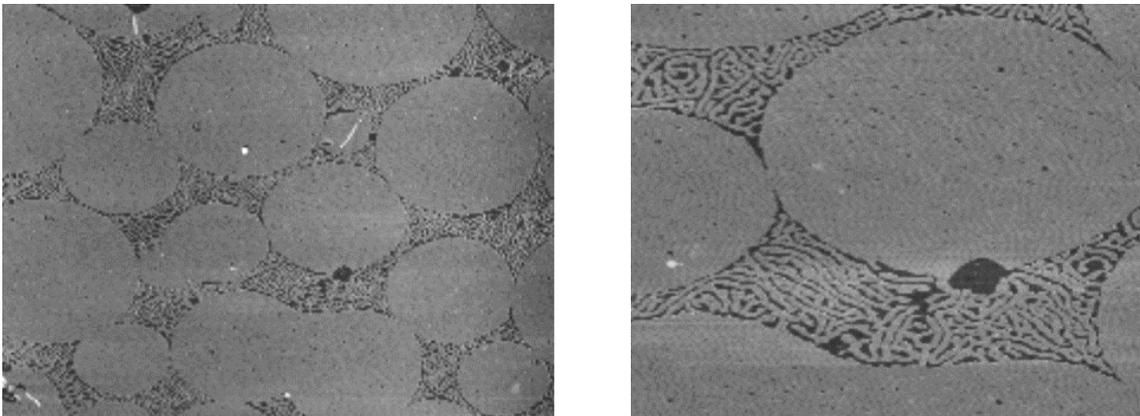


Figure V.32 : Images AFM pour un film mixte d'acide béhénique et de FEP ( $x = 0,9$ ) déposé sur deux couches de béhénate de cadmium. La taille de l'image de gauche est de  $8 \mu\text{m}$  sur  $6 \mu\text{m}$  tandis que l'image de droite représente une portion de la précédente ( $3 \mu\text{m}$  sur  $2 \mu\text{m}$ ). Nous pouvons remarquer que deux domaines semblent avoir coalescés sur la partie inférieure de l'image de gauche, phénomène que nous n'avons jamais observé à la surface de l'eau.

Nous remarquons également que la phase continue entre les domaines présente la même structure labyrinthique que celle obtenue pour une monocouche de FEP déposée sur deux couches d'acide. La hauteur des structures labyrinthique correspond à ce qui a été trouvé avec la couche de FEP. Notons que nous avons également transféré des films mixtes d'acide stéarique et de FEP sur deux couches d'acide béhénique. Des domaines coexistent avec une phase continue qui présente le même aspect labyrinthique (figure V.33).

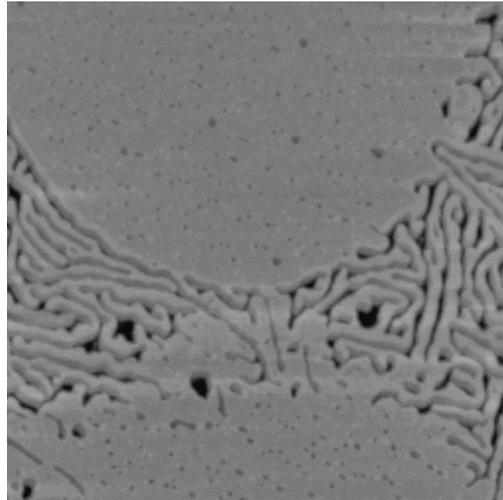


Figure V.33 : Image AFM d'un film mixte d'acide stéarique et de FEP ( $x = 0,5$ ) déposé à 28 mN/m sur deux couches d'acide béhénique. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase lors du transfert. Les dimensions de l'image sont de 2  $\mu\text{m}$  sur 2  $\mu\text{m}$ .

#### b) Analyse de la structure labyrinthique

Nous avons réalisé des sections sur les images obtenues pour les films mixtes ; les résultats sont présentés sur la figure V.34. Sur la première image, il semble que les domaines soient continus avec les labyrinthes mais si l'on regarde la section correspondante, on s'aperçoit que les domaines apparaissent homogènes, du point de vue hauteur mesurée, alors que l'épaisseur des labyrinthes se montre moins régulière. Nous trouvons que les labyrinthes sont plus « hauts » que les domaines d'acide ce qui signifie que la continuité apparente observée sur les images n'est en réalité que la conséquence du traitement lors de l'acquisition.

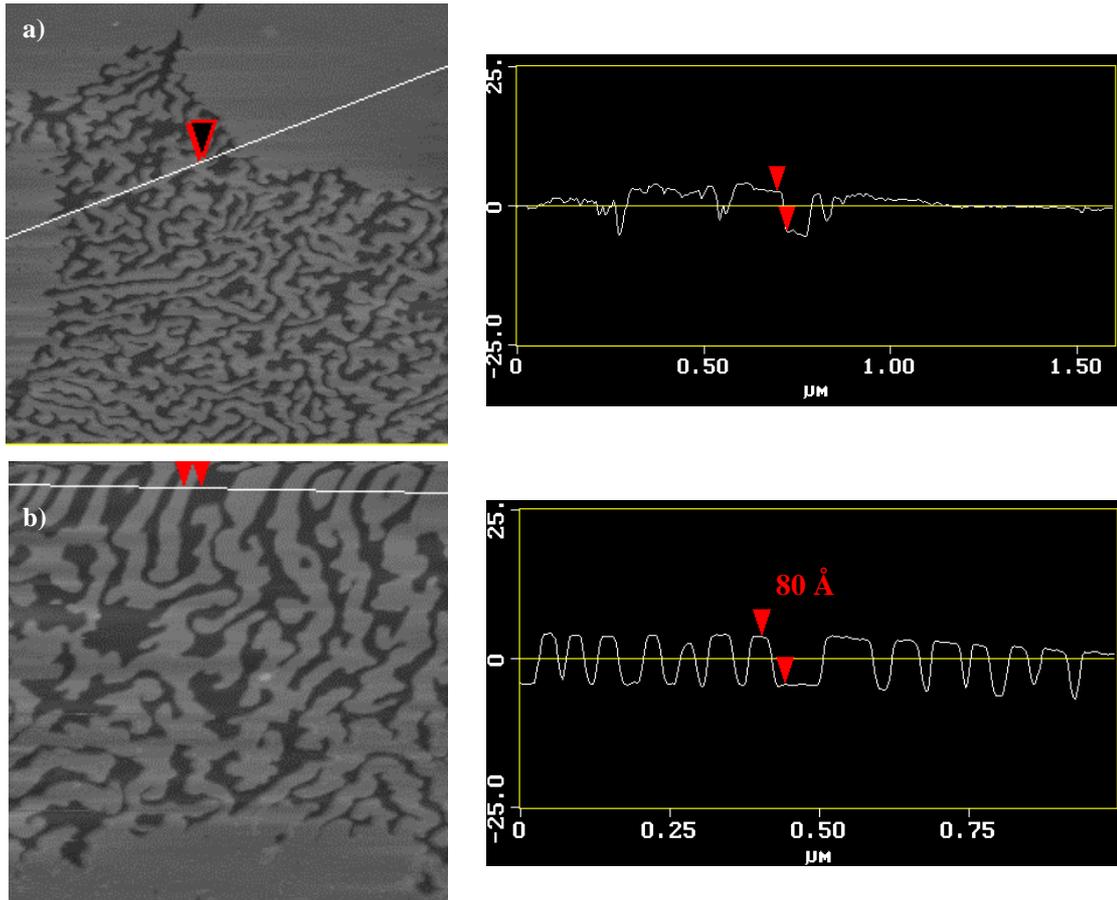


Figure V.34 : Images AFM sur les films mixtes d'acide béhénique et de FEP pour la fraction  $x = 0,5$  déposés sur deux couches de béhénate de cadmium (figures de gauche) ainsi que les sections correspondantes (figures de droite). La taille de l'image a) est de  $1,5 \mu\text{m}$  sur  $1,5 \mu\text{m}$  tandis que celle de l'image b) est de  $1 \mu\text{m}$  sur  $1 \mu\text{m}$ .

A partir de la seconde image, nous avons réalisé une section sur des labyrinthes orientés dans la même direction. Les différences de hauteur mesurées apparaissent cette fois uniformes, la profondeur des « trous » de couleur sombre étant constante et voisine de  $80 \text{ \AA}$ . En fait, la régularité des structures dépend de façon importante de la manière dont sont réalisées les sections. Nous ne pouvons donc pas exclure qu'il se produise des effets de bords lorsque la pointe du microscope parcourt la surface des structures labyrinthiques.

Nous avons mentionné que les domaines apparaissent moins « hauts » que les labyrinthes ce qui peut paraître contradictoire puisque nous savons que la molécule de FEP

possède une chaîne moins longue que la molécule d'acide béhénique. En effet, dans une configuration étirée, la longueur de la molécule de FEP est voisine de 25 Å alors qu'une hauteur de 30 Å est attribuée à l'acide béhénique [95]. L'hypothèse que l'on fait immédiatement consiste à dire que cette différence de hauteur est due à la présence de forces d'interactions différentes entre les deux espèces chimiques et la pointe du microscope.

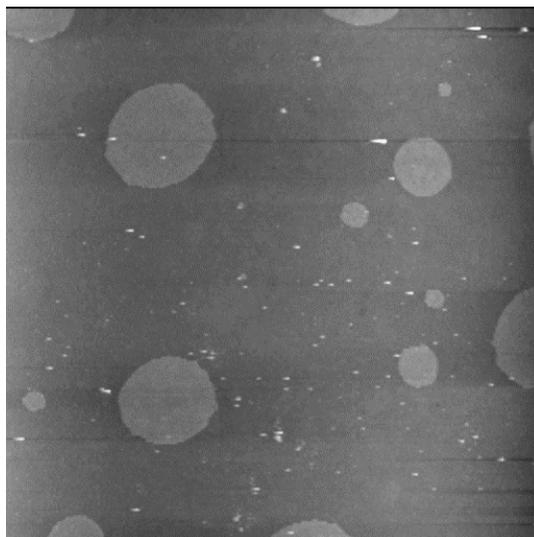


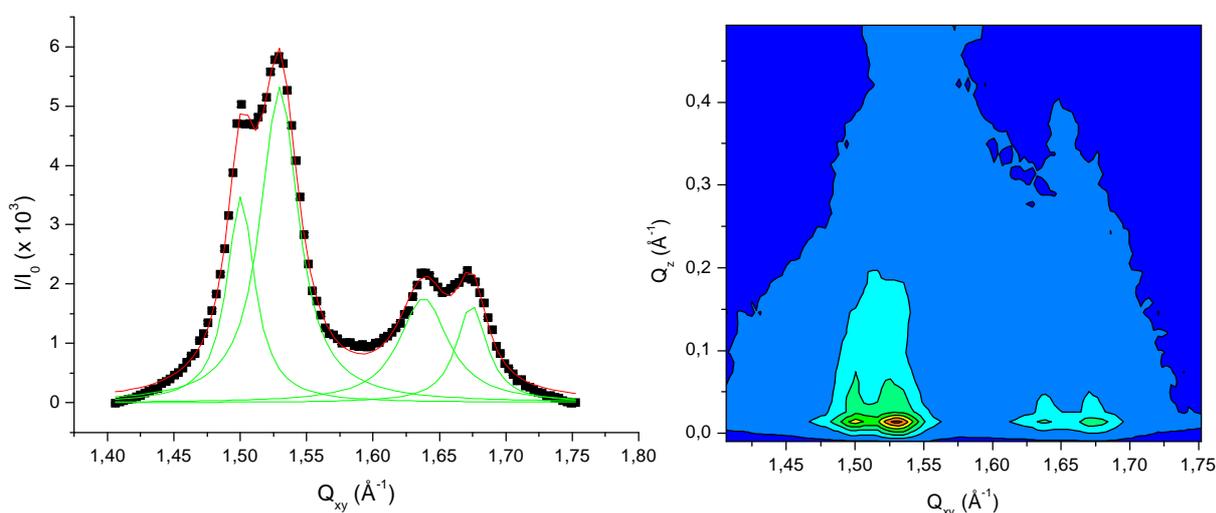
Figure V.35 : Image AFM d'une monocouche de la fraction  $x = 0,3$  du mélange acide béhénique / FEP sur substrat solide. Les dimensions de l'image sont 10  $\mu\text{m}$  sur 10  $\mu\text{m}$ .

La figure ci-dessus montre une image obtenue pour une unique couche du mélange transférée sur substrat solide, i.e. sans les deux couches intermédiaires d'acide gras. Les domaines d'acide béhénique sont visibles ; leur texture apparaît uniforme sans qu'aucun trou ne soit détecté. Par contre, en ce qui concerne la phase continue, aucun signe de la présence de labyrinthes n'est visible ce qui paraît cohérent puisque les labyrinthes semblent être liés à la présence des deux couches d'acide gras intercalaires. Cette phase apparaît homogène, les petits points blancs sont des objets tridimensionnels qui ont l'épaisseur d'une tricouche de molécules. Néanmoins, l'information importante que l'on peut tirer de cette image concerne les hauteurs relatives des domaines par rapport à la phase continue : les domaines apparaissent cette fois plus « hauts » que la phase continue (environ 5 à 10 Å) ce qui est en contradiction avec ce que nous avons observé jusqu'à maintenant pour les films mixtes sur deux couches d'acide gras. Il ne semble donc pas possible que ce soient les différences entre les interactions

liées aux deux molécules et la pointe du microscope qui soient à l'origine de la hauteur plus importante des labyrinthes dans les films mixtes sur deux couches d'acide gras. Pour vérifier cela, nous avons étudié les films par diffraction X sous incidence rasante.

### c) Les films mixtes en diffraction X sous incidence rasante

De la même façon que pour les films constitués d' une couche de molécules de FEP déposée sur deux couches de bécénate de cadmium, nous avons fait varier l' angle d' incidence de façon à déterminer l' arrangement moléculaire au sein des différentes couches.



**Figure V.36** : Profil de diffraction (figure de gauche) et courbes d' iso-intensité (figure de droite) pour un film mixte d' acide bécénique et de FEP ( $x = 0,1$ ) déposé à 28 mN/m sur deux couches d' acide bécénique à 35 mN/m. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase lors des transferts ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ). L'angle d'incidence est égal à 3,5 mrad.

La figure V.36 présente le profil de diffraction et les courbes d' iso-intensité obtenus pour un film mixte à la fraction  $x = 0,1$  et pour un angle d' incidence de 3,5 mrad. Nous retrouvons les mêmes résultats que pour une monocouche de FEP et en particulier les positions des pics de diffraction :

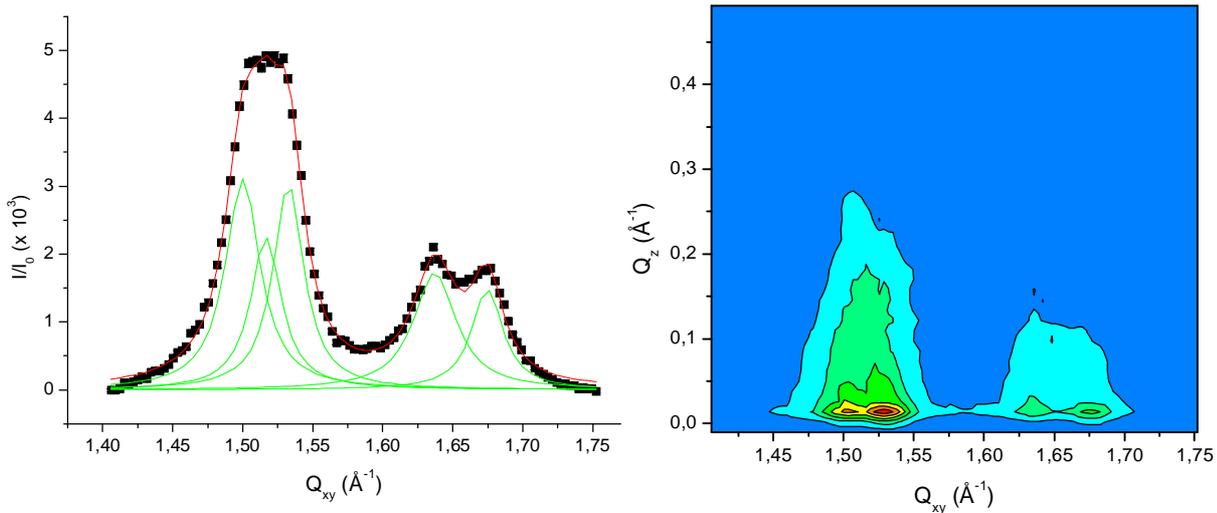
$Q_{xy}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $\text{\AA}^{-1}$ )
$1,502 \pm 0,007$	0,025
$1,529 \pm 0,007$	0,034
$1,638 \pm 0,007$	0,045
$1,674 \pm 0,007$	0,028

**Figure V.37** : Paramètres des pics observés sur la figure V.36. Nous retrouvons les mêmes positions que pour une monocouche de FEP sur deux couches d'acide gras (figure V.28).

Nous ne distinguons pas de pics pouvant être attribués aux molécules d'acide qui doivent constituer les domaines observés dans les films mixtes. En fait, ces pics doivent être confondus avec certains des quatre pics observés sur les profils de diffraction. Cela constitue l'inconvénient majeur de l'utilisation du même acide gras dans les films mixtes et pour les couches intermédiaires.

Pour cette raison, nous avons également réalisé des films mixtes d'acide stéarique et de FEP. Sur le profil de diffraction présenté sur la figure V.38, nous retrouvons les quatre pics déjà observés en présence d'un film mixte d'acide béhénique et de FEP sur deux couches d'acide béhénique. Un cinquième pic apparaît pour une valeur de  $Q_{xy}$  égale à  $1,517 \pm 0,007 \text{\AA}^{-1}$ , ce qui correspond à la valeur trouvée pour une monocouche d'acide stéarique déposée à 28 mN/m sur deux couches d'acide béhénique<sup>a</sup>. L'observation de ce pic nous indique donc qu'il existe une organisation des molécules d'acide stéarique au sein des films transférés. Nous avons observé des domaines en microscopie à force atomique (figure V.33) qui présentent la même texture que celle associée à un film d'acide stéarique transféré sur deux couches d'acide béhénique. Ces domaines sont donc constitués exclusivement d'acide stéarique car l'adjonction de molécules de FEP au sein des domaines engendrerait le déplacement ou la disparition du pic associé à l'acide stéarique.

<sup>a</sup> Cette valeur correspond également à la position du pic de diffraction détecté pour une monocouche d'acide stéarique à l'interface eau-air et pour une pression de surface de 30 mN/m (cf. chapitre 3).



**Figure V.38** : Profil de diffraction (figure de gauche) et courbes d'iso-intensité (figure de droite) pour un film mixte d'acide stéarique et de FEP ( $x = 0,5$ ) déposé à 28 mN/m sur deux couches d'acide béhénique à 35 mN/m. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase lors des transferts ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  pour les deux couches intermédiaires et  $C = 3,8 \mu\text{M}$  pour le film mixte). L'angle d'incidence est égal à 3,5 mrad.

#### d) L'organisation des molécules de FEP dans la phase continue

Il nous reste maintenant à expliquer pourquoi les labyrinthes apparaissent en AFM avec une hauteur plus importante que les domaines. Une hypothèse que l'on peut émettre consiste à dire que la couche supérieure présente au niveau des labyrinthes ne serait pas constituée uniquement de molécules de FEP. En effet, la hauteur des trous entre les structures labyrinthiques est supérieure 55 Å, valeur qui correspond à l'épaisseur d'une molécule d'acide et d'une molécule de FEP. Nous pouvons donc supposer que les molécules d'acide se « recombinent » avec les molécules de FEP pour donner une structure dont la hauteur serait alors supérieure à celle attendue pour une seule couche de FEP, l'aire des trous étant du même ordre de grandeur que celle des labyrinthes.

Nous pouvons nous demander ce qui peut pousser les molécules d'acide gras à former de telles structures avec les molécules de FEP. Pour comprendre ce qui peut se produire au niveau de la molécule de FEP, il faut considérer la structure particulière de cette molécule. Elle est constituée d'une chaîne hydrophobe partiellement fluorée, sa tête polaire s'avère très large

en comparaison avec ce que nous rencontrons pour les acides gras. Nous pouvons également noter la présence de deux petites chaînes hydrocarbonées. Nous ne savons pas comment ces deux petites chaînes peuvent s'organiser au niveau des films transférés sur substrats solides. La seule chose que nous sachions concerne l'état désordonné des molécules à la surface de l'eau observé en diffraction X sous incidence rasante. Par contre, nous pouvons supposer que les molécules de FEP ne conservent pas la même configuration une fois transférées : le pic de diffraction sur la figure V.30 indique que nous avons localement un arrangement compact des chaînes fluorées, l'aire moyenne par molécule étant voisine de  $30 \text{ \AA}^2$  contre  $50 \text{ \AA}^2$  à la surface de l'eau (à pression de surface égale).

Nous savons également qu'il n'est pas possible de transférer un film de FEP seul sur un substrat solide hydrophile : les essais que nous avons réalisés dans le but de mesurer les angles de contact montrent que les films ne sont pas résistants. Ils n'adhèrent pas au substrat malgré les différentes tentatives effectuées en changeant les paramètres liés au transfert tels que la vitesse du dipper, la présence d'ions divalents dans la sous phase ou bien la pression de transfert. Il est probable que, de par sa constitution, la molécule de FEP soit davantage attirée par une surface hydrophobe que par une surface hydrophile. Nous avons d'ailleurs réalisé des transferts d'une monocouche de FEP sur des wafers de silicium hydrophobes. Il semble que les molécules adhèrent au substrat ; une gouttelette d'eau pure déposée sur la surface ne conduit plus à la formation d'une flaque, comme nous l'avions observé pour une déposition sur une surface hydrophile. Les gouttelettes formées permettent de mesurer un angle de contact de  $70 \pm 2^\circ$ . Nous avons également réalisé des images AFM de ces surfaces. Les films apparaissent homogènes, aucune structure n'est observée.

La figure V.39 montre une organisation possible des molécules au sein des films mixtes qui serait en accord avec les observations effectuées. Dans cette configuration, nous envisageons que les domaines sont constitués de trois couches d'acide. La molécule de FEP étant vraisemblablement attirée par une surface de nature hydrophobe, elle occasionne un réarrangement des molécules d'acide de la deuxième couche au cours du transfert. Ce réarrangement se fait sous forme de labyrinthes. Nous avons pu observer, en transférant uniquement deux couches d'acide sur un substrat hydrophile, qu'une organisation en labyrinthe s'effectue également (nous savons que la deuxième couche intercalaire d'acide présente un caractère instable puisque dans cette configuration les têtes polaires des molécules se trouvent en contact avec l'air ambiant).

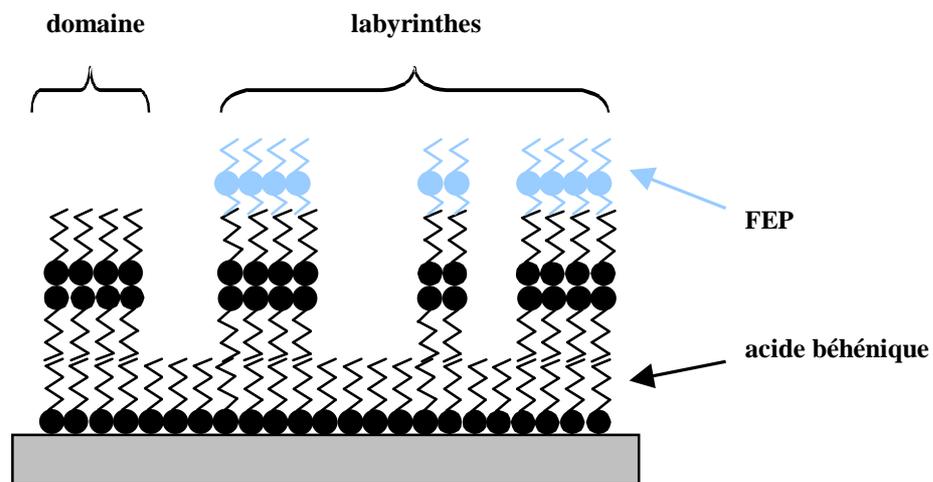


Figure V.39 : Représentation schématique d'une organisation possible des molécules à l'intérieur des films de Langmuir-Blodgett pour un film mixte d'acide béhénique et de FEP sur deux couches d'acide béhénique.

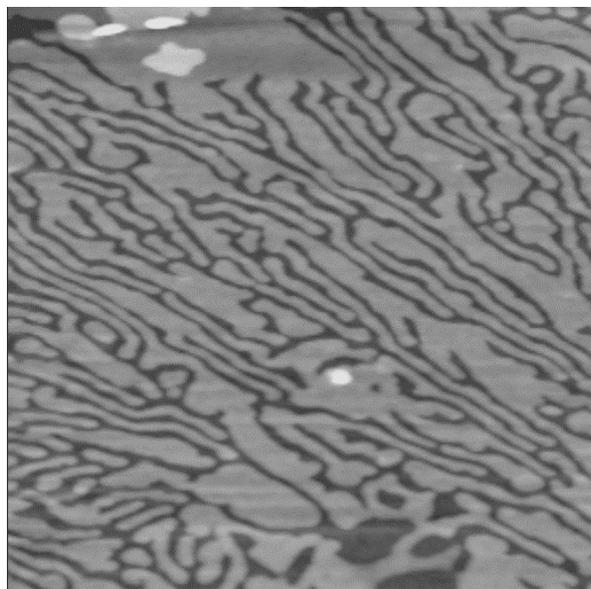


Figure V.40 : Image AFM de deux couches d'acide béhénique transférées à 35 mN/m sur un wafer de silicium hydrophile. La sous-phase contient des ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ). La taille de l'image est de  $1 \mu\text{m}$  sur  $1 \mu\text{m}$ .

La figure V.40 présente une image en microscopie à force atomique d'un film de deux couches d'acide béhénique. Les sections réalisées sur cette image indiquent que la différence de hauteur entre les trous et la partie supérieure des labyrinthes correspond à l'épaisseur de deux couches de molécules d'acide béhénique.

Nous avons donc supposé que les molécules "manquantes" d'acide béhénique dans la seconde couche se retrouvaient au niveau des labyrinthes afin de former une troisième épaisseur susceptible d'accueillir les molécules de FEP, les petites chaînes hydrocarbonées du FEP pouvant alors s'apparier avec les chaînes aliphatiques des molécules d'acide béhénique. En considérant que l'organisation des molécules de FEP n'est pas la même à la surface de l'eau qu'au niveau d'un film de Langmuir-Blodgett, nous pouvons expliquer pourquoi les molécules de FEP n'occupent pas la totalité de la surface qui leur est offerte lors du transfert. Il semble en effet que les molécules de FEP occupent moins de place sur substrats car elles seraient dans une configuration étirée.

Ce modèle permet également de comprendre pourquoi le signal associé aux chaînes fluorées est si faible lors des expériences de diffraction X sous incidence rasante : l'aire offerte aux molécules de FEP ne représente qu'une fraction de la surface totale de l'échantillon (les taux de couverture des labyrinthes et des trous entre ceux-ci sont comparables). L'attraction des molécules de FEP pour une surface hydrophobe nécessite un réarrangement des couches inférieures d'acide et la configuration des molécules n'est pas la même qu'à l'interface eau-air. Il n'est donc pas surprenant que l'ordre détecté ne soit que local (la portée de l'ordre positionnel déduite de la largeur du pic sur la figure V.30 correspond à la distance entre 5 à 6 molécules au maximum).

Notons d'ailleurs que ce modèle pourrait expliquer pourquoi nous ne sommes jamais parvenu à observer les films mixtes transférés sur des substrats solides par microscopie de fluorescence. Tous les essais que nous avons effectués se sont soldés par l'observation d'amas de sondes sans qu'il ne soit possible d'observer le moindre domaine. Ceci n'est pas véritablement surprenant si l'on considère que les marqueurs fluorescents se dissolvent préférentiellement dans la phase continue à la surface de l'eau alors que celle-ci présente une structure de type labyrinthique une fois transférée sur substrats solides.

#### 4. L'influence des ions $\text{Cd}^{2+}$

Jusqu'à maintenant, l'apparition des doublets de pics sur les profils de diffraction a toujours été observée pour des films contenant des molécules de FEP. Nous pourrions légitimement supposer que ce sont ces molécules qui sont à l'origine de la modification des paramètres des couches d'acide. Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons étudié les films constitués de deux couches de béhénate de cadmium en diffraction X sous incidence rasante.

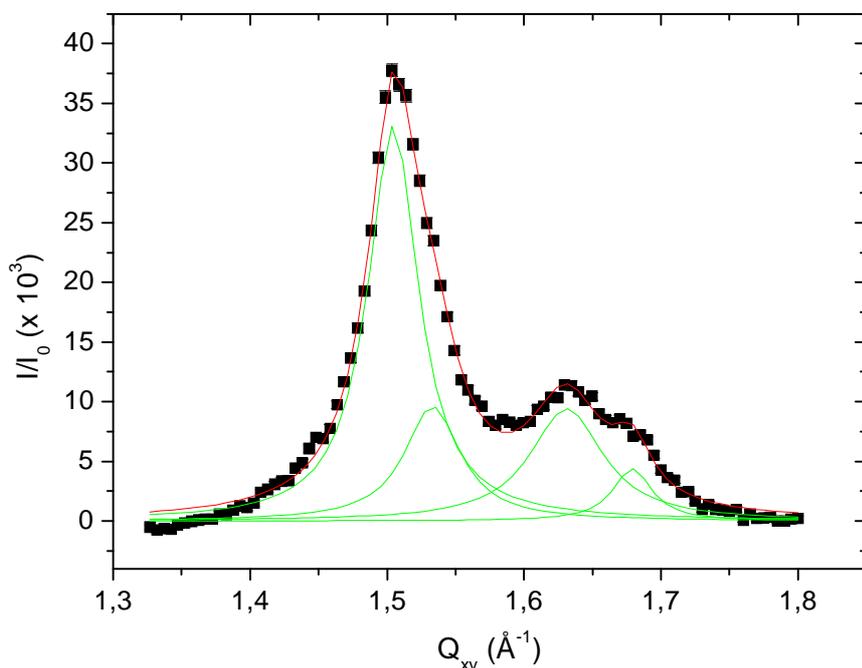


Figure V.41 : Profil de diffraction pour deux couches d'acide béhénique transférées à 35 mN/m sur un substrat de silicium hydrophile. L'angle d'incidence est égal à 3,5 mrad. Des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sont présents dans la sous-phase ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ).

Le profil de diffraction de la figure V.41 laisse apparaître deux doublets de pics dont les positions sont présentées dans le tableau de la figure V.42. Nous observons un resserrement de la maille que l'on ne peut attribuer ici aux molécules de FEP. Ce ne sont donc pas les molécules de FEP qui sont directement responsables de la formation des structures de type labyrinthique même si l'on peut affirmer que leur attirance pour une surface hydrophobe en est le catalyseur.

$Q_{xy}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	Largeur à mi-hauteur ( $\text{\AA}^{-1}$ )
$1,504 \pm 0,007$	0,045
$1,533 \pm 0,007$	0,050
$1,631 \pm 0,007$	0,064
$1,679 \pm 0,007$	0,034

Figure V.42 : Paramètres des pics observés sur la figure V.41. Nous retrouvons les mêmes positions que pour une monocouche de FEP sur deux couches d'acide gras (figure V.28).

Une explication possible concerne la quantité d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  présente au niveau des différentes couches. Nous pouvons supposer que la réorganisation des molécules d'acide conduit à l'obtention d'une concentration plus élevée entre la deuxième et la troisième couche en rapport de la quantité présente au niveau de la première. Les interactions seraient dans ce cas plus fortes entre les molécules des couches supérieures qu'entre molécules de la première couche transférée, ce qui serait d'ailleurs en accord avec les paramètres de maille déduits des expériences de diffraction X sous incidence rasante. Il est néanmoins très difficile de vérifier cette hypothèse puisque nous ne connaissons pas la quantité d'ions présente au niveau des différentes couches.

## D. Etude préliminaire des propriétés de mouillage des films

Nous nous sommes ensuite intéressé aux propriétés de mouillage des films purs et des films mixtes décrits précédemment. Nous avons réalisé des mesures préliminaires, principalement sur les films des composés purs. La mesure de l'angle de contact  $\theta$  défini sur la figure V.43 renseigne sur la mouillabilité du substrat.

### 1. Principe expérimental

La méthode consiste à déposer, à l'aide d'une micropipette calibrée, une gouttelette d'eau pure sur le substrat recouvert du film étudié. Le volume de la gouttelette est suffisamment petit pour que la gravité n'intervienne pas ( $2 \mu\text{l}$ ). Dans ce cas, la forme de la goutte est une calotte sphérique. Les systèmes obtenus peuvent être représentés schématiquement par la figure ci-dessous :

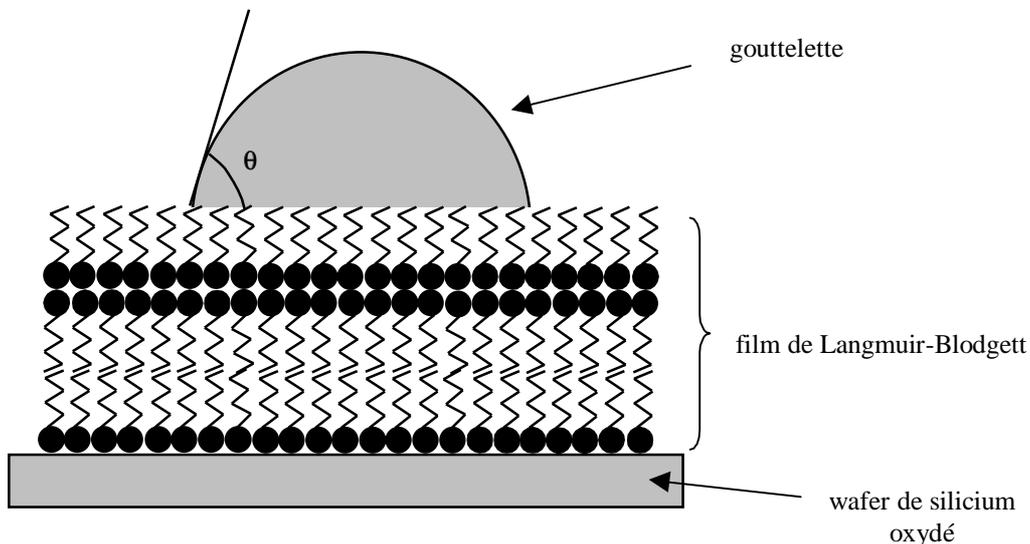


Figure V.43 : Représentation schématique du système étudié. Une gouttelette d'eau est déposée sur un film de Langmuir-Blodgett. La mesure de l'angle de contact  $\theta$  de la gouttelette sur le film nous informe de la mouillabilité de la surface.

## 2. Forme des gouttelettes et mesure de l'angle de contact

Une fois la gouttelette formée, nous commençons par étudier son aspect général, c'est-à-dire sa forme, pour vérifier que celle-ci n'est pas déposée sur un endroit du substrat présentant un défaut (poussière, défaut du film lui-même) pouvant entraîner une déformation de la ligne de contact. Nous regardons également la taille de la goutte pour vérifier la non-destruction locale du film lors de la déposition de celle-ci. Une fois cette première phase terminée, nous étudions l'angle de contact entre le bord de la goutte et le film.

Nous avons utilisé la méthode de mesure directe qui consiste à déterminer l'angle de contact à partir de l'image de la goutte vue de profil. Pour cela, nous avons utilisé un logiciel d'acquisition d'images à la sortie de la caméra. Ce logiciel nous permet de déterminer le rayon et la valeur de la base de la goutte. L'angle de contact est alors déduit des relations que nous avons dans une sphère :

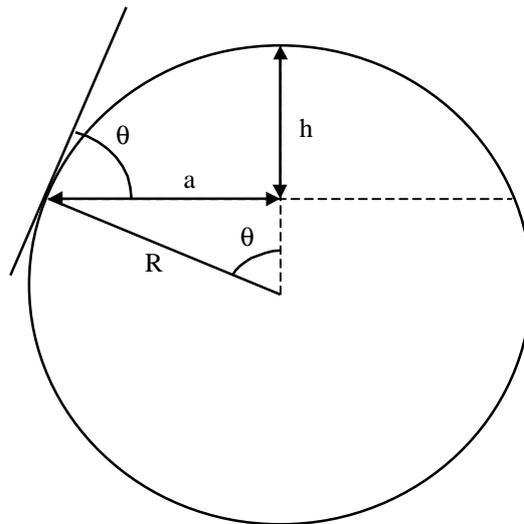


Figure V.44 : Définition des paramètres utilisés pour déterminer l'angle de contact  $\theta$  d'une gouttelette sur un film.  $R$ ,  $a$  et  $h$  représentent respectivement le rayon, la demi-base et la hauteur de la goutte.

Si  $\theta < 90^\circ$ , nous avons  $\sin \theta = \frac{a}{R}$  avec  $R$  le rayon de la gouttelette et  $a$  la valeur de la

demi-base. Dans le cas où  $\theta > 90^\circ$ ,  $\sin(\theta + \pi) = \frac{a}{R}$ .

Nous avons mesuré les angles de contact pour les produits purs déposés sur deux couches d'acide béhénique. Les paramètres utilisés lors des transferts demeurent les mêmes que ceux que nous avons définis dans le début du chapitre : les différentes couches sont transférées sur une sous-phase contenant des ions  $\text{Cd}^{2+}$  ( $C = 1,9 \mu\text{M}$  et  $\text{pH} = 6,5$ ). La pression est asservie à  $35 \text{ mN/m}$  pour les films d'acide béhénique alors qu'elle est égale à  $28 \text{ mN/m}$  pour les films comportant des molécules de FEP. Les images sont prises quelques secondes après la déposition de la goutte afin de limiter l'évaporation de celle-ci.

a) Les films de béhénate de cadmium : évolution de l'angle de contact en fonction du nombre de couches

Les angles de contact mesurés pour des films de Langmuir-Blodgett de 1 à 5 couches de béhénate de cadmium sont présentés sur la figure V.45. Nous remarquons qu'il existe très peu de dispersion pour un même nombre de couches, de l'ordre de 2 à 3 degrés. Cette dispersion peut être liée à la technique de déposition utilisée : la goutte posée. Par cette méthode, nous mesurons un angle de contact compris entre  $\theta_a$  et  $\theta_r$ , les angles d'avancée et de reculée.

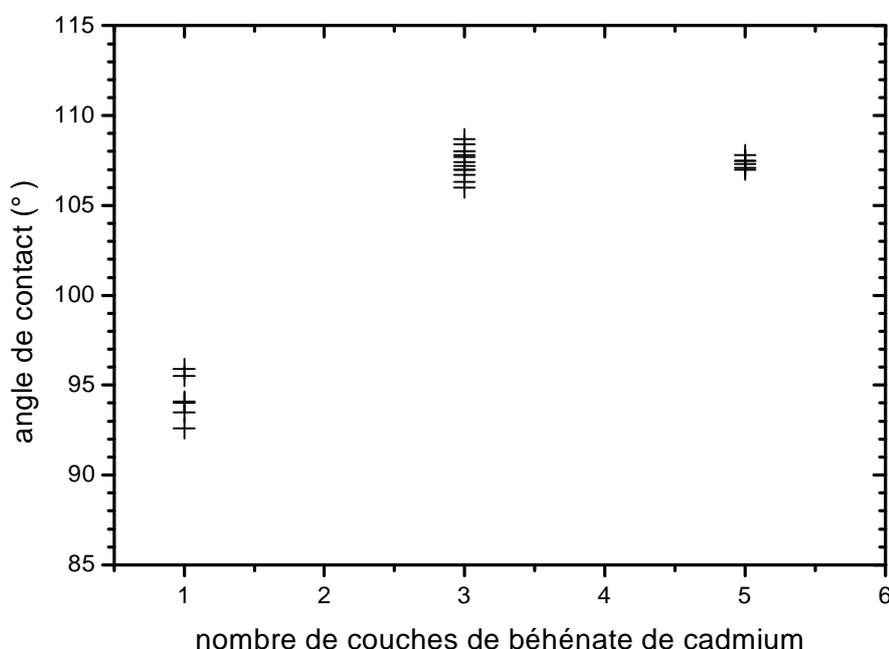


Figure V.45 : Valeurs des angles de contact d'une gouttelette d'eau pure déposée sur des films de Langmuir-blodgett formés de 1 à 5 couches de béhénate de cadmium.

Pour les films constitués d'une unique couche de béhénate de cadmium, les angles sont de  $94 \pm 2^\circ$ . Ces valeurs sont en accord avec celles mesurées par Viswanathan & al [84] sur des monocouches d'arachidate de cadmium transf er es sur des substrats de mica (la concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  est égale à 0,6 mM). Les angles d'avancée trouvées pour des films à pH = 6,5 sont de  $94,5 \pm 2^\circ$ .

Pour des nombres de couches plus élevées, les angles de contact sont plus importants. Nous les avons mesurées pour des films de 3, 5 et 11 couches ; des valeurs de  $107 \pm 2^\circ$  sont trouvées pour les trois syst emes. Il n' est pas surprenant de trouver une telle diff erence puisque nous avons notée que l' aire moyenne par mol ecule est plus importante lors de la d eposition d' une unique couche d' acide que pour des syst emes comportant plusieurs couches (tableau de la figure V.23). La densit e est ainsi plus  lev ee pour un film de trois couches de béhénate de cadmium. Notons que les valeurs des angles de contact sont proches de celles correspondant à un arrangement compact de groupements m ethyls [24].

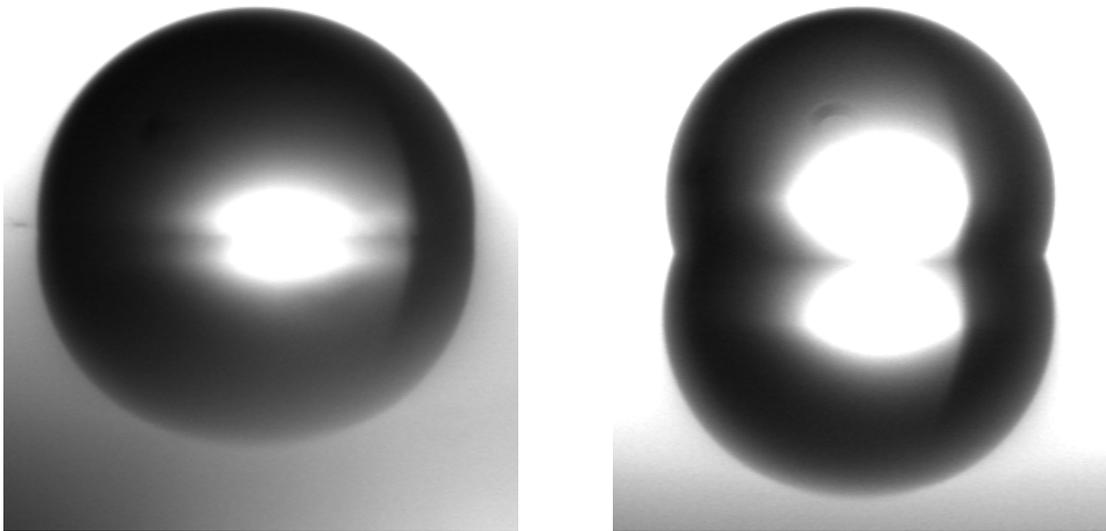


Figure V.46 : Gouttelettes d'eau pure d epos es sur des films de Langmuir-Blodgett d'une couche de béhénate de cadmium (  gauche) et de trois couches (  droite). Les param etres de transferts sont identiques pour les deux syst emes ainsi que les substrats, des wafers de silicium hydrophiles. Le volume d epos e est égal à 4  $\mu\text{l}$ .

### b) Une monocouche de FEP sur deux couches de béhénate de cadmium

Pour les films formés d'une couche de FEP déposée sur deux couches de béhénate de cadmium, les angles de contact trouvés pour une gouttelette d'eau pure sont de  $100 \pm 2^\circ$ . Ces valeurs sont proches de celles trouvées pour 3 et 5 couches de béhénate de cadmium. Il est cependant difficile de comparer les valeurs trouvées pour les deux systèmes étant donné l'organisation particulière des molécules lors du transfert d'une monocouche de FEP, i.e. l'apparition de structures labyrinthiques (cf. paragraphe C).

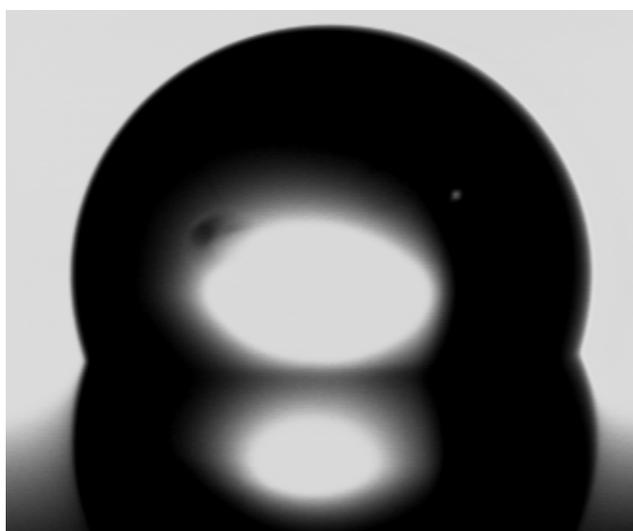


Figure V.47 : Image d'une gouttelette d'eau pure déposée sur un film de Langmuir-Blodgett formé d'une monocouche de FEP sur deux couches de béhénate de cadmium.

### **3. Vérification du volume V**

Nous connaissons le volume de la gouttelette déposée sur les films à l'aide de la micropipette. Nous pouvons recalculer ce volume à partir des images réalisées en se basant sur la formule suivante :

$$V = \frac{\pi h^3}{6} + \frac{\pi h a^2}{2}$$

avec  $h$  la hauteur et  $a$  la demi-base de la gouttelette (paramètres définis sur la figure V.44). Si  $\theta < 90^\circ$ , nous avons  $h = R + \sqrt{R^2 - a^2}$ . Dans le cas où  $\theta > 90^\circ$ , la relation précédente devient  $h = R - \sqrt{R^2 - a^2}$ .

Une légère différence, de l'ordre de 0,2 à 0,4  $\mu\text{l}$  de moins pour les valeurs calculées, est observée quel que soit le système étudié. Nous avons alors déposé des volumes allant de 2 à 4  $\mu\text{l}$  afin de vérifier si cette différence est liée à la quantité de liquide. Nous ne notons pas de variation significative, les variations mesurées appartenant aux barres d'erreurs.

#### 4. Conclusion

Les angles de contact mesurés pour les différents films formés s'avèrent reproductibles et les valeurs trouvées pour les chaînes hydrocarbonées et fluorées sont relativement proches. Nous devons néanmoins tenir compte de la structure particulière des films formés d'une monocouche de FEP déposée sur deux couches de bécénate de cadmium : les angles de contact obtenus pour un tel système ne peuvent être comparés avec les valeurs établies pour un arrangement compact de chaînes fluorées [65].

Notons que des mesures d'hystérésis à partir des angles d'avancée et de reculée ainsi que l'élaboration de gouttelette à partir d'autres liquides (dodécane) devraient nous permettre d'obtenir de plus amples informations sur les propriétés de mouillage des films obtenus.



## CONCLUSION

Nous avons étudié les films de Langmuir à l'interface eau-air composés de deux molécules choisies pour leurs propriétés de mouillage différentes : un acide gras, l'acide stéarique, et une molécule à chaîne hydrophobe partiellement fluorée, le FEP. Nous avons caractérisé ces films pour plusieurs fractions molaires de l'un des deux constituants au moyen de différentes techniques : à l'échelle macroscopique, nous avons réalisé une étude thermodynamique des films. Les isothermes de compression ont été mesurées, sur les différents films mixtes, à différentes fractions molaires. Leur exploitation (aires moyennes par molécule, énergies de Gibbs d'excès, pressions de collapse en fonction de la fraction molaire en un des composants) nous a permis d'avoir une première estimation de la nature du mélange étudié, plus précisément de la nature des interactions entre les deux molécules qui détermine leur miscibilité ou engendre une séparation de phases partielle ou complète. Les résultats ont montré qu'il y avait séparation de phase, mais il n'est pas possible de discriminer, avec certitude, entre séparation de phase partielle et complète. A l'échelle mésoscopique, nous avons observé les films par microscopie de fluorescence. Les sondes fluorescentes se dissolvent préférentiellement dans une des phases, des domaines sont observés pour l'ensemble des fractions molaires et dès les basses pressions de surface. Ces domaines ont également été observés par microscopie à l'angle de Brewster. Les observations nous laissent supposer que les domaines sont formés exclusivement d'acide stéarique tandis que la phase continue serait riche en FEP. Cependant, aucune de ces deux techniques ne permet de connaître avec certitude la composition des deux phases et donc de savoir si la séparation de phases est partielle ou complète. Nous avons alors corrélé ces mesures macroscopiques et mésoscopiques à des mesures locales obtenues par diffraction des rayons X sous incidence rasante. Cette technique nous a permis de caractériser avec précision la composition des domaines : les pics de diffraction caractéristiques des molécules d'acide sont détectés quelle que soit la fraction molaire de l'un des deux constituants ce qui confirme que ces derniers sont formés exclusivement d'acide. En ce qui concerne la phase continue, nous ne pouvons pas affirmer que celle-ci ne contient pas quelques molécules d'acide même si les observations par microscopie nous laissent supposer qu'elle n'est composée que de FEP.

Par conséquent, nous avons un mélange qui présente, à l'interface eau-air, une séparation de phase complète. Nous avons donc un système bien adapté à l'étude des

propriétés de mouillage de surfaces inhomogènes puisqu'il permet de relier les propriétés de mouillage obtenues par des mesures d'angle de contact aux caractéristiques de la surface : proportion, taille et forme des domaines.

Avant d'effectuer ces mesures des propriétés de mouillage, il est nécessaire de transférer les films sur des substrats solides. Nous avons alors effectué une étude des paramètres qui conditionnent la stabilité des films et l'organisation des molécules au sein de ces derniers. Nous avons fait varier la longueur de la chaîne hydrocarbonée de l'acide gras dans les films mixtes. Cette modification influe de façon importante sur les caractéristiques des domaines : leur taille diminue lorsque la longueur de la chaîne augmente. Des mesures de potentiel de surface nous ont permis de montrer que cette différence ne peut être expliquée par les forces dipolaires à longue portée. Il semble par contre que les différences observées puissent être expliquées par des tensions de ligne différentes même si nous pouvons seulement les estimer, ne connaissant pas la configuration des molécules de FEP à l'interface eau-air.

L'adjonction de cations divalents étant indispensable lors des transferts, nous avons étudié les films mixtes en présence de cadmium dans la sous-phase. Une étude en fonction de la concentration en ions a permis de mettre en évidence la formation de sur-structures pour des concentrations élevées. L'ajustement de la concentration s'est ainsi avérée nécessaire. Nous avons ensuite identifié le schéma de transitions de l'acide béhénique en présence d'ions  $\text{Cd}^{2+}$  à température ambiante, des études préliminaires des films transférés nous ayant montrées que le choix de cet acide s'avérait nécessaire en tant que couches intercalaires avant la déposition des films mixtes. La présence de ces couches intercalaires se justifie par la non-adhérence des molécules fluorées lors du transfert sur des substrats solides. L'étude des films mixtes d'acide béhénique et de FEP en présence de cadmium permet de conclure de la même manière que pour les films mixtes d'acide stéarique et de FEP : nous sommes en présence d'un système qui présente une séparation de phases complète.

Les paramètres des transferts étant établis avec précision, nous avons étudié les films de Langmuir-Blodgett de béhénate de cadmium. Nous obtenons une organisation des molécules dans une maille de type rectangulaire centrée quel que soit le nombre de couches transférées. Une monocouche transférée présente les mêmes caractéristiques qu'un film à la surface de l'eau ; les molécules ne sont pas tiltées, les paramètres correspondent à la phase S. Les transferts de 3 et 5 couches laissent apparaître des pics de diffraction légèrement hors du

plan de l'interface. Les paramètres montrent que les molécules sont en phase  $L'_2$  avec un tilt des molécules vers un second voisin. Les films de plusieurs couches ont également permis d'observer les pics du 2<sup>nd</sup> ordre, et en particulier le pic (12) indiquant un ordre herringbone à longue portée. Ceci nous indique qu'il existe une bonne organisation des molécules au sein des films transférés.

Nous avons également étudié les films formés d'une monocouche de FEP sur deux couches de bécénate de cadmium. Nous avons mis en évidence une réorganisation des couches intermédiaires d'acide gras lors du transfert des molécules de FEP, ces dernières semblant davantage attirées par une surface de nature hydrophobe. Cette réorganisation se traduit par des paramètres de maille qui diffèrent d'une couche à l'autre pour les couches intermédiaires d'acide. Cette particularité fut mise en évidence par diffraction X sous incidence rasante en faisant varier l'angle d'incidence de façon à pénétrer plus ou moins dans le film de Langmuir-Blodgett. L'observation des films par microscopie à force atomique laisse apparaître une structure de type labyrinthique liée à cette réorganisation. Le même type de structure est observé pour un film constitué de deux couches de bécénate de cadmium ; les profils de diffraction montrent également un dédoublement des pics associés à l'acide.

L'étude des films mixtes transférés sur deux couches de bécénate de cadmium par microscopie à force atomique montre la présence de domaines d'acide, de la même façon qu'à l'interface eau-air. Ces domaines coexistent avec une phase continue qui possède la même structure labyrinthique que celle observée pour une monocouche de FEP sur deux couches de bécénate de cadmium.

En conclusion, nous avons mis en évidence un système qui présente un réarrangement des différentes couches lors du transfert sur substrats solides. Néanmoins, ce système n'est pas dépourvu d'intérêt puisque la caractérisation des surfaces laisse apparaître deux phases dont les propriétés diffèrent sensiblement ; les domaines d'acide gras présentent une surface homogène tandis que la rugosité des labyrinthes devrait leur conférer des propriétés de mouillage intéressantes, notamment en ce qui concerne l'hystérésis pour laquelle nous pouvons nous attendre à obtenir des valeurs sensiblement plus importantes que pour une surface homogène. La dépendance de l'hystérésis en fonction de la fraction molaire, et par conséquent suivant la proportion de labyrinthes, mérite une étude approfondie.

Les mesures préliminaires d'angle de contact ont été effectuées à partir de gouttelettes d'eau pure mais nous envisageons également d'utiliser différents liquides et notamment des alcanes (dodécane, squallane, ...), ces derniers devant nous permettre d'obtenir une différence d'angle de contact plus importante entre les chaînes hydrocarbonées et fluorées.

Les expériences de diffraction X sous incidence rasante nous ont permis de mettre en évidence une faible organisation des molécules de FEP à la surface des films transférés, la portée de l'ordre positionnel déduite des pics étant égale à 40 Å. Afin de déterminer avec plus de précision la composition exacte de la surface, il serait intéressant d'étudier les films au moyen de techniques complémentaires. La microscopie à force atomique en mode LFM (Lateral Force Microscopy), sensible aux forces de friction entre la pointe et la surface, pourrait nous apporter de plus amples informations sur l'organisation des molécules de fep au niveau des labyrinthes. Des expériences en mode contact sont également envisagées, particulièrement sur les films formés de plusieurs couches de bécénate de cadmium pour lesquels nous pouvons espérer atteindre la résolution moléculaire et corrélérer ces observations avec les résultats obtenus par diffraction X sous incidence rasante.

Enfin, d'après les observations des systèmes à l'interface eau-air, nous pouvons envisager d'étudier, par AFM, la variation de la taille des domaines d'acide au sein des films mixtes transférés en fonction de la longueur de la chaîne de l'acide. Nous pourrions ainsi déterminer si la longueur de la chaîne constitue bien un paramètre permettant de faire varier la taille des hétérogénéités au niveau de la surface.

## **ANNEXE**



## A. Calcul des paramètres du réseau à partir de la position des pics du premier ordre

Nous allons donner les formules qui permettent de relier les positions des pics de diffraction du 1<sup>er</sup> ordre aux paramètres du réseau. Nous nous limitons ici au cas du réseau rectangulaire centré (aussi appelé réseau hexagonal distordu) qui correspond à la majorité des systèmes rencontrés au cours de notre étude. Soient  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  les vecteurs définissant le réseau rectangulaire centré (figure A.1).

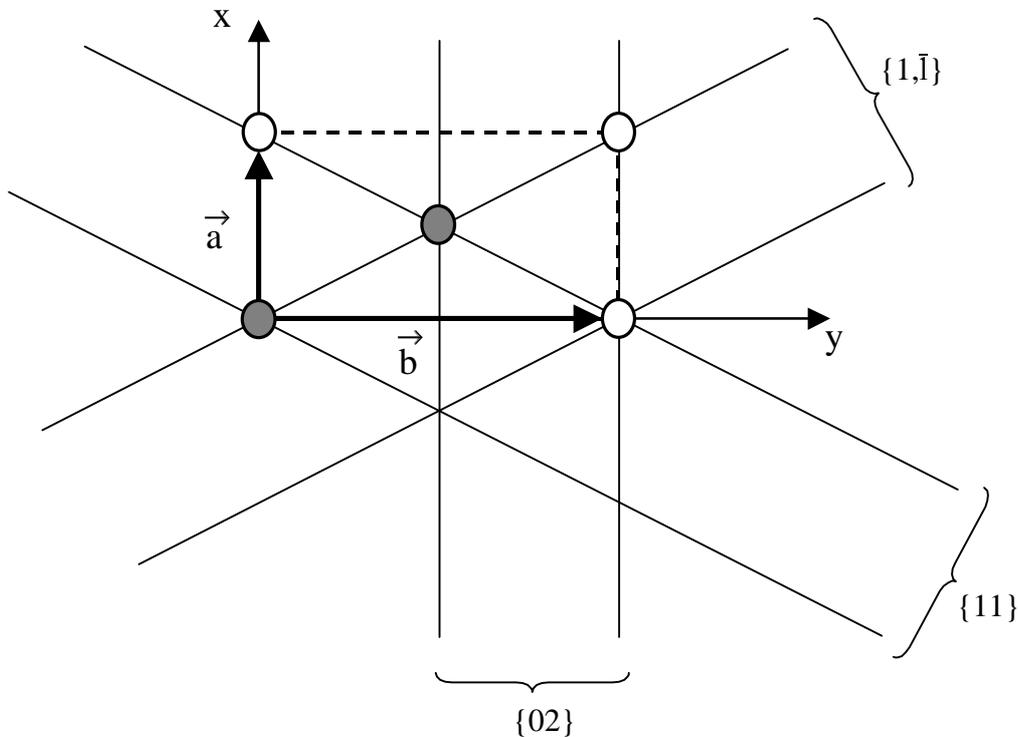


Figure A.1 : Représentation des vecteurs de base dans le réseau rectangulaire centré.

Les vecteurs de transfert des pics du premier ordre (11), (1 $\bar{1}$ ) et (02) peuvent être exprimés en fonction des distances entre plans réticulaires par la relation :

$$\vec{Q}_{hk} = \frac{2\pi}{d_{hk}}$$

En exprimant les distances entre plans en fonction des paramètres a et b, on obtient

$$\vec{Q}_{xy}^{11} = \frac{2\pi}{ab} \begin{pmatrix} b \\ a \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{Q}_{xy}^{1\bar{1}} = \frac{2\pi}{ab} \begin{pmatrix} b \\ -a \\ 0 \end{pmatrix}$$

$$\vec{Q}_{xy}^{02} = \frac{2\pi}{ab} \begin{pmatrix} 0 \\ 2a \\ 0 \end{pmatrix}$$

Les normes de ces vecteurs sont donc :

$$Q_{xy}^{11} = Q_{xy}^{1\bar{1}} = \frac{2\pi}{ab} \sqrt{a^2 + b^2} \quad (\text{A.1})$$

$$Q_{xy}^{02} = \frac{4\pi}{b} \quad (\text{A.2})$$

Nous pouvons noter que les positions dans le plan des pics (11) et (1 $\bar{1}$ ), i.e. suivant  $Q_{xy}$ , sont confondues dans le cas d'une cellule rectangulaire<sup>a</sup>. Dans le cas d'une maille hexagonale (cellule à une molécule), nous avons  $b = \sqrt{3} \times a$ . Les trois pics du 1<sup>er</sup> ordre ont alors des positions identiques dans le plan de la surface.

A partir des relations (A.1) et (A.2), nous pouvons déduire les paramètres a et b en fonction de la position des pics :

$$b = \frac{4\pi}{Q_{xy}^{02}} \quad (\text{A.3})$$

$$a = \frac{b \times Q_{xy}^{02}}{\sqrt{\left(4Q_{xy}^{11}{}^2 - Q_{xy}^{02}\right)}} \quad (\text{A.4})$$

---

<sup>a</sup> On parle souvent de dégénérescence lorsque les positions de deux pics sont identiques.

## B. Direction d'inclinaison et angle de tilt

Ce sont les positions des pics hors du plan (suivant  $Q_z$ ) qui vont nous permettre de déterminer l'angle de tilt et la direction d'inclinaison des molécules. Les molécules étudiées possèdent une forme allongée ; nous pouvons les modéliser par des bâtonnets cylindriques. Cette forme particulière va conduire à l'observation de tâches de diffraction dont les positions suivant l'axe du détecteur vont nous permettre de caractériser l'inclinaison des molécules.

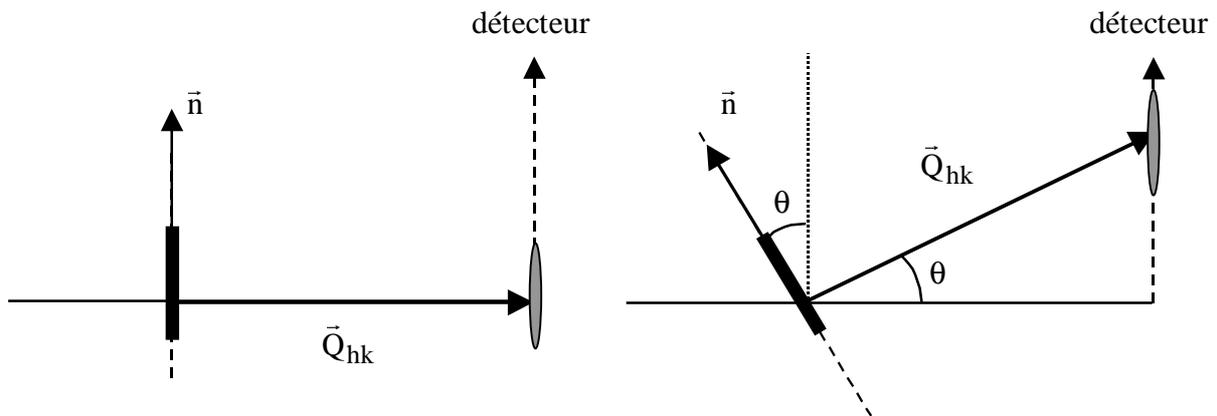


Figure A.2 : Représentation de la position des tâches de diffraction le long de l'axe du détecteur pour une molécule normale à la surface (figure de gauche) et pour une molécule inclinée (figure de droite).

Soient  $\vec{Q}_{hk}$  le vecteur de transfert associé aux plans  $\{hk\}$  et  $\vec{n}$  le vecteur porté par l'axe de la molécule (figure A.2). Les pics de diffraction suivant  $Q$  vont apparaître à des positions qui vont satisfaire la relation suivante

$$\vec{Q}_{hk} \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{A.5})$$

Des molécules normales à la surface vont induire une tâche centrée en  $Q_z = 0$  tandis que l'inclinaison des molécules se traduira par une tâche pour  $Q > 0$ .

Exprimons alors la position des positions suivant  $Q_z$  en fonction des paramètres du réseau et des angles  $\psi$  et  $\theta$ , respectivement l'angle azimutal et l'angle de tilt de la molécule définis sur la figure A.3.

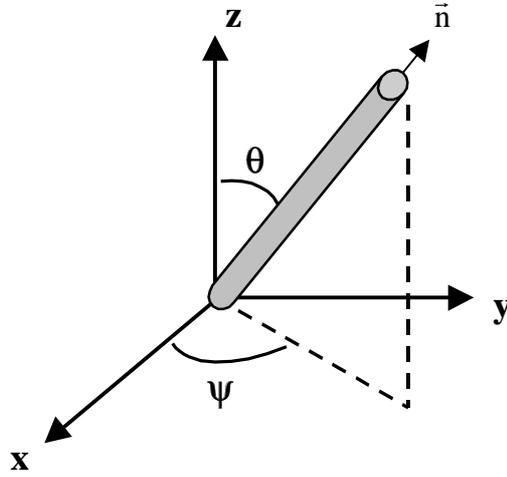


Figure A.3 : Illustration de la définition de l'angle de tilt  $\theta$  de la molécule et de l'angle azimutal  $\psi$ .

Les coordonnées du vecteur normal à l'axe de la molécule sont alors :

$$\vec{n} = \begin{pmatrix} -\sin \theta \cos \psi \\ -\sin \theta \sin \psi \\ \cos \theta \end{pmatrix} \quad (\text{A.6})$$

En appliquant la relation (A.5) à chacun des 3 pics du 1<sup>er</sup> ordre, nous obtenons

$$Q_z^{02} = \frac{4\pi}{b} \sin \psi \tan \theta \quad (\text{A.7})$$

$$Q_z^{11} = \frac{2\pi}{ab} [b \cos \psi + a \sin \psi] \times \tan \theta \quad (\text{A.8})$$

$$Q_z^{1\bar{1}} = \frac{2\pi}{ab} [b \cos \psi - a \sin \psi] \times \tan \theta \quad (\text{A.9})$$

Le même calcul peut être effectué pour les pics du 2<sup>e</sup> ordre

$$Q_z^{12} = \frac{2\pi}{ab} [b \cos \psi + 2a \sin \psi] \times \tan \theta \quad (\text{A.10})$$

$$Q_z^{20} = \frac{2\pi}{ab} [2b \cos \psi] \times \tan \theta \quad (\text{A.11})$$

$$Q_z^{13} = \frac{2\pi}{ab} [b \cos \psi + 3a \sin \psi] \times \tan \theta \quad (\text{A.12})$$

Pour les molécules d'acide gras, les différentes phases peuvent être classées dans 3 grandes catégories suivant l'inclinaison des molécules : les phases dans lesquelles les molécules sont normales à la surface, celles pour lesquelles les molécules sont inclinées vers un premier voisin (tilt NN) ou vers un second voisin (tilt NNN)<sup>a</sup>.

- **Molécules non tiltées**

L'angle de tilt  $\theta$  est nul ce qui donne  $Q_z^{11} = Q_z^{1\bar{1}} = Q_z^{02} = 0$ . Les trois pics sont dans le plan de la surface.

- **Tilt NN**

Nous avons  $\psi = 0$ , ce qui donne

$$\begin{aligned} Q_z^{11} &= \frac{2\pi}{a} \tan \theta & Q_z^{12} &= \frac{2\pi}{a} \tan \theta \\ Q_z^{1\bar{1}} &= \frac{2\pi}{a} \tan \theta & \text{et} & & Q_z^{20} &= \frac{4\pi}{a} \tan \theta \\ Q_z^{02} &= 0 & & & Q_z^{13} &= \frac{2\pi}{a} \tan \theta \end{aligned}$$

Nous pouvons remarquer que  $Q_z^{11} = Q_z^{1\bar{1}} \neq 0$  et que  $Q_z^{02} = 0$ .

- **Tilt NNN**

Dans le cas d'un tilt vers un second plus proche voisin, nous avons  $\psi = 90^\circ$ . Nous pouvons donc écrire :

---

<sup>a</sup> Nous ne traitons pas ici le cas du tilt dans une direction intermédiaire mis en évidence dans la phase I pour certains acides gras (cf. chapitre 1).

$$\begin{aligned}
Q_z^{11} &= \frac{2\pi}{b} \tan \theta & Q_z^{12} &= \frac{4\pi}{b} \tan \theta \\
Q_z^{1\bar{1}} &= -\frac{2\pi}{b} \tan \theta & \text{et} & & Q_z^{20} &= 0 \\
Q_z^{02} &= \frac{4\pi}{b} \tan \theta & & & Q_z^{13} &= \frac{6\pi}{b} \tan \theta
\end{aligned}$$

Pour les pics du 1<sup>er</sup> ordre,  $Q_z^{02} = 2Q_z^{11}$ .

## **REFERENCES**



- [1] J.G. Petrov, A. Angelova and D. Möbius, *Langmuir*, **8**, 206-212 (1992)
- [2] S. Semal, C. Bauthier, M. Voué, J.J. Vanden Eynde, R. Gouttebaron and J. De Coninck, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 26, 6225 (2000)
- [3] Y.F. Miura, M. Takenaga, T. Koini, M. Graupe, N. Garg, R.L. Graham and T.R. Lee, *Langmuir*, **14**, 5821 (1998)
- [4] Angelova, *Thin Solid Films*, **243**, 394-398 (1994)
- [5] M.H. Adão, M. De Ruijter, M. Voué and J. De Coninck, *Phys. Rev. E*, **59**, 746 (1999)
- [6] Ulman, S.D. Evans, Y. Shnidman, R. Sharma, J.E. Eilers and J.C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 1499-1506 (1991)
- [7] Y.-L. Lee, C.-H. Chen and Y.-M. Yang, *Langmuir*, **14**, 6980 (1998)
- [8] M. Pujol, M.A. Alsina, V. Girona, J. Prat and F. Reig, *Thin Solid Films*, **284-285**, 723 (1996)
- [9] S. Semal, M. Voué and J. De Coninck, *Langmuir*, **15**, 7848 (1999)
- [10] L.-H. Zhang, B.-Y. Zhu and G.-X. Zhao, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 483 (1991)
- [11] C.L. Hirshfeld and M. Seul, *J. Phys. France*, **51**, 1537 (1990)
- [12] S. Subramaniam and H. McConnell, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1715 (1987)
- [13] Shibata, S.K. Yamamoto, S. Lee and G. Sugihara, *J. Colloid Interface Sci.*, **184**, 201-208 (1996)
- [14] J.G. Petrov, D. Möbius and A. Angelova, *Langmuir*, **8**, 201 (1992)
- [15] Sadrzadeh, H. Yu and G. Zografi, *Langmuir*, **14**, 151 (1998)
- [16] Angelova, M. Van der Auweraer, R. Ionov, D. Vollhardt and F.C. De Schryver, *Langmuir*, **11**, 3167 (1995)
- [17] R.M. Overney, E. Meyer, J. Frommer, D. Brodbeck, R. Lüthi, L. Howald, H.-J. Güntherodt, M. Fujihira, H. Takano and Y. Gotoh, *Nature*, **359**, 133 (1992)
- H. Monobe, A. Koike, H. Muramatsu, N. Chiba, N. Yamamoto, T. Ataka and M. Fujihira, *Ultramicroscopy*, **71**, 287 (1998)
- K. Yagi and M. Fujihira, *Applied Surf. Sci.*, **157**, 405 (2000)
- T. Imae, T. Takeshita and M. Kato, *Langmuir*, **16**, 612 (2000)
- [18] L.F. Chi, S. Jacobi and H. Fuchs, *Thin Solid Films*, **284-285**, 403 (1996)
- [19] G.L. Gaines, *Insoluble monolayers at liquid-gaz interfaces* ; Interscience Publishers, New-York (1966)
- [20] K.A. Blodgett, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1007 (1935)
- [21] K.A. Blodgett, *Phys. Rev.*, **51**, 964 (1937)

- [22] M.C. Petty, *Langmuir-Blodgett Films : An Introduction*, Cambridge University Press, Cambridge (1996)
- [23] G.G. Roberts, *Langmuir-Blodgett Films*, Plenum Press, New-York (1990)
- [24] Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*, Academic Press, San Diego (1991)
- [25] A.W. Adamson, *Physical chemistry of Surfaces*, Wiley-Interscience, New-York (1982)
- [26] S. Stållberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Nature*, **156**, 3956, 239-240 (1945)
- [27] S. Stållberg-Stenhagen and E. Stenhagen, *Nature*, **159**, 4050 (1947)
- [28] A.M. Bibo and I.R. Peterson, *Adv. Matter.*, **2**, 617, 309-311 (1990)
- [29] K. Kjaer, J. Als-Nielsen, C.A. Helm, L.A. Laxhuber and H. Möhwald, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2224 (1987)
- [30] P. Dutta, J.B. Peng, B. Lin, J.B. Ketterson, M. Prakash, P. Georgopoulos and S. Ehrlich, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 2228 (1987)
- [31] V.M. Kaganer, G. Brezesinski, H. Möhwald, P.B. Hower and K. Kjaer, *Phys. Rev. E*, **59**, 2, 2141 (1999)
- [32] A.M. Bibo, C.M. Knobler and I.R. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **95**, 5591 (1991)
- [33] G.A. Overbeck and D. Möbius, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7999 (1993)
- [34] Kuzmenko, V.M. Kaganer and L. Leiserowitz, *Langmuir*, **14**, 3882 (1998)
- [35] I.R. Peterson, R.M. Kenn, A. Goudot, P. Fontaine, F. Rondelez, W.G. Bouwman and K. Kjaer, *Phys. Rev. E*, **53**, 1, 667 (1996)
- [36] V.M. Kaganer and E.B. Loginov, *Phys. Rev. Lett.*, **71**, 16, 2599 (1993)
- [37] D.K. Schwartz and C.M. Knobler, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8849 (1993)
- [38] M.K. Durbin, A. Malik, R. Ghaskadvi, M.C. Shih, P. Zschack and P. Dutta, *J. Phys. Chem.*, **98**, 1753 (1994)
- [39] M.C. Shih, T.M. Bohanon, J.M. Mikrut, P. Zschack and P. Dutta, *Phys. Rev. A*, **45**, 5734 (1992)
- [40] M.K. Durbin, A. Malik, A.G. Richter, R. Ghaskadvi, T. Gog and P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, **106**, 19, 8216 (1997)
- [41] S. Ramos and R. Castillo, *J. Chem. Phys.*, **110**, 14, 7021 (1999)
- [42] C. Fradin, *Structure et élasticité des interfaces liquides : une étude par diffusion de rayons x sous incidence rasante*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1999)
- [43] V.M. Kaganer, H. Möhwald and P. Dutta, *Rev. Mod. Phys.*, **71**, 3, 779 (1999)
- [44] D.K. Schwartz, *Surface Science Reports*, **27**, 241-334 (1997)

- [45] J.B. Peng, G.T. Barnes and I.R. Gentle, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **91**, 163 (2001)
- [46] V. Brzezinski and I.R. Peterson, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12545 (1995)
- [47] S.R. Wasserman, T. Yu-Tai and G.M. Whitesides, *Langmuir*, **6**, 1074 (1990)
- [48] L.T. Zhuravlev, *Langmuir*, **3**, 316 (1987)
- [49] J. Sagiv, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 92 (1980)
- [50] D.M. Taylor and G.F. Bayes, *Phys. Rev. E*, **49**, 1439 (1994)
- [51] O.N. Oliveira Jr, D.M. Taylor, T.J. Lewis, S. Salvagno and C.J.M. Stirling, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **85**, 1009 (1989)
- [52] M. Lösche and H. Möhwald, *Rev. Sci. Instrum.*, **55**, 1968 (1984)
- [53] V. Von Tscherner and H.M. Mc Connell, *Biophys. J.*, **36**, 409 (1981)
- [54] L. Pauchard, *Rupture et fusion d'un cristal bidimensionnel*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1997)
- [55] Flament, *Etude de phases ordonnées bidimensionnelles dans des films de Langmuir : structure d'un cristal anisotrope ; paramètre d'ordre et module d'élasticité d'un cristal-liquide*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VII (1994)
- [56] S. Hénon and J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **62**, 936 (1991)
- [57] Hönig and D. Möbius, *J. Phys. Chem.*, **95**, 4590 (1991)
- [58] Lheveder, S. Hénon, R. Mercier, G. Tissot, P. Fournet and J. Meunier, *Rev. Sci. Instrum.*, **69**, 1446 (1998)
- [59] G. Bining, C. Quate and C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 930 (1986)
- [60] J.A. DeRose and R.M. Leblanc, *Surf. Sci. Rep.*, **22**, 73 (1995)
- [61] A. Guinier, *X-ray diffraction in Crystal, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications, New York (1994)
- [62] B.E. Warren, *X-ray diffraction*, Dover publications, New York (1969)
- [63] P. Fontaine, *Polymérisation bidimensionnelle dans les couches de Langmuir : le cas des n-Alkyltrialkoxysilanes*, Thèse de Doctorat de l'Université Lille I (1995)
- [64] D. Jacquemain, S. Grayer Wolf, F. Leveiller, M. Deutsch, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav and L. Leiserowitz, *Angew. Chem. Int. Engl. Ed*, **31**, 30 (1992)
- [65] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press (1992)
- [66] M. Goldmann, P. Nassoy, F. Rondelez, A. Renault, S. Shin and S.A. Rice, *J. Phys. II*, **4**, 773 (1994)
- [67] H.D. Dorfler, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **31**, 1 (1990)
- [68] G.T. Barnes, *J. Colloid Interface Sci.*, **144**, 299 (1991)

- [69] F.C. Goodrich, *Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Congress on Surface Activity*, Vol. I, 33-39, Academic Press, London (1957)
- [70] S. Rivière, S Hénon, J. Meunier, G. Albrecht, M.M. Boissonnade and A. Baszkin, *Phys. Rev. Lett.*, **75**, 2506 (1995)
- [71] D. Andelman, F. Brochard and J.-F. Joanny, *J. Chem. Phys.*, **85**, 3673 (1987)
- [72] S. Rivière, S. Hénon, J. Meunier, D.K. Schwartz, M.-W. Tsao and C.M. Knobler, *J. Chem. Phys.*, **101**, 10045 (1994)
- [73] S.W. Barton, B.N. Thomas, E.B. Flom, S.A. Rice, B. Lin, J.B. Peng, J.B. Ketterson and P. Dutta, *J. Chem. Phys.*, **89**, 2257 (1988)
- [74] R.M. Kenn, C. Böhm, A.M. Bibo, I.R. Petersen, H. Möhwald, J. Als-Nielsen and K. Kjaer, *J. Phys. Chem.*, **95**, 2092 (1991)
- [75] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav and L. Leiserowitz, *Phys. Rep.*, **246**, 251 (1994)
- [76] I.R. Peterson, V. Brzezinski, R.M. Kenn and R. Steitz, *Langmuir*, **8**, 2995 (1992)
- [77] H.M. Mc Connell and V.T. Moy, *J. Phys. Chem.*, **92**, 4520 (1988)
- [78] S. Rivière-Cantin, *Morphologie et propriétés élastiques de phases hexatiques dans des films monomoléculaires d'acides gras*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1995)
- [79] P. Tippmann-Krayer, R.N. Kenn and H. Möhwald, *Thin Solid Films*, **210**, 577 (1992)
- [80] A. Malik, M.K. Durbin, A.G. Richter, K.G. Huang and P. Dutta, *Thin Solid Films*, **284**, 144 (1996)
- [81] D.K. Schwartz, J. Garnaes, R. Viswanathan, S. Chiruvolu and J.A.N. Zasadzinski, *Phys. Rev. E*, **47**, 1, 452 (1993)
- [82] F. Leveiller, C. Böhm, D. Jacquemain, H. Möhwald, L. Leiserowitz, K. Kjaer and J. Als-Nielsen, *Langmuir*, **10**, 819 (1994)
- [83] C. Fradin, J. Daillant, A. Braslau, D. Luzet, M. Alba and M. Goldmann, *Eur. Phys. J. B*, **1**, 57 (1998)
- [84] R. Viswanathan, D.K. Schwartz, J. Garnaes and J.A.N. Zasadzinski, *Langmuir*, **8**, 1603 (1992)
- [85] M. Yazdanian, H. Yu and G. Zograf, *Langmuir*, **6**, 1093 (1990)
- [86] A. Datta, J. Kmetko, C.-J. Yu, A.G. Richter and P. Dutta, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5797 (2000)
- [87] A. Schoper, L. Wolthaus, D. Möbius and T.M. Jovin, *Langmuir*, **9**, 2178 (1993)
- [88] E.P. Hönig, J.H.T. Hengst, D. den Engelsten, *J. Colloid Interface Sci.*, **45**, 92 (1973)
- [89] J.B. Peng, *Langmuir*, **6**, 1725 (1990)

- [90] J.B. Peng, J.B. Ketterson and P. Dutta, *Langmuir*, **4**, 1198 (1988)
- [91] C. Gourier, *Fluctuations et structure de films d'amphiphiles*, Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI (1996)
- [92] J. Daillant and M. Alba, *Reports on Progress in Physics*, **61**, 10, 1725 (2000)
- [93] M.K. Durbin, A.G. Richter, C.-J. Yu, J. Kmetko, J.M. Bai and P. Dutta, *Phys. Rev. E*, **58**, 6, 7686 (1998)
- [94] M. Goldmann, P. Nassoy and F. Rondelez, *Physica A*, **200**, 688 (1993)
- [95] B. Mann and H. Kuhn, *J. Appl. Phys.*, **42**, 4398 (1971)
- [96] P. Dynarowicz-• • tka, A. Dhanabalan and O.N. Oliveira Jr., *Adv. in Coll. and Inter. Sci.*, **91**, 221 (2001)

