



**HAL**  
open science

# Effets de taille sur des membranes fluides d'étendue finie

Sawsan Mohamad

► **To cite this version:**

Sawsan Mohamad. Effets de taille sur des membranes fluides d'étendue finie. Autre. Université du Maine, 2011. Français. NNT : 2011LEMA1013 . tel-00658790

**HAL Id: tel-00658790**

**<https://theses.hal.science/tel-00658790>**

Submitted on 11 Jan 2012

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

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

# THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DU MAINE

Spécialité : *Chimie et Physicochimie des polymères*

Présentée et soutenue par

**Sawsan MOHAMAD**

Le 13 Décembre 2011

Sujet :

### ***Effets de taille sur des membranes fluides d'étendue finie***

#### JURY

**M. Christian FRETIGNY**

Directeur de recherche CNRS, Université Pierre et Marie Curie, UPMC

*Président*

**M. Günter REITER**

Professeur de l'Université Freiburg, Institut Für Physik

*Rapporteur*

**M. Patrick GUENOUN**

Ingénieur-Chercheur CNRS, CEA – Saclay, LIONS

*Rapporteur*

**M. Refahi ABOU KHACHFE**

Docteur, Université AUL, Liban

*Invité*

**M. Olivier NOEL**

Maître de conférences, Université du Maine, LPEC

*Encadrant*

**M. Dominique AUSSERRE**

Directeur de recherche CNRS, Université du Maine, LPEC

*Directeur de Thèse*

---

**Ecole doctorale :** *Molécules, Matières et Matériaux en Pays de Loire (3MPL)*  
**Unité de recherche :** *Laboratoire de Physique de l'état condensé (CNRS, UMR 6087)*  
**Directeur de Thèse :** *Dominique AUSSERRE*

*A mon père*

*Mes remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'accomplissement de mes travaux de thèse ;*

*Merci aux membres de jury pour s'être déplacés pour participer à la présentation de ces travaux de thèse ;*

*Un grand merci aux professeurs Günter REITER et Patrick GUENOUN pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit malgré leurs emplois du temps chargés ;*

*Mes sincères remerciements à Christian FRETIGNY, qui a présidé ce jury ;*

*Je remercie sincèrement mon Directeur de thèse, Dominique AUSSERRE, pour la liberté d'action qu'il m'a donné à chaque étape de cette aventure. J'espère avoir été à la hauteur de la confiance qu'il m'a accordée, et que j'ai pu répondre à ses attentes. J'ai beaucoup appris à ses côtés et je suis très honorée de l'avoir eu pour directeur de thèse ;*

*Sans oublier mon encadrant Olivier NOËL, qui a contribué pour beaucoup à la réalisation et au bon fonctionnement de nos manips ;*

*Je remercie Guillaume BROTONS pour les discussions, explications et conseils intéressants qu'il m'a prodigués ;*

*Un grand merci à Refahi ABOU KHACHFE qui s'est déplacé du Liban pour ma soutenance ;*

*Je remercie Jean-Marc GRENECHE, directeur du laboratoire de physique de l'état condensé LPEC, qui m'avait accueilli au sein de son unité où les travaux ont été effectués ;*

*Je faisais partie intégrante de l'équipe Paysages moléculaire, horizons biophotoniques au sein de laquelle j'ai bénéficié de conseils, aides et pour cela :*

*Merci à Yasmina FEDALA, pour sa patience, son aide et sa présence.*

*Merci à Jean-Luc BURAUD pour sa bonne humeur et sa jovialité à toute épreuve ;*

*Ces trois années ont été pour moi l'occasion de rencontrer des personnes qui ont vécu avec moi mes joies et mes peines et qui ont joué un rôle important pour l'aboutissement de cette thèse ;*

*Je suis à cœur avec tous les thésards et je leur souhaite une bonne continuation ;*

*Claudine, je te remercie pour avoir été là ;*

*Ludo, on s'est côtoyé tout au long de ces trois dernières années, on a partagé les mêmes lieux de travail et le même directeur. La voie maintenant est libre montre leur de quoi tu es capable ;*

*Merci à tous les doctorants, Maîtres de conférences, chercheurs .... du département de physique (Roudayna, Nader, Mohamad, Doreid, Ali, Zeinab....) ;*

*Merci aux secrétaires (Julie, Jeannette) qui ont contribué à aplatir certaines difficultés et une pensée particulière à Saïda qui était une amie pour moi ;*

*Sans le soutien, l'encouragement et l'amour de ma famille (papa, mama, ma sœur, mes frères.....) je n'aurai pas pu être aussi loin dans mes études. Un grand merci ;*

*Enfin, mon mari, tu as supporté mon humeur, mes états d'âmes, tu m'as remonté la morale, et te dis juste merci.*

# Résumé

La technique de microscopie SEEC (Surface Enhanced Ellipsometric Contrast) permet l'observation directe de couches moléculaires. Notre objectif global est d'exploiter cette possibilité pour étudier la structure d'équilibre de domaines amphiphiles d'épaisseur nanométrique et d'étendue finie (quelques microns) déposés sur une surface solide. Ces domaines subissent une pression de Laplace importante, qui dépend de leur rayon  $R$  comme  $1/R$ . Cette pression agit sur ces systèmes 2D comme une contrainte externe qu'on peut moduler en faisant varier la taille des domaines. La mesure de leur épaisseur en fonction de leur taille est donc une façon d'explorer les isothermes de ces systèmes, ce qui est le pendant pour des systèmes supportés des études effectuées au moyen d'une cuve de Langmuir sur les monocouches à la surface de l'eau. Idéalement, ces domaines se réduisent à une simple mono- ou bicouche. En pratique, ils adoptent souvent la forme de ziggourats constitués de plusieurs étages (gouttes terrassées). Le travail présenté dans cette thèse est une première étape dans la démarche évoquée ci-dessus. Il a permis de mettre en évidence pour la première fois les effets de la tension de Laplace sur la structure de domaines bicouches. L'étude est réalisée à l'aide de molécules amphiphiles de natures très différentes : 1) des copolymères à blocs symétriques, 2) des phospholipides. Elle exige la maîtrise du dépôt, de l'environnement et de l'évolution de nano-gouttes smectiques sur une surface, et le développement d'outils d'analyse adaptés. Elle implique principalement deux techniques : la Microscopie à Force Atomique (AFM) et la microscopie optique en contraste SEEC.

## **A) Copolymères di-blocs symétriques PS-b-PBMA. (Masses 63K et 82K)**

Nous avons tenté d'obtenir des bicouches de faible étendue par étalement de nano-gouttes pulvérisées sur la surface solide à partir d'une émulsion de copolymère dans un mauvais solvant, le solide étant préparé de différentes manières, et l'échantillon recuit sous argon ou sous vide puis gelé par une trempe. Nous n'avons jamais obtenu la situation idéale espérée d'une seule bicouche fluide d'étendue finie sur la surface, du moins d'étendue suffisamment grande, mais seulement des édifices constitués de plusieurs étages concentriques (entre 2 et 4), chaque étage étant constitué d'une bicouche. Ces édifices sont facettés, c'est-à-dire qu'ils se présentent comme des cônes tronqués dont les flancs sont stratifiés par les bicouches successives. C'est donc l'épaisseur moyenne de ces étages que nous avons mesurée en

fonction du rayon moyen  $R_M$  des couches de l'édifice. Notre principal résultat est la mise en évidence d'une variation très significative de l'épaisseur moyenne  $E_M$  avec ce rayon. Pour des rayons supérieurs au micron, cette variation semble une fonction linéaire de  $1/R_M$ , ce qui est conforme à notre attente, et son amplitude atteint 30 à 40 %. Ce résultat montre clairement l'effet de la pression de Laplace à 2D sur les épaisseurs lamellaires. Pour des rayons plus petits, le sens de variation s'inverse, ce que nous interprétons de la façon suivante : La boucle de dislocation qui délimite une bicouche affecte l'épaisseur de la bicouche à proximité sur une distance dite de relaxation de l'ordre du demi-micron. La chute de l'épaisseur lamellaire pour les très petits domaines est donc due au recouvrement des profils de relaxation diamétralement opposés. Dans le premier régime, celui qui nous intéresse, nos résultats montrent aussi comment la courbe  $E_M = f(1/R_M)$  est affectée par la température de recuit, la pression du recuit, et la masse du copolymère.

## **B) Phospholipides Egg PC**

Dans des conditions ordinaires de température et d'humidité, l'étalement d'une nanogoutte de phospholipides sur une surface hydrophile présente les étapes suivantes : Stratification de la goutte ; Etalement étage par étage, les étages supérieurs se vident dans les étages inférieurs jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'une tri-couche ; puis Décrochement et rétraction d'une bicouche de cet édifice, une monocouche restant fixée sur la surface; puis reformation des étages supérieurs à partir de cette bicouche. Il s'agit donc d'un comportement autophobe conduisant à une situation proche du mouillage dit pseudo-partiel. Grâce à la technique SEEC, ce démouillage strate par strate est mis en évidence pour la première fois et nous avons observé finement la cinétique de ce phénomène. Mais notre résultat essentiel est obtenu pendant l'étape de rétraction de la bicouche. Ces phospholipides sont connus pour présenter en certaines circonstances des domaines solides, appelés Rafts, au sein de la membrane fluide. Pendant cette étape de rétraction, ces rafts sont observés directement au microscope. Au sein d'une bicouche, ils présentent des caractéristiques assez homogènes, notamment leurs dimensions, mais ils diffèrent fortement d'une bicouche à l'autre. Nous avons pu établir une corrélation directe entre la taille caractéristique  $d$  de ces rafts et le rayon  $R$  des bicouches, Là encore,  $d$  croît comme  $1/R$ . Dans ces expériences, le rayon des bicouches ne varie que d'un facteur 3 environ, ce qui est insuffisant pour garantir la relation linéaire entre les deux quantités, mais, l'effet de la pression de Laplace sur la structure des rafts est clairement démontré.

### C) Conclusion

Ces expériences démontrent que la thermodynamique des domaines fluides bidimensionnels d'étendue microscopique est fortement influencée par leur taille, c'est-à-dire par la pression de Laplace à 2D. Ainsi que nous l'avons entrepris avec les copolymères, cette pression peut être utilisée comme une contrainte externe ajustable pour l'étude des propriétés thermodynamiques de ces systèmes. D'un point de vue pratique, elle doit être prise en compte dans la conception des techniques de fabrication des spots de biopuces, notamment quand ces spots sont des membranes supportées, comme c'est le cas dans la plupart des puces à protéines.

***Mots clés :** Mouillage, surfaces fluides, pression bidimensionnelle, membranes supportées, dislocations, amphiphiles, copolymères, phospholipides, zigourats, SEEC, AFM.*

# Sommaire Général

	<i>Pages</i>
<b>Résumé</b>	<b>i-ii</b>
<b>Introduction</b>	<b>1-4</b>
<b>Chapitre I</b> <i>Techniques expérimentales</i>	<b>5-20</b>
<b>Chapitre II</b> <i>Eléments Théoriques</i>	<b>21-36</b>
<b>Chapitre III</b> <i>Nano-gouttes de copolymères</i>	<b>37-136</b>
<b>Chapitre IV</b> <i>Nano-gouttes de Phospholipides</i>	<b>137-227</b>
<b>Conclusion</b>	<b>227-230</b>
<b>Nomenclature</b>	<b>231-234</b>
<b>Liste des Figures</b>	<b>235-242</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>243-244</b>
<b>Erratum</b>	<b>245</b>

# Introduction

Les développements de la thermodynamique des surfaces liquides se sont principalement appuyés sur les études expérimentales effectuées par la technique de la cuve de Langmuir sur des couches moléculaires flottant à la surface de l'eau. Cette technique permet à la fois d'imposer la surface de la monocouche et d'en mesurer la pression, ce qui permet de tracer les isothermes caractéristiques de son comportement. Couplées à des techniques d'imagerie optique très sensibles comme la microscopie de fluorescence ou la microscopie à angle de Brewster, elle permet même d'aborder des problématiques aussi complexes que la cinétique de croissance des domaines au cours d'une transition de phase entre deux états de densités différentes au sein de la monocouche. Pourtant, ces études sont en quelque sorte polluées par les limites de la bidimensionnalité des monocouches de Langmuir. En effet, leur statique et leur dynamique sont souvent fortement influencées par la présence de leur support liquide (l'eau). Dans le mouvement des molécules par exemple, la viscosité de l'eau est souvent la source de dissipation dominante, au point de masquer les effets dissipatifs propres à la monocouche. Dans les études statiques, la monocouche à la surface de l'eau résulte souvent d'un équilibre avec des molécules solubilisées dans la phase 3D. D'un point de vue topologique enfin, l'eau peut servir de chemin pour contourner les obstacles infranchissables du système bidimensionnel.

C'est pourquoi les mêmes couches (supposées non volatiles) supportées par un substrat solide pourraient constituer un système bidimensionnel plus pur : pas d'équilibre avec une phase 3D, pas de transport par des voies détournées, dissipation réduite à un coefficient de frottement solide. Par contre, il ne semble pas très simple de construire à la surface d'un solide des barrières analogues à la barrière de teflon d'une couche de Langmuir, et donc pas très simple de contrôler l'aire d'une monocouche.

L'idée principale de cette thèse est qu'à défaut de contrôler continûment l'aire d'une monocouche à nombre de molécules fixé par une barrière et de mesurer la pression correspondante comme on le fait dans une cuve de Langmuir, on peut contrôler la pression externe appliquée à une monocouche supportée par un solide en contrôlant sa taille. En effet, les deux seules pressions subies par cette monocouche sont la pression de disjonction due à l'interaction entre les interfaces air/couche et couche/solide et la pression de Laplace, qui est proportionnelle à la courbure du bord. La première permet le réglage de la gamme de pressions accessibles et la seconde l'exploration fine de cette gamme. Ainsi, dans une philosophie d'échantillons parallèles proche de celle des biopuces, en considérant simultanément des monocouches d'étendue finie de différents diamètres, on considère en

parallèle un panel discret de monocouches à des pressions différentes. Le nombre de molécules dans chacun de ces domaines est également variable. Dans de telles expériences, la surface de la monocouche n'est plus forcée mais auto-ajustée, et la pression n'est pas directement contrôlée mais plutôt balayée. Les vrais paramètres de contrôle sont la nature de la surface, la quantité de molécules déposée dans chaque domaine, la température, et la pression de la vapeur en contact avec le système.

Cette thèse est donc le premier pas dans cette direction. Elle est exploratoire et, à ce titre, elle ne peut pas aller jusqu'à des études thermodynamiques très complètes. Elle implique notamment de nombreux essais destinés à mettre au point des protocoles de préparation d'échantillons exploitables pour de telles études. Nous verrons par exemple que la création d'une mono- ou bicouche moléculaire d'étendue finie à l'équilibre sur une surface solide n'est pas une chose évidente, et qu'il faut parfois même se contenter de situations approchées comme des nanogouttes constituées de plusieurs étages au lieu d'une simple monocouche. Cependant, le travail va suffisamment loin pour mettre en évidence deux effets physiques démontrant l'influence de la pression de Laplace sur l'état thermodynamique des microdomaines, et constitue ainsi une preuve de faisabilité de la démarche.

Bien qu'exploitant beaucoup la Microscopie à Force Atomique, qui est une technique très éprouvée, ce travail s'appuie aussi sur une technique très performante bien qu'encore peu répandue. Il s'agit de la technique de contraste SEEC (Surface Enhanced Ellipsometric Contrast) en microscopie optique. Cette technique permet essentiellement de produire des images topographiques d'échantillons d'épaisseurs moléculaires, et en particulier de films liquides comme le sont les monocouches évoquées précédemment. Ces images sont donc tout à fait comparables à des images AFM. La résolution latérale reste cependant celle de l'optique mais l'acquisition est beaucoup plus rapide et l'observation est non destructive. L'un des deux systèmes étudiés dans cette thèse, le mélange Egg PC de phospholipides, est donc observé ici en couches d'épaisseurs moléculaires quasiment pour la première fois. La découverte de ces films tels qu'ils se présentent spontanément sous le microscope est très différente des études précédentes, que l'usage de techniques plus lourdes a conduit les expérimentateurs à préméditer. On voit ici ce qui se présente, on voyait précédemment ce qu'on avait spécialement préparé. Ces observations faciles s'accompagnent naturellement de nombreuses surprises. Il a donc fallu trier parmi les dizaines de mécanismes et phénomènes ainsi observés, connus ou non, intéressants ou non - comment le savoir rapidement ? - ceux que nous choisissons de retenir et d'approfondir. Nous sommes donc restés fidèles à la ligne que nous

nous étions fixée, à savoir la mise en évidence et si possible l'étude d'effets thermodynamiques pilotés par la taille des domaines, mais nous devons confesser que délaisser pour cela d'autres questions apparues au fil de nos études a souvent généré une grande frustration. En marge de notre ligne de conduite obsessionnelle, nous verrons donc apparaître puis disparaître au fil des pages d'autres questions dont plusieurs fois l'importance aurait pu justifier de changer le cap de la thèse, ou d'en démarrer une autre en parallèle. C'est le cas des formes de gouttes si changeantes avec les copolymères, des cheveux de Pelé si étranges avec les phospholipides, de l'observation des rafts si chers aux biophysiciens, et devenus soudainement si faciles d'accès, ou de l'étonnante coexistence de deux états, ligne solide et ligne liquide, pour les lignes de défauts qui bordent les bicouches de phospholipides.

Au-delà de nos intentions fondamentales, ce travail est aussi justifié par des préoccupations appliquées très actuelles. Aujourd'hui, les développements intensifs de l'intégration dans les industries à grands volumes (microélectronique, informatique, biocapteurs) concernent des constructions élaborées sur des surfaces solides, et certains de ces développements nécessitent la maîtrise de systèmes liquides de très petites dimensions (lab' on chips, microfluidique) ou la maîtrise de systèmes amphiphiles sur des surfaces (plots de puces à protéines). De ce point de vue, la variété des situations que nous avons rencontrées (couches ancrées, couches libres, plots plats, gouttes stratifiées, gouttes rondes) et la mise au point de protocoles permettant de les reproduire est donc une petite contribution à cette maîtrise, mais ce travail illustre surtout que la technique SEEC peut rendre de grands services dans cette direction. Rapide, directe, non destructive, compatible avec le temps réel et les outils de contrôle de l'environnement, elle peut être utilisée pour balayer efficacement un grand nombre de situations.

Le manuscrit est organisé de la façon suivante ; Le premier chapitre introduit les techniques expérimentales utilisées, le second présente les éléments théoriques nécessaires à l'interprétation des résultats, le troisième présente les résultats obtenus sur les nano-gouttes de copolymères, le quatrième présente nos études sur les gouttes de phospholipides, et le dernier conclut.

Chapitre I :

Techniques  
expérimentales

# Chapitre I : Techniques expérimentales

<b>I. Introduction .....</b>	<b>6</b>
<b>II. Microscopie à force atomique (AFM) .....</b>	<b>6</b>
<b>III. Technique SEEC.....</b>	<b>8</b>
<b>III.1. Description générale de la technique SEEC.....</b>	<b>8</b>
<b>III.1.1. Couche mince antireflet classique .....</b>	<b>8</b>
<i>III.1.1.1. Calculs théoriques.....</i>	<i>9</i>
<i>III.1.1.2. Conclusions.....</i>	<i>12</i>
<b>III.2. Principe de la technique SEEC.....</b>	<b>12</b>
<b>III.2.1. Calcul théorique .....</b>	<b>12</b>
<b>III.2.2. Conclusions .....</b>	<b>17</b>
<b>IV. Conclusions générales .....</b>	<b>19</b>
<b>V. Références bibliographiques .....</b>	<b>20</b>

## I. Introduction

De nombreuses techniques existent pour détecter et caractériser des nano-objets ou des films moléculaires avec une très bonne résolution. Parmi celles-ci, la microscopie à force atomique (AFM) permet d'obtenir des images d'objets nanométriques [1] avec une très bonne résolution spatiale. Cependant, toutes ces techniques ne permettent pas une observation in-situ de ces objets à ces échelles. Il aura donc fallu attendre le développement récent de la technique SEEC (ou Surface Enhanced Ellipsometric Contrast) [2, 3] qui permet une observation directe d'objets de dimensions nanométriques avec une très bonne résolution verticale, à l'aide d'un simple microscope optique. Dans un premier temps, nous décrirons le principe de fonctionnement du microscope à force atomique, puis celui de la technique SEEC.

## II. Imagerie par Microscopie à force atomique (AFM)

La microscopie à force atomique (AFM) [4, 5] est avant tout un outil de caractérisation topographique des surfaces. Elle permet de réaliser des images de surfaces sur la quasi-totalité des matériaux et avec des champs de vision de quelques nanomètres à plusieurs centaines de micromètres. Son principe consiste à mesurer des interactions intermoléculaires entre une nano-sonde constituée d'une pointe en nitrure de silicium ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) ou en silicium (Si) placée au bout d'un cantilever (ou poutre encastree) et une surface. Le rayon de la pointe est compris entre quelques nm et quelques dizaines de nm. La taille de cette pointe est le facteur limitant pour la résolution latérale du microscope.

Dans le mode imagerie intermittent (ou mode Tapping TM), la pointe oscille à une fréquence proche de sa fréquence de résonance. Lors du balayage de la surface, la distance entre la pointe et la surface est ajustée à l'aide d'un système d'asservissement, de manière telle que l'amplitude moyenne RMS des oscillations de la pointe soit fixée à un point de fonctionnement (valeur du set point). Ce point de fonctionnement est choisi de telle manière à ce que l'amplitude RMS de la sonde en interaction avec la surface soit inférieure à l'amplitude libre RMS de la sonde. La résolution verticale de l'image est en pratique et dans le meilleur des cas de l'ordre du nm pour l'AFM que nous avons utilisé (Dimension 3100 – Veeco). Celle-ci peut être plus faible et est limitée par le bruit de l'environnement de l'AFM (vibration mécaniques et sonores, bruit électronique, bruit thermique...). Le balayage et

l'ajustement vertical de la sonde par rapport à la surface sont réalisés à l'aide d'un système de céramiques piézoélectriques.

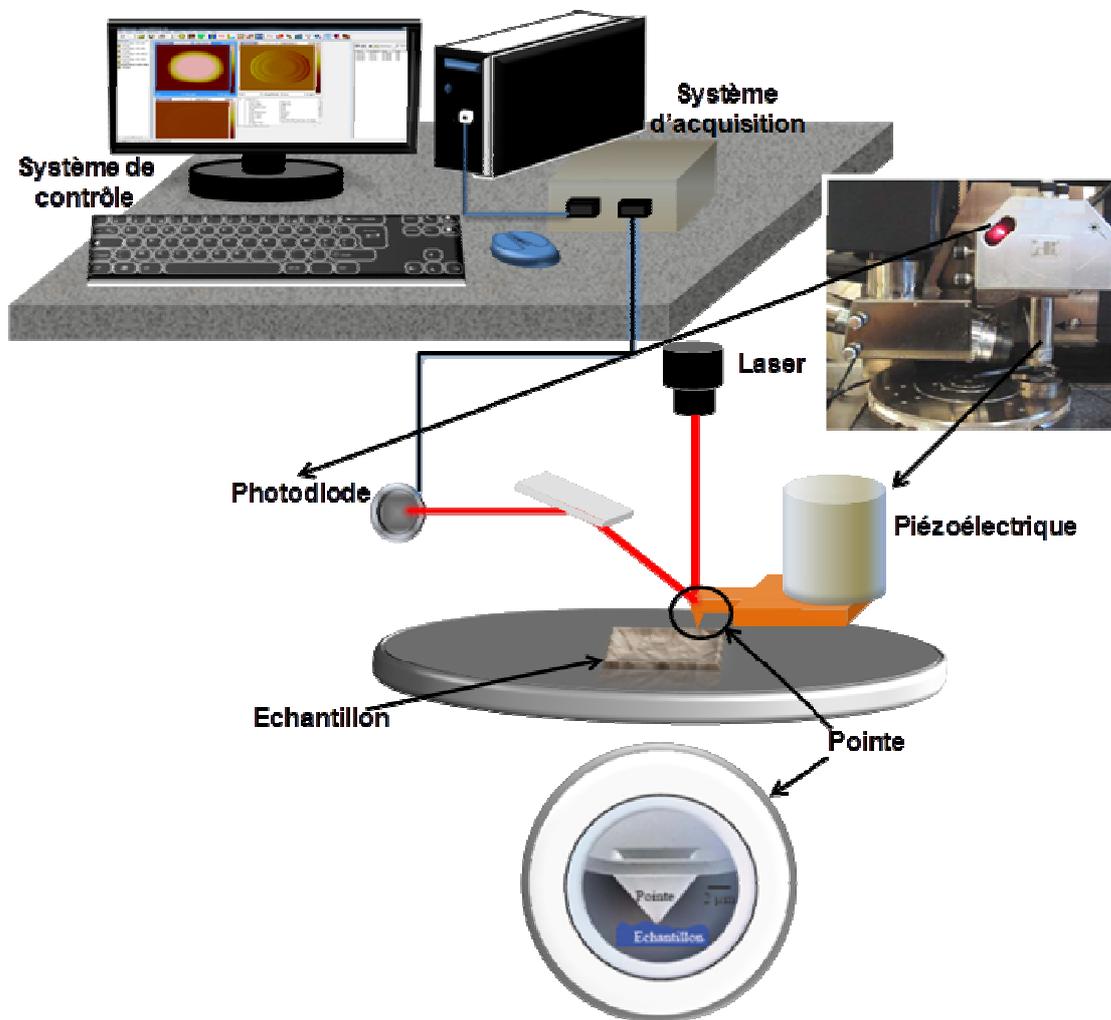


Figure I. 1 : Principe de la microscopie à force atomique et les différentes parties de l'appareillage

La détection des interactions entre la pointe et la surface de l'échantillon ou de l'amplitude RMS des oscillations de la pointe en mode Tapping TM est réalisée à l'aide d'un système optique composé d'un laser qui est réfléchi par le cantilever de la sonde sur un quadrant de photodiodes. La différence entre le signal mesuré par les photodiodes et le point de fonctionnement constitue l'image topographique. Par conséquent, l'AFM permet de réaliser une image en amplitude erreur. Cette image est la dérivée de l'image topographique. Elle peut être utile pour visualiser des changements de pentes topographiques abruptes avec un très bon contraste.

La Figure I. 1 représente les différents éléments du microscope à force atomique.

### III. Technique SEEC

#### III.1. Description générale de la technique SEEC

La technique SEEC [2, 3] (Surface Enhanced Ellipsometry Contrast) est un nouveau procédé de microscopie optique « plein champ » qui permet la visualisation d'objets de taille nanométrique avec une résolution verticale bien meilleur que le nanomètre. Cette technique fonctionne simplement à l'aide d'un microscope optique à réflexion et repose sur une amplification de contrastes obtenue en utilisant des supports porte-objets particuliers. Elle permet l'observation de structures de taille nanométrique telles que des films organiques d'épaisseur moléculaire déposés sur une surface solide.

L'amplification de contraste repose sur la présence d'une surface (couche mince déposée sur un substrat) totalement non réfléchissante pour une observation entre polariseurs croisés. On parle pour cette raison de technique d'extinction. Cette condition de non réflexion est atteinte en plaçant tout d'abord deux polariseurs croisés pour les rayons incident et réfléchi et en choisissant des valeurs spécifiques pour l'épaisseur et l'indice de réfraction de la couche mince considérée. Typiquement, cette condition est atteinte pour une couche de silice d'épaisseur  $e = 106 \text{ nm}$  et d'indice  $n = 1,46$  déposée sur un substrat de silicium.

Dans ce cas, les conditions d'extinction de la lumière sont si critiques que tout objet posé sur la surface va rétablir un rayonnement réfléchi et donc apparaître brillant sur le fond noir du substrat. Cela permet donc de détecter d'une façon optique des particules de quelques nanomètres de diamètre ou encore des films moléculaires de dimension subnanométrique.

##### III.1.1. Couche mince antireflet classique

Nous avons vu que la technique SEEC repose sur l'utilisation de surfaces solides particulières pour réaliser l'extinction (couche mince déposée sur un substrat de silicium). Nous allons dans cette partie déterminer les conditions d'extinction d'une couche mince classique.

**III.1.1.1. Calculs théoriques**

Considérons le cas simple d'une couche mince d'indice optique  $n_1$  et d'épaisseur  $d$  déposée sur un substrat de taille semi-infinie d'indice  $n_2$ . L'indice du milieu incident est  $n_0$ . On étudie la réflexion sur cette surface d'un rayonnement monochromatique (de longueur d'onde  $\lambda$ ), non polarisé et arrivant sous un angle d'incidence  $\theta_0$

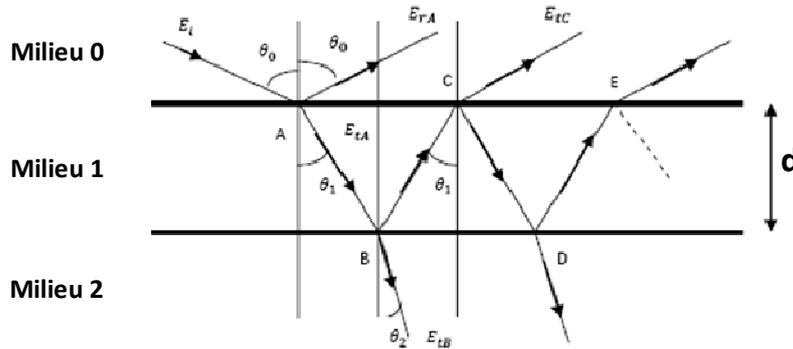


Figure I. 2 : Couche mince classique

On note l'amplitude  $E_i$  du rayonnement incident arrivant au point A. L'interface  $0/1$  est caractérisée par ses coefficients de Fresnel en réflexion  $r_{01}, r_{10}$ , et en transmission  $t_{01}, t_{10}$ . On définit de même les coefficients de réflexion et de transmission pour l'interface  $1/2$  :  $r_{12}, r_{21}, t_{12}$  et  $t_{21}$ .

Au point d'incidence A sur la première interface, le rayon incident est divisé en un rayon réfléchi et un rayon réfracté. Le rayon réfléchi a pour amplitude :  $E_{rA} = r_{01}E_i$  et le rayon réfracté :  $E_{tA} = t_{01}E_i$

Le rayon réfracté arrive ensuite sur l'interface 1/2 avec une incidence  $\theta_1$  (vérifiant la loi de Snell-Descartes) :  $n_0 \sin \theta_0 = n_1 \sin \theta_1$  et un déphasage :  $\beta = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \theta_1$ .

L'amplitude de l'onde qui arrive au point B est donc :  $E_{tB} = t_{01}E_i e^{-i\beta}$

Cette onde est de nouveau divisée en deux : une onde réfléchie  $E_{rB} = r_{12}t_{01}E_i e^{-i\beta}$  et une réfractée  $E_{tB} = t_{12}t_{01}E_i e^{-i\beta}$  qui se propage par la suite dans le milieu 2.

L'onde qui arrive au point C vaut :  $E_{iC} = r_{12}t_{01}E_i e^{-2i\beta}$  puisqu'elle a encore traversé le milieu 1. Il vient alors que le rayonnement transmis au point C est :  $E_{tC} = t_{10}r_{12}t_{01}E_i e^{-2i\beta}$

De même, au point  $E$ , l'amplitude de l'onde qui est transmise dans le milieu 0 est :  $E_{tE} = t_{10}r_{12}^2r_{10}t_{01}E_i e^{-4i\beta}$

Ainsi, le rayonnement total réfléchi par la surface vaut :  $E_{r,tot} = E_{rA} + E_{tC} + E_{tE} + \dots$

$$E_{r,tot} = r_{01}E_i + t_{10}r_{12}t_{01}E_i e^{-2i\beta} + t_{10}r_{12}^2r_{10}t_{01}E_i e^{-4i\beta} + t_{10}r_{12}^3r_{10}^2t_{01}E_i e^{-6i\beta} + \dots$$

D'où :

$$\frac{E_{r,tot}}{E_i} = r_{01} + t_{10}r_{12}t_{01}e^{-2i\beta} [1 + r_{12}r_{10}e^{-2i\beta} + (r_{12}r_{10}e^{-2i\beta})^2 + \dots]$$

$$\frac{E_{r,tot}}{E_i} = r_{01} + t_{10}r_{12}t_{01}e^{-2i\beta} \times \sum_{n=0}^{+\infty} (r_{12}r_{10}e^{-2i\beta})^n \quad \text{Eq. (I. 1)}$$

La série géométrique de terme général  $Q = r_{12}r_{10}e^{-2i\beta}$  est convergente puisque  $|r_{12}r_{10}e^{-2i\beta}| = |r_{12}| \times |r_{10}| < 1$ . Elle vaut :

$$\sum_{n=0}^{+\infty} (r_{12}r_{10}e^{-2i\beta})^n = \frac{1}{1 - r_{12}r_{10}e^{-2i\beta}}$$

On trouve donc :

$$\frac{E_{r,tot}}{E_i} = r_{01} + \frac{t_{10}r_{12}t_{01}e^{-2i\beta}}{1 - r_{12}r_{10}e^{-2i\beta}} \quad \text{Eq. (I. 2)}$$

Soit encore en remarquant que :  $t_{01}t_{10} = 1 - r_{01}^2$  et  $r_{01} = -r_{10}$

$$\frac{E_{r,tot}}{E_i} = \frac{r_{01} + r_{01}^2r_{12}e^{-2i\beta} + (1 - r_{01}^2)r_{12}e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}r_{01}e^{-2i\beta}} \quad \text{Eq. (I. 3)}$$

Le coefficient de réflexion global de la surface vaut donc :

$$\boxed{r_g = \frac{E_{r,tot}}{E_i} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{-2i\beta}}{1 + r_{12}r_{01}e^{-2i\beta}}} \quad \text{Eq. (I. 4)}$$

Pour obtenir une surface non réfléchissante, on doit donc vérifier la relation :

$$r_{01} + r_{12}e^{-2i\beta} = 0$$

Il existe alors deux catégories de solutions :

$$1) \begin{cases} e^{-2i\beta} = 1 \\ r_{01} = -r_{12} \end{cases} \quad \text{Ou} \quad 2) \begin{cases} e^{-2i\beta} = -1 \\ r_{01} = r_{12} \end{cases}$$

1) La première solution conduit à la condition :  $2\beta = m2\pi$  (où  $m$  est un entier) soit encore :

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \theta_1 = m\pi \text{ et donc à une épaisseur : } d = m \frac{\lambda}{2n_1 \cos \theta_1}$$

La deuxième équation est  $r_{01} = -r_{12}$  ce qui signifie bien entendu :

$$r_{01,p} = -r_{12,p} \text{ et } r_{01,s} = -r_{12,s}.$$

Ces deux équations conduisent aux conditions :

$$\begin{cases} n_0 \cos \theta_2 = n_2 \cos \theta_1 \\ n_0 \cos \theta_0 = n_2 \cos \theta_2 \end{cases} \quad \text{Eq. (I. 5)}$$

Soit par conséquent à la condition générale :

$$n_0^2 \cos \theta_0 = n_2^2 \cos \theta_1 \quad \text{Eq. (I. 6)}$$

Il est donc possible de parvenir à l'extinction uniquement en incidence normale ( $\theta_0 = \theta_1 = \theta_2 = 0$ ) avec la condition suivante sur les indices de réfraction :

$$n_0 = n_2 \quad \text{Eq. (I. 7)}$$

Cette première solution impose donc des milieux extrêmes identiques. Ceci ne sera en général pas notre cas, le milieu 0 correspondant à l'air.

2) La seconde solution donne  $2\beta = (2m + 1)\pi$  où ( $m$  est un entier) soit :

$$\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \theta_1 = m\pi + \frac{\pi}{2}$$

La condition sur l'épaisseur de la couche mince devient donc :

$$d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2n_1 \cos \theta_1} \quad \text{Eq. (I. 8)}$$

Les coefficients de réflexion doivent ensuite vérifier la relation :  $r_{01} = r_{12}$  qui veut dire :

$$r_{01,p} = r_{12,p} \text{ et } r_{01,s} = r_{12,s}$$

On arrive alors aux conditions :

$$\begin{cases} n_1^2 \cos \theta_0 \cos \theta_2 = n_0 n_2 \cos^2 \theta_1 \\ n_1^2 \cos^2 \theta_1 = n_0 n_2 \cos \theta_0 \cos \theta_2 \end{cases} \quad \text{Eq. (I. 9)}$$

Nous voyons encore que l'extinction n'est possible qu'en incidence normale. Nous trouvons alors la condition sur l'incidence de réfraction du milieu 1 :

$$n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \quad \text{Eq. (I. 10)}$$

### III.1.1.2. Conclusions

Nous venons donc de mettre en évidence le fait que les conditions d'extinction (ou de non réflexion) pour une couche mince classique peuvent être atteintes uniquement en incidence normale.

Dans ce cas, les conditions de non réflexion pour une couche mince s'écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} n_1 = \sqrt{n_0 n_2} \\ d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2n_1} \end{array} \right. \quad \text{Eq. (I. 11)}$$

En prenant  $m=0$ , on obtient en particulier :  $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$  et  $d = \frac{\lambda}{4n_1}$

Il est important d'insister sur le fait qu'il est impossible de faire de l'imagerie optique à partir d'une couche mince seule puisque l'extinction ne peut avoir lieu qu'en incidence normale. Ainsi, pour que ces conditions de non réflexion persistent pour des incidences non nulles, nous allons voir qu'il est nécessaire d'effectuer l'observation entre polariseurs croisés. C'est le principe qui est utilisé par la technique SEEC.

## III.2. Principe de la technique SEEC

Comme déjà décrit, la technique SEEC est une technique de microscopie optique en réflexion basée sur l'utilisation de surfaces (couches minces) totalement non réfléchissantes pour une observation entre polariseurs croisés. Cette technique induit une forte amplification du contraste lors de l'observation de tout objet de taille nanométrique déposé sur cette surface.

### III.2.1. Calcul théorique

On note  $E$  l'amplitude du rayonnement (considéré comme monochromatique et incohérent) du système d'illumination du microscope. Nous prenons en compte dans un premier temps, une seule incidence  $\theta_0$  qui génère la surface d'un cône de lumière. Chaque azimuth  $\varphi$  (défini à partir de l'axe  $x$ ) décrit un plan d'incidence particulier.

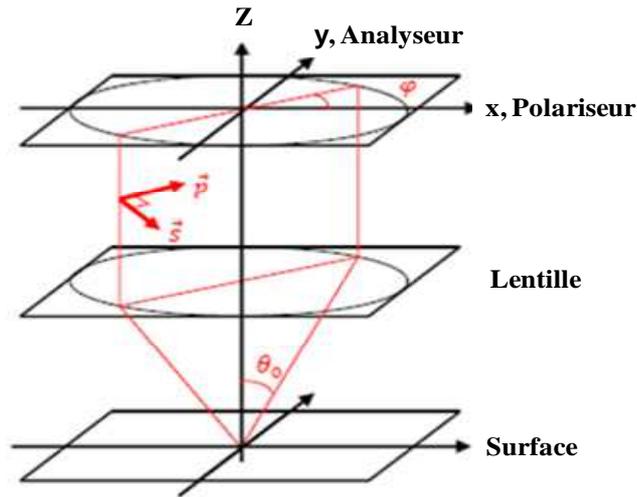


Figure I. 3 : Principe de fonctionnement de la technique SEEC [2]

Soit le système  $(x,y,z)$  de coordonnées fixe lié au laboratoire. Le polariseur est orienté suivant l'axe  $x$  et l'analyseur suivant  $y$ . On note de façon générale  $\Phi$  l'angle entre le polariseur et l'analyseur ( $\Phi = \frac{\pi}{2}$  dans notre cas).

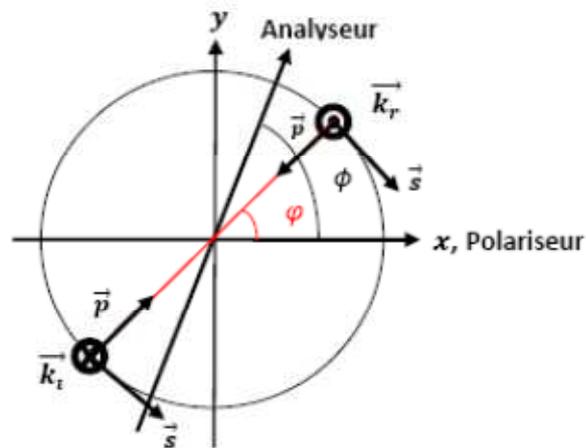


Figure I. 4 : Vue du dessus

Le rayonnement incident du microscope (après passage dans le polariseur) est polarisé rectilignement suivant  $x$ . Pour chaque azimut  $\varphi$  ce champ incident  $E_i$  se décompose donc en une composante parallèle ( $p$ ) et une composante perpendiculaire ( $s$ ) au plan d'incidence :

$$E_i = \begin{pmatrix} E_{ip} \\ E_{is} \end{pmatrix}_{(\vec{p}, \vec{s})} = \begin{pmatrix} E \cos \varphi \\ E \sin \varphi \end{pmatrix}_{(\vec{p}, \vec{s})} \quad \text{Eq. (I. 12)}$$

Puisque la surface est considérée comme isotrope, les coefficients de Fresnel en réflexion  $r_p$  et  $r_s$  sont les mêmes pour chaque azimut  $\varphi$ . Ainsi, après réflexion sur la surface, le champ s'écrit pour chaque azimut  $\varphi$ :

$$E_r = \begin{pmatrix} r_p E \cos\varphi \\ r_s E \sin\varphi \end{pmatrix}_{(\vec{p}, \vec{s})} \quad \text{Eq. (I. 13)}$$

On obtient ensuite le champ à la sortie de l'analyseur  $E_a$  par projection de  $E_r$  sur la direction notée  $\mathbf{A}$  de l'analyseur faisant un angle  $\Phi$  par rapport à l'axe x:

$$E_a = \begin{pmatrix} r_p E \cos\varphi \\ r_s E \sin\varphi \end{pmatrix}_{(\vec{p}, \vec{s})} \cdot \begin{pmatrix} \cos(\pi - (\Phi - \varphi)) \\ \sin(\pi + \Phi - \varphi) \end{pmatrix}_{(\vec{p}, \vec{s})} \quad \text{Eq. (I. 14)}$$

$$E_a = E[r_p \cos\varphi (-\cos(\Phi - \varphi)) + r_s \sin\varphi (-\sin(\Phi - \varphi))]$$

$$E_a = -E[r_p \cos\varphi \cos(\Phi - \varphi) + r_s \sin\varphi \sin(\Phi - \varphi)]$$

Lorsque les polariseurs sont croisés ( $\Phi = \frac{\pi}{2}$ ), le champ vaut alors :

$$E_a = -E(r_p + r_s) \cos\varphi \sin\varphi = -E(r_p + r_s) \frac{\sin 2\varphi}{2} \quad \text{Eq. (I. 15)}$$

L'intensité lumineuse récupérée en sortie est alors :

$$I_a = |E_a|^2 = \frac{E^2}{4} |r_p + r_s|^2 \sin^2 2\varphi \quad \text{Eq. (I. 16)}$$

En moyennant la contribution de tous les azimuts ( $\langle \sin^2 \varphi \rangle_\varphi = \frac{1}{2}$ ), on trouve :

$$I_a = \frac{E^2}{8} |r_p + r_s|^2 \quad \text{Eq. (I. 17)}$$

La condition pour avoir une surface totalement non réfléchissante est donc :

$$\sigma \equiv r_p + r_s = 0 \quad \text{Eq. (I. 18)}$$

On rappelle que dans le cas de notre couche mince, le coefficient de réflexion global (cf. Eq. (I.4)) est donné par :

$$r_{cm} = \frac{r_{01} + r_{12} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12} r_{01} e^{-2i\beta}} \quad \text{Eq. (I. 19)}$$

Afin de résoudre l'équation (I.18), on introduit la somme et le produit des deux coefficients de Fresnel. On définit donc :

$$\sigma_{01} = r_{01,p} + r_{01,s} , \quad \sigma_{12} = r_{12,p} + r_{12,s} \quad \text{Eq. (I. 20)}$$

Et

$$\Pi_{01} = r_{01,p} * r_{01,s} , \quad \Pi_{12} = r_{12,p} * r_{12,s} \quad \text{Eq. (I. 21)}$$

La condition d'extinction devient donc :

$$r_{cm,p} + r_{cm,s} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12,p} r_{01,p} e^{-2i\beta}} + \frac{r_{01,s} + r_{12,s} e^{-2i\beta}}{1 + r_{12,s} r_{01,s} e^{-2i\beta}} \quad \text{Eq. (I. 22)}$$

Il existe donc deux catégories de solutions :

$$(1) \left\{ \begin{array}{l} e^{-2i\beta} = 1 \\ \frac{\sigma_{01}}{1 + \Pi_{01}} = -\frac{\sigma_{12}}{1 + \Pi_{12}} \end{array} \right. \quad \text{Ou} \quad (2) \left\{ \begin{array}{l} e^{-2i\beta} = -1 \\ \frac{\Sigma_{01}}{1 + \Pi_{01}} = \frac{\Sigma_{12}}{1 + \Pi_{12}} \end{array} \right.$$

Ensuite, en expliquant l'expression des coefficients de Fresnel :

$$r_{01,p} = \frac{n_1 \cos \theta_0 - n_0 \cos \theta_1}{n_1 \cos \theta_0 + n_0 \cos \theta_1} \quad \text{et} \quad r_{01,s} = \frac{n_0 \cos \theta_0 - n_1 \cos \theta_1}{n_0 \cos \theta_0 + n_1 \cos \theta_1},$$

On trouve que :

$$\frac{\sigma_{01}}{1 + \Pi_{01}} = \frac{2n_0 n_1 (\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_1)}{2n_0 n_1 (\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1)} = \frac{\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_1}{\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1} \quad \text{Eq. (I. 23)}$$

De même, on a :

$$\frac{\sigma_{12}}{1 + \Pi_{12}} = \frac{\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2}{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2} \quad \text{Eq. (I. 24)}$$

1) La première solution s'écrit donc :  $\left\{ \begin{array}{l} e^{-2i\beta} = 1 \\ \frac{\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_1}{\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1} = -\frac{\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2}{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2} \end{array} \right.$

Il vient alors :  $2\beta = m2\pi$  soit  $\frac{2\pi}{\lambda} n_1 d \cos \theta_1 = m\pi$  (où  $m$  est un entier) d'où :

$$d = m \frac{\lambda}{2n_1 \cos \theta_1} \quad \text{Eq. (I. 25)}$$

La seconde équation donne :

$$(\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_1)(\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2) = -(\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2)(\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1)$$

En développant, on trouve :

$$\cos^2 \theta_0 = \cos^2 \theta_2 \quad \text{Eq. (I. 26)}$$

Ce qui revient à :

$$n_0 = n_2 \quad \text{Eq. (I. 27)}$$

Cette solution impose donc des milieux extrêmes et identiques. Ceci n'est pas notre cas en règle générale.

2) La seconde solution est : 
$$\begin{cases} e^{-2i\beta} = -1 \\ \frac{\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_1}{\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1} = \frac{\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2}{\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2} \end{cases}$$

La première équation impose :  $2\beta = (2m + 1) \pi$  (où  $m$  est un entier) soit une épaisseur  $d$  de la couche mince:

$$d = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2n_1 \cos \theta_1} \quad \text{Eq. (I. 28)}$$

$$\boxed{d \sqrt{n_1^2 - n_1^2 \sin^2 \theta_0} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2}} \quad \text{Eq. (I. 29)}$$

La seconde équation donne :

$$(\cos^2 \theta_0 - \cos^2 \theta_1) (\cos^2 \theta_1 + \cos^2 \theta_2) = (\cos^2 \theta_0 + \cos^2 \theta_1) (\cos^2 \theta_1 - \cos^2 \theta_2)$$

Soit :

$$\cos^4 \theta_1 = \cos^2 \theta_0 \cos^2 \theta_2 \quad \text{Eq. (I. 30)}$$

Avec la relation de Snell-Descartes, il vient :

$$\left(1 - \frac{n_1^2 \sin^2 \theta_1}{n_1^2}\right)^2 = \left(1 - \frac{n_1^2 \sin^2 \theta_1}{n_0^2}\right)^2 \left(1 - \frac{n_1^2 \sin^2 \theta_1}{n_2^2}\right)^2 \quad \text{Eq. (I. 31)}$$

En posant ensuite :  $X^2 = n_1^2 \sin^2 \theta_1 = n_0^2 \sin^2 \theta_0 = n_2^2 \sin^2 \theta_2$

On obtient :

$$\left(1 - \frac{X^2}{n_1^2}\right)^2 = \left(1 - \frac{X^2}{n_0^2}\right)^2 \left(1 - \frac{X^2}{n_2^2}\right)^2 \quad \text{Eq. (I. 32)}$$

Soit en développant :

$$X^4 \left( \frac{1}{n_1^4} - \frac{1}{n_0^2 n_2^2} \right)^2 + X^2 \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{1}{n_2^2} - \frac{2}{n_1^2} \right)^2 = 0 \quad \text{Eq. (I. 33)}$$

En excluant la solution  $X = 0$  (incidence normale), il reste :

$$X^2 \left( \frac{1}{n_1^4} - \frac{1}{n_0^2 n_2^2} \right)^2 = \frac{2}{n_1^2} - \frac{1}{n_0^2} + \frac{1}{n_2^2} = n_0^2 \sin^2 \theta_0 \left( \frac{1}{n_1^4} - \frac{1}{n_0^2 n_2^2} \right)$$

$$2n_1^2 - n_1^4 \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) = n_0^2 \sin^2 \theta_0 - \frac{n_1^4 \sin^2 \theta_0}{n_2^2} \quad \text{Eq. (I. 34)}$$

On tombe alors sur l'équation du second degré en  $n_1^2$  suivante :

$$n_1^4 \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{\cos^2 \theta_0}{n_2^2} \right) - 2n_1^2 + n_0^2 \sin^2 \theta_0 = 0 \quad \text{Eq. (I. 35)}$$

Le discriminant vaut :

$$\Delta = 4 - 4 \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{\cos^2 \theta_0}{n_2^2} \right) n_0^2 \sin^2 \theta_0 = 4 \left( \cos^2 \theta_0 - \frac{n_0^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0 \right)$$

Pour  $n_0 \leq n_2$  et  $0 \leq \theta_0 \leq \frac{\pi}{2}$ , le discriminant  $\Delta$  est positif.

L'unique solution est donc ( $n_1^2 > 0$ ) :

$$n_1^2 = \frac{2 + 2 \sqrt{\cos^2 \theta_0 - \frac{n_0^2}{n_2^2} \sin^2 \theta_0 \cos^2 \theta_0}}{2 \left( \frac{1}{n_0^2} + \frac{\cos^2 \theta_0}{n_2^2} \right)}$$

$$n_1^2 = n_0^2 \frac{n_2^2 \sqrt{n_2^2 \cos^2 \theta_0 (n_2^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)}}{n_2^2 + n_0^2 \cos^2 \theta_0}$$

Eq. (I. 36)

### III.2.2. Conclusion

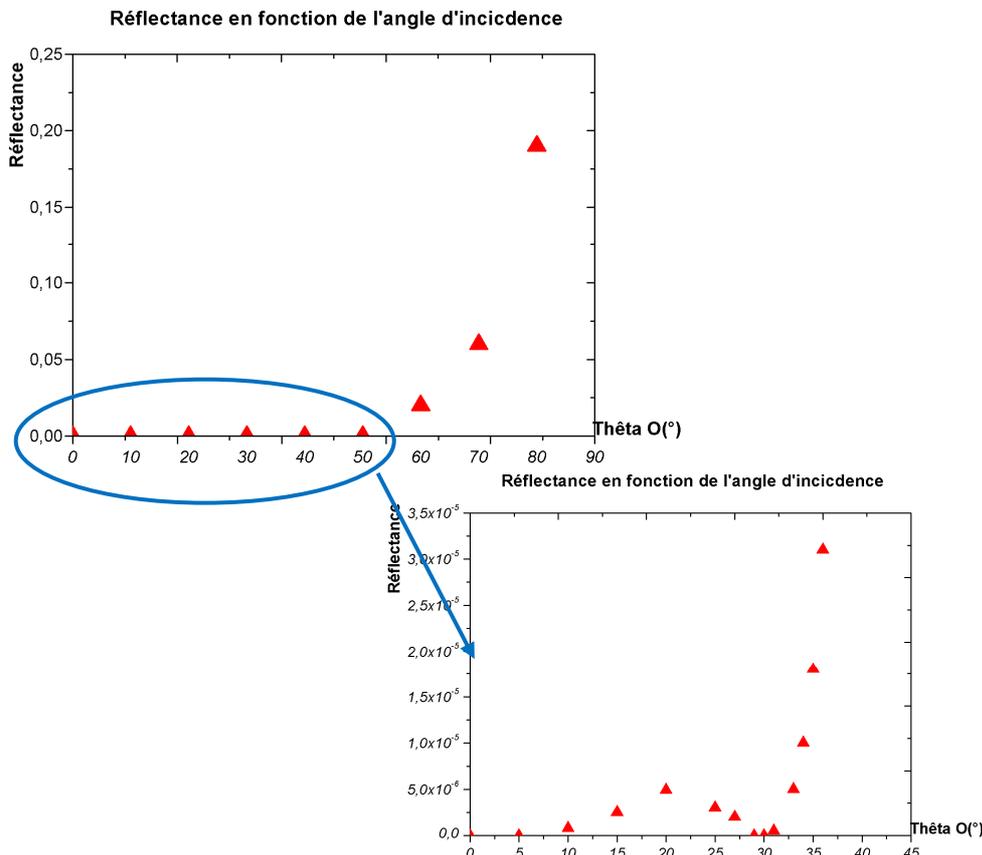
Nous venons donc de démontrer que contrairement au cas de la couche mince antireflet classique, la technique SEEC (avec l'utilisation de polariseurs croisés) permet d'atteindre des conditions d'extinction pour des incidences non nulles ( $\theta_0$  quelconque). C'est pour cette raison qu'il est possible de faire de l'imagerie à l'aide de cette technique. Ainsi, pour une incidence  $\theta_0$  quelconque, les conditions de non réflexion sont :

$$\begin{cases} d \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0} = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2} \\ n_1^2 = n_0^2 \frac{n_2^2 + \sqrt{n_2^2 \cos^2 \theta_0 (n_2^2 - n_0^2 \sin^2 \theta_0)}}{n_2^2 + n_0^2 \cos^2 \theta_0} \end{cases}$$

En considérant une très faible incidence ( $\theta_0 \rightarrow 0$ ), ces conditions peuvent se réduire à :

$$\begin{aligned} d \times n_1 &= \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2} \\ n_1^2 &= \frac{2n_0^2 n_2^2}{n_0^2 + n_2^2} \end{aligned} \quad \text{Eq. (I. 37)}$$

Ainsi, en utilisant un substrat de silicium ( $n_2 = 4,06$ ) et en travaillant dans l'air ( $n_0 = 1$ ), l'indice de réfraction de la couche mince, pour une incidence  $\theta_0 = 30^\circ$ , doit valoir :  $n_1 = 1,33$ . De tels indices peuvent être atteints avec des couches de silice. Enfin, pour avoir extinction (par exemple à la longueur d'onde  $\lambda = 570\text{nm}$ ), son épaisseur doit atteindre :  $d = 115\text{ nm}$ . Les conditions d'extinction sont bien entendu respectées à l'incidence  $\theta_0 = 30^\circ$  mais aussi quasiment atteintes pour les incidences plus petites. En effet, nous pouvons calculer la réflectance de la surface pour chaque angle d'incidence  $\theta_0 : R = |r_{cm,p} + r_{cm,s}|^2$  et tracer le graphique :



Nous constatons alors que la réflectance de la surface reste très faible pour toutes les incidences inférieures à  $30^\circ$  puis augmente ensuite très rapidement avec  $\theta_0$ . Ainsi, pour toute l'ouverture comprise en  $0^\circ$  et  $30^\circ$  l'imagerie optique sera possible puisque les conditions de non réflexion seront partout quasiment atteintes.

## IV. Conclusions générales

Cette nouvelle technique SEEC peut trouver de nombreuses applications dans le domaine biomoléculaire. Tout d'abord, elle permet en effet de visualiser les couches moléculaires avec une résolution supérieure aux autres techniques de microscopie optique habituellement utilisées (Ellipsométrie, réflectivité des rayons X, ...). On peut ainsi atteindre une résolution de l'ordre de l'angström qui est évidemment suffisante pour observer des couches moléculaires de quelques nanomètres d'épaisseur. Ensuite, elle permet de suivre en temps réel et avec une résolution latérale très importante, donc sans balayage contrairement par exemple, au microscope à force atomique qui est aussi utilisé dans notre travail, comme une technique bien adaptée pour l'étude des polymères.

Par contre, la technique SEEC va nous permettre le suivi en temps réel de certains phénomènes tels que la dynamique et la cinétique de mouillage ou de démouillage de nanogouttes déposées sur la surface.

## **V. Références bibliographiques**

- [1] E. Bonaccorso, M. Kappl, H.J. Butt, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 13/3 (2008) 107.
- [2] D. Ausserré, M.-P. Valignat, *Nano Letters* 6/7 (2006) 1384.
- [3] D. Ausserré, M.P. Valignat, *Opt. Express* 15/13 (2007) 8329.
- [4] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters* 56/9 (1986) 930.
- [5] N. Yao, Z.L. Wang, *Handbook of Microscopy for Nanotechnology*, United States of America, 2005.

Chapitre II :

Éléments

Théoriques

## Chapitre II : Éléments théoriques

<b>I. Rappels .....</b>	<b>23</b>
<b>I.1. Mouillage-démouillage .....</b>	<b>23</b>
<i>I.1.1. Introduction.....</i>	<i>23</i>
<i>I.1.2. Statique de mouillage .....</i>	<i>23</i>
<i>I.1.2.1. Tension interfaciale .....</i>	<i>23</i>
<i>I.1.2.2. La pression de Laplace .....</i>	<i>24</i>
<i>I.1.2.3. Pression de disjonction .....</i>	<i>25</i>
<i>I.1.2.4. Démouillage autophobe et mouillage pseudo-partiel.....</i>	<i>26</i>
<i>I.1.3. Dynamique de mouillage.....</i>	<i>27</i>
<i>I.1.3.1. Film précurseur .....</i>	<i>28</i>
<b>II. Rappels : Epaisseur lamellaire d'un copolymère.....</b>	<b>29</b>
<b>III. Éléments de thermodynamique à 2D .....</b>	<b>31</b>
<b>III.1.Copolymères .....</b>	<b>31</b>
<b>IV. Références bibliographies.....</b>	<b>35</b>

## I. Rappels

### I.1. Mouillage-démouillage

#### I.1.1. Introduction

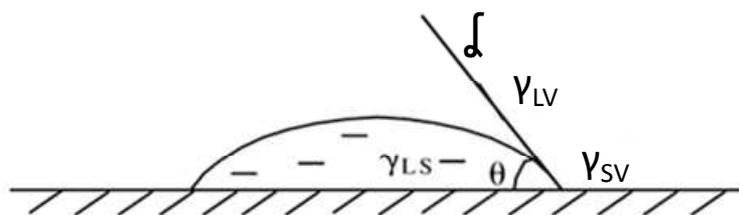
La stabilité et la dynamique des films minces de polymères sur un substrat solide recouvrent de nombreuses problématiques scientifiques et industrielles [1-5]. Les thématiques de capillarité et de mouillage ont été introduites au début de XIX<sup>ème</sup> siècle P.S. de Laplace [6] et T. Young [7]. Elles sont encore explorées aujourd'hui, car elles ont des fortes implications en génie des surfaces [8] (peinture par pulvérisation ou processus d'impression lithographique par exemple). La physique du verre, du textile, de la cosmétique, de la microélectronique, des biotechnologies.... Et intervient dans beaucoup d'applications pratiques : micro et nano-fluidique, dépôt de films minces (solides ou liquides), couches fonctionnalisées...

Nous rappelons ici les concepts nécessaires pour comprendre le comportement de la stabilité des films de molécules amphiphiles (copolymère, phospholipide..) à l'interface solide-air.

#### I.1.2. Statique de mouillage

##### I.1.2.1. Tension interfaciale

Depuis les travaux de Gibbs, Young et Laplace, on sait que la création d'une interface entre deux phases coûte de l'énergie. Dans le cas d'une interface composée d'une phase condensée et d'une phase gaz, les molécules de la phase condensée subissent moins d'interactions attractives avec leurs voisines en surface qu'en volume parce qu'elles ont moins de voisines. La tension interfaciale  $\gamma_{AB}$ , entre deux milieux A et B est l'énergie libre de Helmholtz associée par unité d'aire à l'interface. Quand une goutte de surfactant est placée sur une surface solide, les trois phases rejoignent la ligne de contact  $\mathcal{L}$ . on note  $\theta$  l'angle de contact, comme le montre la Figure II. 1.



**Figure II. 1 :** Goutte liquide sur une surface solide montre une ligne de contact  $\mathcal{L}$ , l'angle de contact  $\theta$  et les tensions interfaciales  $\gamma_{LV}$ ,  $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_{SV}$  [9].

L'équation de Young qui relie l'angle de contact, en fonction de la tension interfaciale liquide-air,  $\gamma_{LV}$ , la tension interfaciale liquide-solide  $\gamma_{LS}$ , et la tension interfaciale solide-air  $\gamma_{SV}$  [10] exprime l'équilibre des forces horizontales:

$$\gamma_{LV} \cos \theta + \gamma_{LS} = \gamma_{SV} \quad \text{Eq. (II. 1)}$$

L'équation de Young correspond aussi au minimum de l'énergie interfaciale totale vis-à-vis d'une petite variation de l'aire recouverte par le liquide.

On définit le paramètre d'étalement,  $S$ , comme :

$$S = \gamma_{SV} - \gamma_{LS} - \gamma_{LV} \quad \text{Eq. (II. 2)}$$

Quand  $S$  est positif, le liquide mouille spontanément le substrat avec un angle de contact nul et on parle d'une situation de « Mouillage ». Inversement, quand  $S$  est négatif, la goutte ne s'étale pas totalement. A l'équilibre, en régime capillaire, elle a une forme de calotte sphérique dont l'angle de contact  $\theta$  s'exprime par Eq. (II.1) ou, en fonction de  $S$ , par :

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} = 1 + \frac{S}{\gamma_{LV}} \quad \text{Eq. (II. 3)}$$

Quand  $S$  est négatif, on dit qu'on est en situation de « mouillage partiel »[8].

### ***1.1.2.2. La pression de Laplace***

La pression de Laplace est la différence de pression  $p_i - p_e$  entre l'intérieur et l'extérieur d'une bulle ou d'une goutte. L'effet est causé par la tension superficielle de l'interface entre le liquide et le gaz.

$$\Delta p = p_i - p_e = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_0} \right) \quad \text{Eq. (II. 4)}$$

Où  $p_i$  et  $p_e$  les pressions à l'extérieure et à l'intérieure,  $R_0$  et  $R_1$  sont les rayons de courbure principaux et  $\gamma_{LV}$  est la tension de surface.

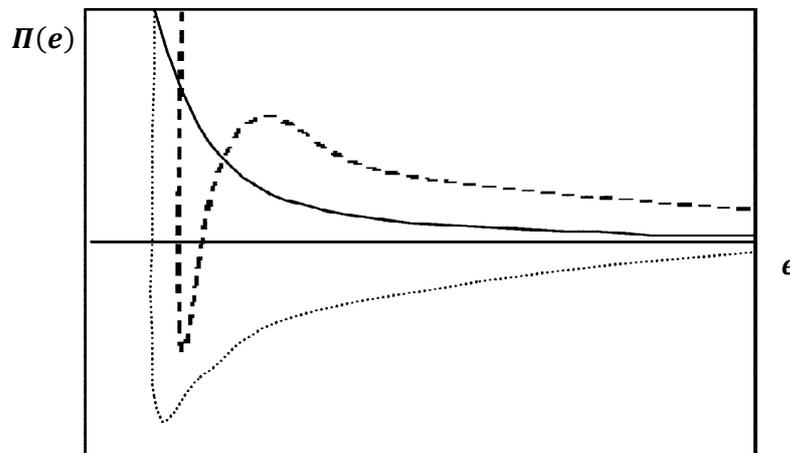
est identique partout dans le liquide et l'interface a ainsi la même courbure partout.

### I.1.2.3. Pression de disjonction

Lorsque  $S > 0$ , la goutte de liquide tend à couvrir un maximum de la surface solide, et donc à former un film très fin. Si le film devient plus fin que la portée des interactions entre les molécules, les interfaces solide/liquide et liquide/air ne sont plus indépendantes. L'énergie par unité de surface d'un tel film n'est plus  $\gamma_{LS} + \gamma_{LV}$  mais devient  $\gamma_{LS} + \gamma_{LV} + P(e)$ . Le terme additionnel  $P(e)$  prend en compte l'interaction entre les deux interfaces. Il tend vers zéro lorsque l'épaisseur du film tend vers l'infini. La forme explicite de  $P(e)$  dépend bien sûr de la nature exacte des forces intermoléculaires. Pour des interactions de forces de Van der Waals  $P(e) = \frac{A}{12\pi e^2}$ . La constante de Hamaker  $A$  dépend des polarisabilités du solide, du liquide et du gaz. Elle s'exprime en Joule.  $A$  est positive si la polarisabilité du liquide est intermédiaire entre celle du solide et celle du gaz. Dans ces conditions, le film résiste à une diminution de son épaisseur, ce qui s'exprime en introduisant la pression de disjonction [11]

$$\Pi(e) = -\frac{dP(e)}{de} \quad \text{Eq. (II. 5)}$$

, qui est la pression (en  $J/m^3$ ) qu'il faut exercer sur le film pour le maintenir à l'épaisseur  $e$ . Lorsque l'épaisseur du film est infiniment grande ;  $\Pi(e)$  tend vers zéro. Si  $\Pi(e) > 0$  pour toutes les valeurs de  $e$ , le film épais est stable. Si  $\Pi(e) < 0$  pour toutes les valeurs de  $e$ , le film est instable et son épaisseur tend spontanément vers zéro. Si  $\Pi(e)$  change de signe comme illustré sur la courbe en tirets de la Figure II. 2, un film mince peut coexister avec un film épais, et les valeurs de  $e$  pour lesquelles la dérivée seconde de  $\Pi''(e)$  est négative correspondent à des épaisseurs instables. [12] (Figure II. 2).



**Figure II. 2:** Schéma de la pression de disjonction  $\Pi(e)$ , en fonction de l'épaisseur du film  $e$ , film stable (courbe en trait plein), instable (courbe en pointillés) et métastables (courbe brisée) [12].

Pour un liquide volatil, l'épaisseur d'équilibre du film est fixée en écrivant que la vapeur est en équilibre avec un liquide à la pression  $\Pi(e)$ . Pour un liquide dont la volatilité est négligeable, il faut minimiser l'énergie libre du système à volume de liquide  $\Omega$  constant ce qui fait que si on étale le liquide, on l'affine. L'énergie libre totale d'un film d'épaisseur  $e$  étant :

$$F = -S\Sigma + P(e)\Sigma \quad \text{Eq. (II. 6)}$$

Où  $\Sigma = \Omega/e$  désigne l'aire de solide couverte par le film, on a :

$$\frac{\partial F}{\partial e} = 0 = \frac{\Omega}{e_{eq}} [S - e_{eq}\Pi(e_{eq}) - P(e_{eq})] \quad \text{Eq. (II. 7)}$$

L'épaisseur d'équilibre  $e_{eq}$  est celle qui correspond au compromis entre ces deux termes antagonistes de l'énergie du film mouillant :  $S$  qui favorise l'étalement,  $P(e)$  qui s'oppose à l'étalement.

Pour des interactions de Van der Waals, on obtient :

$$e_{eq} \sim \left(\frac{A}{4\pi S}\right)^{1/2} \quad \text{Eq. (II. 8)}$$

Si  $S$  est suffisamment petit pour que  $e_{eq}$  soit plus grand qu'une taille moléculaire, le paramètre d'étalement intervient directement dans la détermination de l'état d'équilibre. Si  $e_{eq}$ , ainsi évalué, est plus petit qu'une taille moléculaire ( $S$  grand), les considérations ci-dessus n'ont plus de sens. Dans ce cas; les forces cohésives dans le liquide ne sont pas assez fortes pour contrebalancer le pouvoir mouillant de la surface et des phases gazeuses peuvent apparaître.

#### 1.1.2.4. Démouillage autophobe et mouillage pseudo-partiel

La notion de le démouillage « autophobe » a été introduit par Zisman [13, 14] pour décrire le comportement de mouillage de liquides purs sur des surfaces solides qu'ils devraient théoriquement mouiller facilement, mais qu'ils ne mouillent pas bien en raison d'une couche adsorbée depuis la vapeur sur la surface solide. Le terme a depuis été étendu au comportement de solutions tensio-actives sur des surfaces hydrophiles [15]. Dans une situation d'étalement normale, l'angle de contact diminue quand l'étalement progresse jusqu'à ce qu'un angle de contact nul soit atteint. Dans le cas de mouillage autophobe, l'angle de contact diminue pendant que la solution de tensio-actif s'étale, puis ré-augmente quand cette solution se rétracte. L'attraction entre la tête polaire du surfactant et la surface provoque l'absorption du

groupe polaire sur le substrat en laissant les queues hydrophobes exposées. La surface ainsi tapissée se comporte comme un solide hydrophobe, la solution ne peut plus la mouiller et donc le liquide se rétracte [16].

A notre connaissance, le terme de dé mouillage n'a pas été utilisé pour décrire les situations rencontrées avec les gouttes de cristaux liquides smectiques, pour lesquelles on observe fréquemment l'étalement d'une couche tri-moléculaire sur la surface et le mouillage partiel ou le mouillage très lent du reste de la goutte sur ce socle [17]. Par contre, cette situation a été décrite par F. Brochard [18] sous l'appellation de mouillage pseudo-partiel, avec une différence essentielle : le dé mouillage autophobe se produit sur une couche irréversiblement adsorbée sur le substrat alors que le mouillage pseudo-partiel décrit un équilibre thermodynamique entre un film moléculaire étalé et une goutte d'angle de contact non nul. Cette situation résulte d'un antagonisme entre des forces à courte portée (contact chimique) favorisant le mouillage et des forces à longue portée (Van der Waals) favorisant un film épais. Cela conduit à séparer le paramètre  $S$  en deux termes dont le premier, noté  $S_0$ , désigne les contributions des forces à courte portée. Dans le cas du mouillage pseudo-partiel  $S_0$  est positif mais  $S$  est globalement négatif.

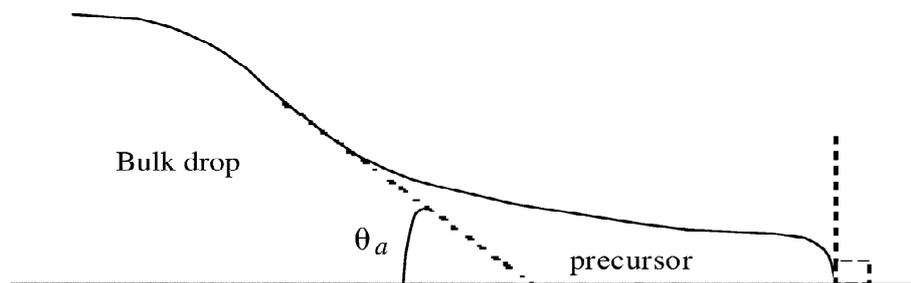
### I.1.3. Dynamique de mouillage

L'énergie interfaciale (ou superficielle), exprimée en  $J/m^2$ , peut être définie comme l'énergie à fournir pour augmenter la surface par unité d'aire de l'interface, mais peut être aussi considérée comme une force par unité de longueur, la force capillaire ( $1 J/m^2 = 1 N/m$ ). Lors du dé mouillage d'un film posé sur un substrat solide, la dynamique de la ligne de contact est définie par la balance entre l'action des forces capillaires et la dissipation due aux écoulements. Dans le cas d'un non-étalement, cette compétition entre forces capillaires et dissipation a lieu dans la proximité de la ligne de contact (ligne triple où coexistent les trois phases : liquide-air, solide-liquide et solide-air).

### 1.1.3.1. Film précurseur

Dans une situation de mouillage total, l'étalement d'un liquide non-volatile sur un substrat solide se fait d'une manière spontanée. Il est nommé mouillage « sec », parce que le transport de molécules par la phase gazeuse est négligeable.

Les premières études expérimentales ont montré l'existence du film précurseur [19-21] et l'indépendance de la cinétique d'étalement avec le paramètre  $S$  [22-24]. Des travaux théoriques [8, 25, 26] ont décrit le profil de raccordement de ce film précurseur avec une calotte sphérique macroscopique (cf. Figure II. 3). L'hypothèse de base est que la dissipation dans le film précurseur compense le gain d'énergie de surface pendant l'étalement, alors que la dissipation dans la partie macroscopique de la goutte compense le travail de la pression de Laplace. Ainsi, la cinétique de l'étalement d'un liquide non volatil ne dépend que de la partie macroscopique de la goutte, indépendamment de  $S$ , tandis que le film précurseur se développe progressivement en avant de la ligne de contact de manière à évacuer l'énergie de surface gagnée.



**Figure II. 3:** Film précurseur avancé en avant de la goutte sur un substrat solide, où  $\theta_a$  est l'angle de contact apparent de la goutte [9]

La Figure II. 3 présente les deux parties de l'étalement d'une goutte de liquide non-volatile en cours de l'étalement :

1. Une partie macroscopique dans lequel les forces de Van der Waals ne sont pas dominantes et l'étalement est favorisé par la pression de Laplace due à la courbure à l'interface liquide gaz (indépendant de  $S$ ).
2. Une partie microscopique le film précurseur plat, dans laquelle la pression de Laplace est négligeable, et dont l'épaisseur, gouvernée par les forces à longue portée, diminue vers l'épaisseur d'équilibre  $e_{eq}$ .

## II. Rappels : Epaisseur lamellaire d'un copolymère

Dans cette partie, nous rappelons comment l'épaisseur lamellaire d'un copolymère dibloc s'exprime en fonction des paramètres constitutifs du polymère.

La structure moléculaire d'un copolymère lamellaire pur est représentée sur la Figure II. 4.

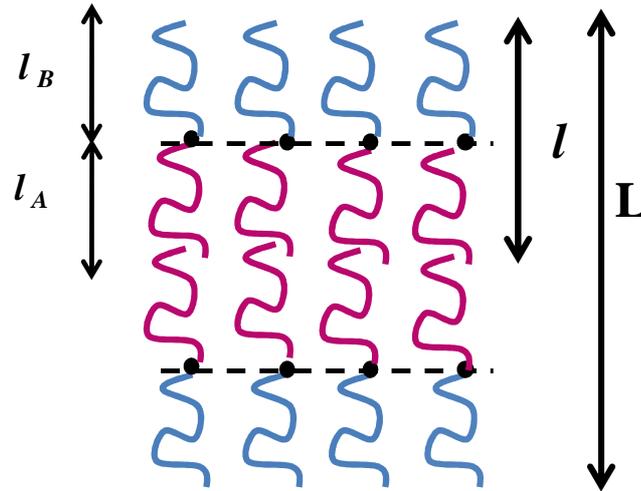


Figure II. 4: Structure lamellaire d'un copolymère dibloc A-B

L'empilement est formé de monocouches A-B d'épaisseur  $l$  chacune, une à l'endroit, une à l'envers. La période lamellaire  $L$  de l'empilement est l'épaisseur d'une bicouche. Donc :

$$l = \frac{L}{2} \quad \text{Eq. (II. 9)}$$

On utilise ici le modèle d'Alexander-de Gennes, dans lequel l'énergie libre des deux chaînes de copolymère s'écrit [27]:

$$F_c(l) = \frac{3}{2} \alpha k_B T \left( \frac{l}{R_0} \right)^2 + \gamma_{AB} \Sigma_c \quad \text{Eq. (II. 10)}$$

Dans cette expression,  $\alpha$  est un paramètre voisin de l'unité,  $l$  désigne la demi-période lamellaire du copolymère,  $R_0$  la distance bout à bout de la chaîne non perturbée,  $\gamma_{AB}$  la tension interfaciale entre les deux espèces du copolymère, et  $\Sigma_c$  est l'aire par molécule dans l'interface entre les deux espèces, supposées très incompatibles (régime de ségrégation forte).

$$R_0 = N^{\frac{1}{2}} a \quad \text{Eq. (II. 11)}$$

est la taille d'une chaîne idéale de  $N$  monomères. On suppose ici que la longueur  $a$  du segment statistique de Kuhn est identique pour chaque espèce formant le copolymère.

Le premier terme de l'expression (II.10) s'oppose à l'étirement des chaînes et le second, au contraire, le favorise. Les deux sont liés par la conservation du volume  $v$  de la chaîne:

$$v = Na^3 = l\Sigma_c \quad \text{Eq. (II. 12)}$$

Dans ce modèle simplifié, on considère que le volume d'un monomère est  $a^3$ . Cette approximation assez sauvage n'affecte que des facteurs numériques et justifie l'introduction du paramètre  $\alpha$  dans l'expression (II.10). Il est pratique de réécrire l'équation (II.12) sous la forme :

$$l = \frac{aR_0^2}{\Sigma_c} \quad \text{Eq. (II. 13)}$$

, afin de réécrire ainsi l'expression (II.10)

$$F_c(l) = \frac{3}{2}\alpha k_B T \frac{l^2}{R_0^2} + \gamma_{AB} \frac{aR_0^2}{l} \quad \text{Eq. (II. 14)}$$

Posons :

$$A = \frac{3}{2} \frac{\alpha k_B T}{R_0^2} \quad \text{et} \quad B = \gamma_{AB} a R_0^2 = \gamma_{AB} v \quad \text{Eq. (II. 15)}$$

Alors :

$$F_c(l) = Al^2 + \frac{B}{l} \quad \text{Eq. (II. 16)}$$

A l'équilibre,  $\left. \frac{\partial F_c(l)}{\partial l} \right|_{l=l_0} = 0$  ce qui conduit à :

$$l_0^3 = \frac{B}{2A} = \frac{\gamma_{AB} R_0^4 a}{3\alpha k_B T} \quad \text{Eq. (II. 17)}$$

On peut en déduire la valeur à l'équilibre  $F_{c\ eq}$  de cette énergie :

$$F_{c\ eq} = 3Al_{eq}^2 = \frac{3}{2} \frac{B}{l_{eq}} \quad \text{Eq. (II. 18)}$$

### III. Éléments de thermodynamique à 2D

Ces éléments sont apportés par D. AUSSERRE

Nous montrons dans cette partie comment l'épaisseur lamellaire d'une bicouche d'étendue finie doit varier en fonction du rayon de cette bicouche. La variation attendue est due à la pression bidimensionnelle de Laplace.

#### III.1. Copolymères

L'énergie libre de compression d'un smectique dans une direction perpendiculaire aux lamelles s'écrit, par unité de volume :

$$f_b = \frac{1}{2} B_e \left( \frac{L-L_0}{L_0} \right)^2 \quad \text{Eq. (II. 19)}$$

, où  $B_e$  est le module de compression élastique du smectique. Dans cette expression,  $L_0$  est l'épaisseur d'équilibre d'une bicouche dans l'état de référence, et  $L$  l'épaisseur adoptée à l'équilibre sous l'effet d'une contrainte supplémentaire. Cette énergie libre est une énergie de Helmholtz.

Nous cherchons à établir le lien entre cette expression et l'énergie libre du copolymère donnée par l'équation (II.16). Nous considérons donc l'excès d'énergie par unité de volume  $\frac{\Delta F_c}{v}$  associé à une distorsion de l'épaisseur d'équilibre  $l_0$  :

$$\frac{\Delta F_c}{v} = \frac{F_c(l) - F_c(l_0)}{v} \quad \text{Eq. (II. 20)}$$

Qui vaut aussi, au 3<sup>ème</sup> ordre près en  $(l - l_0)$  :

$$\frac{\Delta F_c}{v} = \frac{1}{2} \cdot \frac{l_0^2}{v} \frac{\partial^2 F_c}{\partial l^2} \Big|_{l=l_0} \left( \frac{l-l_0}{l_0} \right)^2 \quad \text{Eq. (II. 21)}$$

Nous pouvons identifier cette expression à l'équation (II.19) pour écrire :

$$B_e = \frac{l_0^2}{v} \frac{\partial^2 F_c}{\partial l^2} \Big|_{l=l_0} \quad \text{Eq. (II. 22)}$$

Ce qui donne, en utilisant les équations (II.16) et (II.17)

$$B_e = \frac{6Al_0^2}{v} = \frac{3B}{vl_0} = \frac{3}{v} (2AB^2)^{1/3} \quad \text{Eq. (II. 23)}$$

En utilisant les valeurs de  $A$  et  $B$  données par les équations (II.15), on obtient :

$$B_e = 3 \left( \frac{3\alpha k_B T \gamma_{AB}^2}{v R_0^2} \right)^{1/3} \sim T^{1/3} \gamma^{2/3} N^{-2/3} \quad \text{Eq. (II. 24)}$$

Dans une bicouche supportée, l'arrangement des molécules diffère en général de leur arrangement dans l'empilement lamellaire et le coefficient de compressibilité  $B_S$  propre à la bicouche est à priori différent du coefficient volumique  $B_e$ . L'énergie libre par molécule  $F_c$  s'obtient en multipliant  $f_b$  par le volume  $v$  d'une molécule. En choisissant comme état de référence la bicouche infinie, elle s'écrit :

$$F_c = \frac{1}{2} B_S v \left( \frac{L - L_\infty}{L_\infty} \right)^2 \quad \text{Eq. (II. 25)}$$

, où  $L$  est l'épaisseur de la bicouche et  $L_\infty$  l'épaisseur d'équilibre d'une bicouche infinie, prise comme état de référence. On note  $\Sigma_{c\infty}$  la surface par molécule dans l'état de référence, et on pose :

$$\varepsilon = (\Sigma_c - \Sigma_{c\infty}) / \Sigma_{c\infty} = -(L - L_\infty) / L_\infty \quad \text{Eq. (II. 26)}$$

En négligeant les termes d'ordre supérieur à 2 en  $\varepsilon$ , on a donc :

$$F_c = \frac{1}{2} B_S v \varepsilon^2 \quad \text{Eq. (II. 27)}$$

La pression bidimensionnelle smectique  $P_2$  dans la mono - ou la bi-couche est donnée par

$$P_2 = -\frac{\partial F_c}{\partial \Sigma_c}, \text{ soit :}$$

$$P_2 = -B_S L_\infty \varepsilon \quad \text{Eq. (II. 28)}$$

Elle est nulle lorsque la couche n'est pas contrainte.

Le potentiel chimique de la couche est donné par la relation  $\mu = F_c + P_2 \Sigma_c$ , ce qui donne :

$$\mu = -B_S v \varepsilon \left( 1 - \frac{\varepsilon}{2} \right) \cong -B_S v \varepsilon \quad \text{Eq. (II. 29)}$$

Lorsque la couche est d'étendue finie, on constate dans toutes les expériences qu'elle prend la forme d'un disque très régulier, ce qui indique que le domaine est liquide (à 2D) et qu'il existe une tension de ligne  $\tau$  importante au bord de ce domaine. Soit  $R$  le rayon de ce disque, qui contient  $N$  molécules. Les forces extérieures qui s'exercent sur ce disque dans son plan sont les tensions interfaciales des interfaces couche/support et couche/vapeur  $\gamma_{LS}$  et  $\gamma_{LV}$  et la tension  $\gamma_{SV}$  exercée par le support qui cherche à se recouvrir. Au total, la bicouche subit une tension extérieure  $S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{LS}$  due aux interfaces planes. Elle est donc soumise à la pression bidimensionnelle  $-S$ . De plus, les pressions internes et externes sont liées par la loi de Laplace :

$$P_2 + S = \frac{\tau}{R} \quad \text{Eq. (II. 30)}$$

Dans la bicouche d'étendue finie, la surface par molécule  $\Sigma_c$  et l'épaisseur d'équilibre  $L$  sont toutes les deux données par :

$$\varepsilon(S, R) = \frac{1}{B_S L_\infty} \left( S - \frac{\tau}{R} \right) \quad \text{Eq. (II. 31)}$$

En combinant l'expression (II.17) de  $l_0^3$  et l'expression (II.23) de  $B_e$ , qu'on confond ici avec  $B_S$ , on obtient:

$$B_e L_\infty = 2B_e l_\infty = 6\gamma_{AB} \quad \text{Eq. (II. 32)}$$

, et donc; pour une bicouche :

$$\varepsilon(S, R) = \frac{1}{6\gamma_{AB}} \left( S - \frac{\tau}{R} \right) \quad \text{Eq. (II. 33)}$$

Pour une monocouche, on obtient évidemment :

$$\varepsilon(S, R) = \frac{1}{3\gamma_{AB}} \left( S - \frac{\tau}{R} \right) \quad \text{Eq. (II. 34)}$$

L'équation (II.33) très simple, est riche d'enseignements :

- 1) La variation de  $\varepsilon$  avec  $\frac{1}{R}$  doit être linéaire.
- 2) La pente de la courbe  $\varepsilon = f\left(\frac{1}{R}\right)$  donne le coefficient  $\frac{\tau}{\gamma_{AB}}$
- 3) L'intersection de la courbe  $\varepsilon = f\left(\frac{1}{R}\right)$  avec l'axe des ordonnées permet la mesure de  $\frac{S}{\gamma_{AB}}$

- 4) La déformation de la lamelle ne dépend de la température et de  $N$  qu'à travers  $S$ ,  $\gamma_{AB}$  et  $\tau$ . On fait souvent l'approximation  $\varepsilon = \gamma_{AB}L$ . Cette approximation implique que la pente de la droite  $\varepsilon = f\left(\frac{1}{R}\right)$  doit varier avec  $T$  et  $N$  comme  $L_{\infty}$ .

## IV. Références bibliographiques

- [1] K. Dalnoki-Veress, B.G. Nickel, J.R. Dutcher, *Physical Review Letters* 82/7 (1999) 1486.
- [2] M.S. Wilson, S. Gottesfeld, *Journal of Applied Electrochemistry* 22/1 (1992) 1.
- [3] R.W. Jaszewski, H. Schiff, B. Schnyder, A. Schneuwly, P. Gräßling, *Applied Surface Science* 143/1-4 (1999) 301.
- [4] J.R. Dutcher, K. Dalnoki-Veress, B.G. Nickel, C.B. Roth, *Macromolecular Symposia* 159/1 (2000) 143.
- [5] H. Bodiguel, C. Fretigny, *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics* 19/2 (2006) 185.
- [6] P.S. Laplace, *Traité de Mécanique Céleste* Paris, 1805.
- [7] Y. Thomas, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805) 67.
- [8] P.G. de Gennes, *Reviews of Modern Physics* 57/3 (1985) 827.
- [9] A.B. Afsar-Siddiqui, P.F. Luckham, O.K. Matar, *Adv. Colloid Interface Sci.* 106/1-3 (2003) 183.
- [10] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, A Wiley-Interscience John Wiley & Sons, Inc., 1997.
- [11] B.V. Derjaguin, F. in Brochard-Wyart, J.M. Di Meglio, D. Quere, P.G. De Gennes, *Langmuir* 7 (1991) 335.
- [12] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Physical Review Letters* 86/24 (2001) 5534.
- [13] E.F. Hare, W.A. Zisman, *The Journal of Physical Chemistry* 59/4 (1955) 335.
- [14] C.O. Timmons, W.A. Zisman, *The Journal of Physical Chemistry* 68/6 (1964) 1336.
- [15] A.J.B. Milne, A. Amirfazli, *Langmuir* 26/7 (2009) 4668.
- [16] W.R. Birch, M.A. Knewton, S. Garoff, R.M. Suter, S. Satija, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 89/2-3 (1994) 145.
- [17] O. Benichou, M. Cachile, A.M. Cazabat, C. Poulard, M.P. Valignat, F. Vandebrouck, D. Van Effenterre, *Adv. Colloid Interface Sci.* 100 (2003) 381.
- [18] F. Brochard-Wyart, J.M. Di Meglio, D. Quere, P.G. De Gennes, *Langmuir* 7/2 (1991) 335.
- [19] D.H. Bangham, Z. Saweris, *Transactions of the Faraday Society* 34 (1938) 554.

- [20] J.F. Padday, C. Society of Chemical Industry, G. Surface Chemistry, Wetting, spreading, and adhesion Academic Press, London ; New York ;, 1978.
- [21] W. Hardy, i.M.D. Lelah, A. Marmur, Journal of Colloid and Interface Science 82/2 (1981) 518.
- [22] L.H. Tanner, J. Phys. D: Appl. Phys. 12 (1979) 1473.
- [23] M.D. Lelah, A. Marmur, Journal of Colloid and Interface Science 82/2 (1981) 518.
- [24] Schonhor.H, H.L. Frisch, T.K. Kwei, Journal of Applied Physics 37/13 (1966) 4967.
- [25] F. Tiberg, A.-M. Cazabat, Langmuir 10/7 (1994) 2301.
- [26] D. Ausserré, A.M. Picard, L. Léger, Physical Review Letters 57/21 (1986) 2671.
- [27] P.G. de Gennes, Macromolecules 13/5 (1980) 1069.

Chapitre III :

Nano-gouttes de  
copolymères blocs

## Chapitre III : Nano-gouttes de copolymères blocs

<b>I. Objectifs de cette étude .....</b>	<b>41</b>
<b>II. Etude bibliographique sur la structuration des films minces et des nano-gouttes de copolymères à blocs .....</b>	<b>42</b>
<b>II.1. Les films minces de copolymères à blocs.....</b>	<b>42</b>
<b>II.1.1. Rappels sur la Structuration .....</b>	<b>42</b>
<b>II.1.2. Dislocations dans les films de copolymères di-blocs .....</b>	<b>45</b>
<b>II.2. Les nano-gouttes de copolymères à blocs : Structuration et formes de goutte .....</b>	<b>48</b>
<b>III. Les nano-gouttes de copolymères à bloc PS/PBMA.....</b>	<b>53</b>
<b>III.1. Caractéristiques chimiques et physiques .....</b>	<b>53</b>
<b>III.2. Elaboration d'un protocole expérimental .....</b>	<b>58</b>
<b>III.2.1. Choix et préparations des substrats .....</b>	<b>58</b>
<b>III.2.1.1. Origine et nature .....</b>	<b>58</b>
<b>III.2.1.2. Traitement des surfaces .....</b>	<b>58</b>
<b>a) Préparation des substrats hydrophiles .....</b>	<b>58</b>
<b>b) Préparation des substrats très hydrophiles .....</b>	<b>58</b>
<b>c) Préparation des substrats hydrophobes .....</b>	<b>59</b>
<b>III.2.2. Préparation des films finis .....</b>	<b>60</b>
<b>III.2.2.1. Différentes techniques de dépôt.....</b>	<b>60</b>
<b>III.2.2.2. Notre méthode de dépôt .....</b>	<b>62</b>
<b>a) Préparation d'une solution de copolymère dispersé (méthode suggérée par Dalnoki-Veress) .....</b>	<b>62</b>
<b>b) Dépôt des nano-gouttes .....</b>	<b>63</b>

<b>III.2.3. Recuit</b> .....	63
<i>III.2.3.1. Mode opératoire</i> .....	63
<i>III.2.3.2. Effet du temps de recuit sous vide</i> .....	63
<i>III.2.3.3. Effet de la température de recuit</i> .....	67
a) <i>Structuration du 82K sous vide et du 63K sous argon</i> .....	67
b) <i>Effet d'une rampe croissante en température</i> .....	70
c) <i>Effet d'une première rampe en température</i> .....	73
d) <i>Effet d'une 2<sup>ème</sup> rampe croissante en température</i> .....	76
e) <i>Effet de l'environnement du recuit</i> .....	79
<b>III.3. Conclusion sur la mise au point d'un protocole expérimental</b> .....	80
<b>IV. Etude de la forme des gouttes</b> .....	<b>81</b>
<b>IV.1. Sur des substrats hydrophobes</b> .....	81
<b>IV.2. Sur des substrats hydrophiles</b> .....	84
<b>IV.2.1. Gouttes stratifiées</b> .....	86
<b>IV.2.2. Plots de copolymère</b> .....	93
<b>IV.3. Sur des substrats très hydrophiles</b> .....	98
<b>V. Influence de la pression de Laplace bidimensionnelle sur l'épaisseur lamellaire moyenne</b> .....	<b>113</b>
<b>V.1. Définition du rayon moyen de la nano-goutte multi-strates</b>	<b>114</b>
<b>V.1.1. Expressions générales</b> .....	114
a) Expression de $1/R_M$ .....	114
b) Expression de $1/R_M$ .....	114

<b>V.1.2. Cas particuliers des surfaces avec socle bicouche et des plots .</b>	<b>114</b>
<b>V.2. Protocole de mesure de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes multi-strates .....</b>	<b>115</b>
<b>V.3. Influence du rayon moyen de la goutte sur l'épaisseur lamellaire moyenne .....</b>	<b>115</b>
<b>V.3.1. Cas des gouttes élaborées à partir de substrats très hydrophiles (Coefficient d'étalement effectif proche de 0).....</b>	<b>115</b>
<i>V.3.1.1. Recuit sous vide à 160°C pendant 48h.....</i>	<i>115</i>
<i>V.3.1.2. Recuit sous vide à 170°C pendant 24h.....</i>	<i>121</i>
<b>V.3.2. Cas des gouttes élaborées à partir de substrats hydrophiles (coefficient d'étalement négatif, mouillage partiel).....</b>	<b>123</b>
<i>V.3.2.1. Recuit sous Argon à 170°C pendant 24h .....</i>	<i>123</i>
<i>V.3.2.2. Effet de masse molaire sur substrat hydrophile.....</i>	<i>127</i>
<i>V.3.2.3. Effet de la température de recuit (sur le 82K).....</i>	<i>130</i>
<b>VI. Conclusions générales.....</b>	<b>132</b>
<b>VII. Références bibliographiques .....</b>	<b>134</b>

## I. Objectifs de cette étude

Au cours des dernières décennies, beaucoup d'études ont porté sur l'organisation des copolymères à blocs en volume [1-4]. Du point de vue fondamental, les différentes structures des copolymères di-blocs en volume selon de la fraction molaire en poids des séquences composant le copolymère sont bien connues. Les films de copolymères di-blocs symétriques d'épaisseur nanométrique déposés sur un substrat solide s'organisent sous forme de lamelles qu'on sait rendre parallèles (alignement homéotropes) ou perpendiculaires (alignement homogène) au substrat. L'organisation homéotrope est souvent observée avec d'autres systèmes constitués de domaines amphiphiles tels que les cristaux liquides dans l'état smectique ou les films de phospholipides. Actuellement, les recherches sont principalement orientées vers l'étude de la structuration des copolymères blocs dans des géométries confinées [5, 6]. Ces études portent essentiellement sur des objets d'étendue infinie. Dans ce chapitre, nous nous intéressons au contraire à la structuration d'objets d'étendue finie (quelques microns), formés de domaines amphiphiles: les nano-gouttes de copolymères di-blocs symétriques déposées sur un substrat solide. Contrairement aux films infinis, la thermodynamique de ces objets est à priori gouvernée par des effets de bords comme la tension de ligne. Ces objets subissent alors une pression de Laplace bidimensionnelle importante et qui varie avec leur rayon  $R$  comme  $1/R$ . Cette pression 2D agit comme une contrainte externe qui peut être modulée en faisant varier la taille des domaines constituant l'objet d'étude. L'objectif de cette partie est de mettre en évidence son rôle sur la structure d'équilibre de ces objets.

Idéalement ces objets se réduisent à une simple monocouche ou bicouche. Mais, en pratique ils se structurent sous la forme de zigourats (ou pyramides stratifiées) constituées de plusieurs étages (gouttes terrassées) d'épaisseur nanométrique [6]. Chacun de ces étages est une lamelle parallèle au substrat. L'épaisseur lamellaire des gouttes est directement affectée par la pression 2D. Par conséquent, nous pouvons explorer la thermodynamique de ces systèmes en étudiant les variations de cette épaisseur lamellaire en fonction de la taille de la goutte. La technique adaptée pour la mesure de ces épaisseurs nanométriques est l'AFM (Microscopie à Force Atomique).

Ce chapitre est organisé comme suit :

- Dans une première partie, nous rappelons quelques éléments sur les copolymères blocs en volume.

- Dans une seconde partie, nous détaillons les études préliminaires nécessaires à l'élaboration de nano-gouttes de copolymères utilisables pour notre étude.
- Dans une troisième partie, nous étudions en détail les différentes formes de gouttes observées.
- Enfin, nous discutons les variations de l'épaisseur lamellaire moyenne en fonction de la taille des gouttes.

## II. Etude bibliographique sur la structuration des films minces et des nano-gouttes de copolymères à blocs

### II.1. Les films minces de copolymères à blocs

#### II.1.1. Rappels sur la Structuration

Les copolymères à blocs sont une classe particulière de polymères. Les polymères sont des substances constituées d'un ensemble de grandes molécules (ou macromolécules) formées par la répétition d'un même motif composé d'une ou de plusieurs unités de base reliées entre elles par des liaisons covalentes. Les unités structurales de répétition sont appelés les monomères. Si les unités de base sont identiques, il s'agit d'un homopolymère. Si les chaînes sont constituées de monomères de natures différentes, il s'agit d'un copolymère. Parmi les copolymères, on distingue les copolymères statistiques ou les copolymères séquencés selon que la répartition des monomères est aléatoire ou suit un ordre particulier. Dans cette dernière famille, on distingue les copolymères diblocs dont la chaîne macromoléculaire est formée de deux blocs de monomères de natures différentes. Si le nombre de monomères du bloc A est identique au nombre de monomères du bloc B, le copolymère est dit symétrique. Dans le cas inverse, il est dit dissymétrique (Figure III. 1).

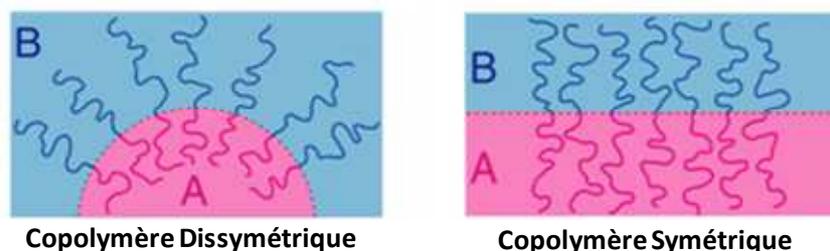
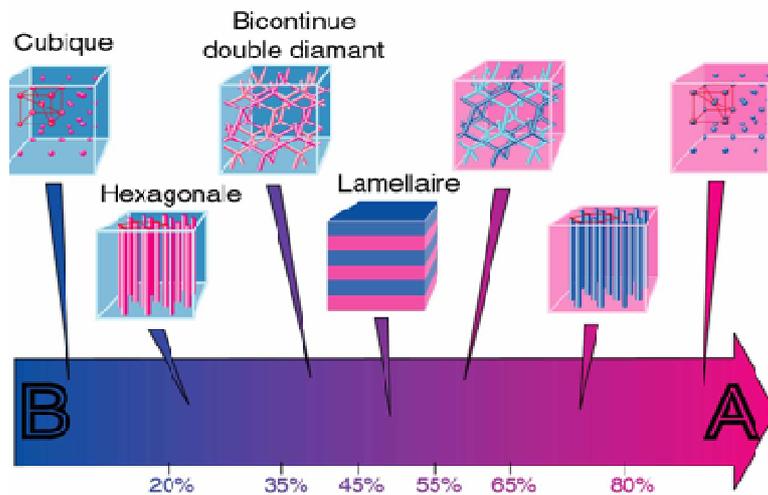


Figure III. 1 : Structuration de copolymère bloc

Les copolymères à blocs présentent des architectures particulières quand leurs séquences sont chimiquement très différentes et thermodynamiquement immiscibles. La séparation de phase entre ces deux séquences est limitée par la présence des liaisons covalentes liant les deux blocs, ce qui conduit à l'organisation du milieu en microdomaines réguliers et périodiques.

La structure mésoscopique obtenue dépend principalement de l'architecture du copolymère et de sa composition. Dans le cas de copolymères diblocs, nous pouvons différencier plusieurs morphologies (sphérique, cubique, hexagonale, bi continue et lamellaire) en fonction de la fraction molaire des blocs constituant le copolymère, ce qui conduit à un diagramme de phase tel que représenté sur la Figure III. 2.



**Figure III. 2:** Représentation des nanostructures formées par un copolymère dibloc AB. Les domaines roses et bleus représentent respectivement les blocs A et B.

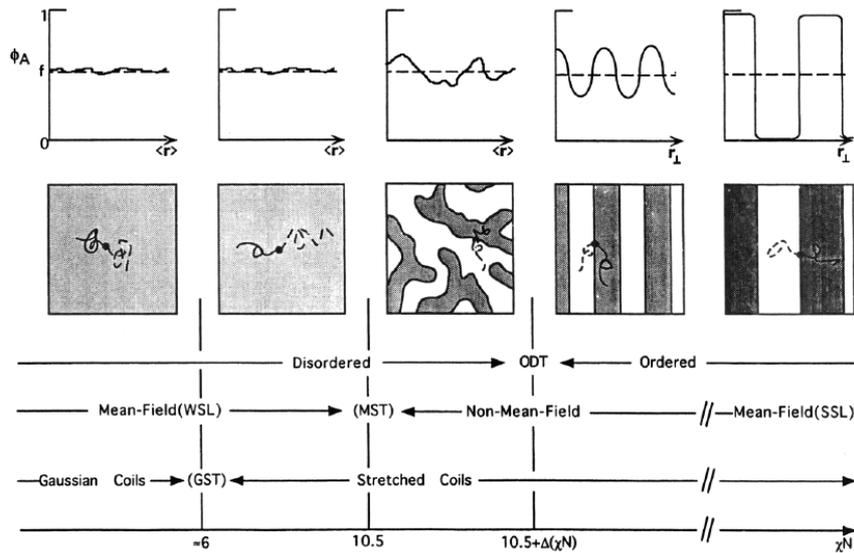
A une température inférieure à la température de transition vitreuse de l'un des deux blocs, le copolymère se trouve dans un état figé. La séparation de phase s'effectue lors du recuit de ce film à une température supérieure à la température de transition vitreuse des deux espèces composant le copolymère. L'état ordonné peut lui aussi être gelé en revenant à une température plus basse.

Sur le plan thermodynamique, la démixtion est provoquée par l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$  des deux blocs A et B. Toutefois, la minimisation des hétérocontacts entre les deux espèces s'accompagne d'une perte d'entropie du mélange qui s'oppose à la micro-séparation de phases. D'autre part, en diminuant l'épaisseur de l'interface entre A et B, la formation des phases provoque le confinement des points de jonction entre les deux blocs dans une région interfaciale réduite. Dans le cas où les termes de nature entropique  $\Delta S$  ne parviennent pas à

contrebalancer l'enthalpie de mélange  $\Delta H_m$ , l'enthalpie libre ( $\Delta H - T\Delta S$ ) du mélange est positive. Ceci favorise la démixtion des deux blocs et le copolymère forme un empilement de domaines alternés de A et de B.

L'enthalpie de mélange,  $\Delta H_m$  est proportionnelle au paramètre de Flory-Huggins,  $\chi_{A-B}$ . Pour un système donné, le degré de ségrégation des chaînes diblocs dépend uniquement du paramètre d'incompatibilité  $\chi N$  (où N est le degré de polymérisation des blocs), qui mesure la balance entre les contributions enthalpique (par  $\chi$ ) et entropique (par N) à l'énergie libre du matériau.

Pour un copolymère dibloc symétrique, si  $\chi N$  est faible ( $\chi N \ll 10$ ), l'effet entropique domine et le mélange est favorisé : c'est l'état désordonné. Au fur et à mesure que  $\chi N$  augmente, le terme enthalpique devient de plus en plus important dans l'enthalpie libre de mélange et conduit au développement de fluctuations de concentration de période comparable au rayon de giration du copolymère ; Si  $\chi N \cong 10$ , le système est faiblement ségrégé, le profil de concentration est sinusoïdal et les chaînes conservent une statistique gaussienne. Si  $\chi N$  augmente encore le système devient de plus en plus ordonné jusqu'à atteindre le régime de forte ségrégation ( $\chi N \gg 10$ ) dans lequel les microdomaines ordonnés sont parfaitement définis.



**Figure III. 3:** Représentation schématique des différents régimes décrivant l'organisation des copolymères à blocs en fonction du pouvoir de ségrégation  $\chi N$ .  $\Phi_A$  représente l'amplitude des fluctuations locales de composition [7].

Lors du recuit d'un film mince de copolymères diblocs symétriques, le rôle des deux surfaces externes est prépondérant. L'espèce chimique présentant la plus faible tension de surface se localise préférentiellement au contact de chacune des surfaces externes, toujours dans le but de limiter l'énergie libre du film.

Le volume total du copolymère initialement déposé est conservé pendant et après le recuit puisque le copolymère ne s'évapore pas et que le système est incompressible. A l'équilibre thermodynamique, le film est composé d'un empilement de lamelles (ABBA) ou (BAAB) parallèle au substrat (Figure III. 4). La période lamellaire est notée  $L$ .

Un film d'épaisseur moyenne intermédiaire présentera après recuit une coexistence entre des régions ayant les deux épaisseurs autorisées les plus proches, de part et d'autre de l'épaisseur moyenne. La différence d'épaisseur entre ces régions est  $L$ , et peut donc être facilement mesurée [8]. Nous appelons  $H$  l'épaisseur du film dans l'état ordonné. A l'équilibre,  $H$  correspond à un nombre entier de monocouches (d'épaisseur  $L/2$ ) dont la parité dépend des affinités relatives des deux blocs avec la surface solide et avec l'air. Il est pair ( $H_{\text{local}} = 2n$  ( $L/2$ ),  $n$  entier) si la même espèce est préférée aux deux interfaces, et impair ( $H_{\text{local}} = (2n+1) L/2$ ) dans le cas contraire [4]. L'épaisseur du film est donc quantifiée.

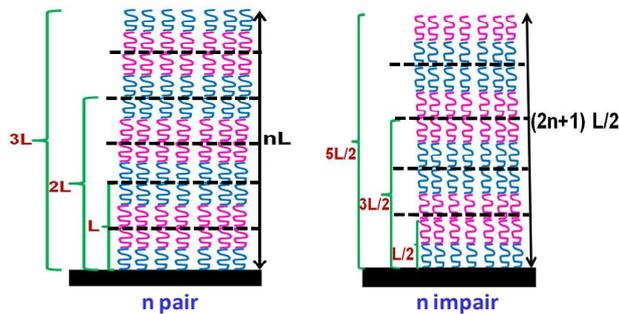


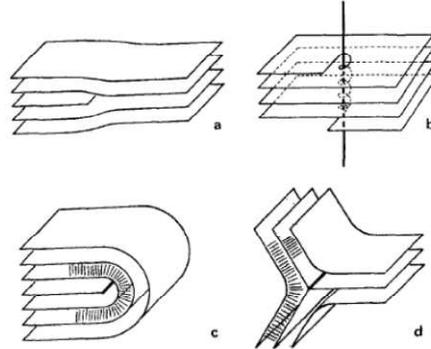
Figure III. 4 : Organisation des lamelles empilées. Les couches bleues et roses représentent respectivement les blocs A et B.

### II.1.2. Dislocations dans les films de copolymères di-blocs

Les copolymères à blocs symétriques appartiennent à la phase smectique A (SmA). Les molécules conservent une orientation moyenne commune et elles s'organisent en couches parallèles les unes aux autres. Elles présentent un ordre positionnel dans une direction de l'espace et la direction normale aux couches est la même que la direction moyenne des molécules. Dans la phase smectique A, les molécules restent libres de se mouvoir dans les couches comme dans un liquide bidimensionnel. On peut donc parler d'empilement "solide" de couches, elles-mêmes "liquides". Le coût énergétique pour comprimer ou dilater ces

lamelles est élevé, ce qui conduit à l'apparition de différents types de défauts linéaires qui sont de majoritairement des dislocations.

De manière générale, une dislocation est caractérisée par son vecteur de Burger  $b$  dont la norme représente l'amplitude de la déformation qu'elle engendre.



**Figure III. 5:** Les dislocations d'un smectique. a) Dislocations de translation coin. b) Dislocation de translation vis. c) Dislocations de rotation +1/2. d) Dislocation de rotation -1/2 [9].

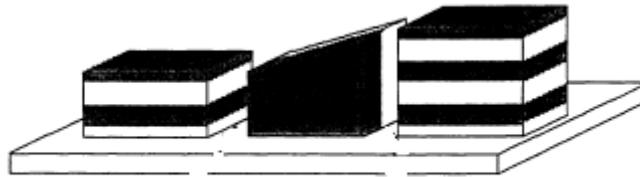
Les différents défauts linéaires ont été clairement décrits dans le cas des cristaux liquides smectiques A et sont présentés sur la Figure III. 5 :

1. Les dislocations de translation de vecteur Burgers  $|b| = nd$  où  $d$  est l'épaisseur d'équilibre des couches smectiques, et les dislocations coins ( $b$  perpendiculaire à la ligne de dislocation), qui correspondent à la terminaison d'un plan smectique (Figure III. 5a); les dislocations vis ( $b$  parallèle à la ligne de dislocation), qui connectent les plans smectiques entre eux (Figure III. 5b)
2. Les dislocations de rotation ou disinclinaisons, de vecteur  $\Omega$  tel que  $|\Omega| = n\pi$ . Dans un SmA une dislocation de rotation isolée est de type dièdre ( $\Omega //$  à la ligne) ou rectiligne ( $\Omega$  confondu avec la ligne). Les Figure III. 5c et 5d illustrent les cas possibles lorsque l'axe de rotation passe par l'extrémité des molécules et que l'angle de rotation est  $\pi$ .
3. Les coniques focales, qui sont les singularités associées à des déformations de grande amplitude du système lamellaire mais sans variation d'épaisseur des couches. Ces déformations sont possibles à cause du caractère liquide des molécules à l'intérieur des couches, qui leur permet de glisser les unes sur les autres.

Ces défauts existent en particulier dans des structures lamellaires de copolymères à blocs.

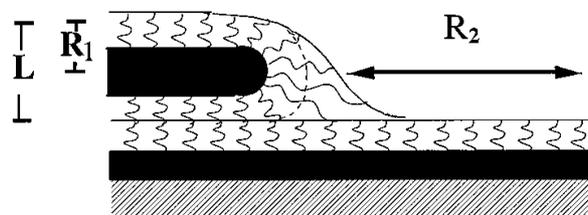
Carvalho et al. [2] ont observé des gouttes terrassées de copolymères PS/PMMA déposées sur un substrat de carbone. Ils soupçonnent la présence de défauts enterrés qui permet d'expliquer les variations importantes d'épaisseur mesurées par AFM au bord des terrasses. La

microscopie électronique à transmission montre que les lamelles constituant les terrasses sont orientées de façon homéotrope (lamelles parallèles au substrat), mais que cette homéotropie disparaît en bord de terrasse pour être remplacée par un alignement des lamelles orthogonal au substrat (orientation homogène). La jonction entre les deux structures se fait progressivement par torsion des lamelles. Le modèle (*cf.* Figure III. 6) considère que l'alignement homogène des lamelles au niveau du défaut (ou du bord des terrasses) s'étend jusqu'au substrat.



**Figure III. 6 :** Schématisation du défaut au niveau d'une marche entre deux étages d'une goutte terrassée de copolymère di-blocs symétrique [2]

Liu et al.[10] ont réalisé une étude par AFM et TEM sur des copolymères PS/PVP déposés sur des substrats d'oxydes natifs ( $\text{SiO}_2$ ) de wafer de silicium et proposent un modèle sur la base de considérations énergétiques pour lequel les défauts en bord de terrasse sont constitués de chaînes étirées (*cf.* Figure III. 7). Ce modèle considère que le défaut en bord de terrasse ne s'étend pas jusqu'au substrat contrairement au modèle de Carvalho et al., mais que les lamelles restent homéotropes. Le défaut est donc une simple dislocation. Le profil de la surface libre est fonction de la distance entre les dislocations et le substrat. Cette configuration est la plus fréquente.



**Figure III. 7 :** Schéma d'un dislocation coin au bord d'un trou à la surface d'un film de copolymère PS-PVP [10].

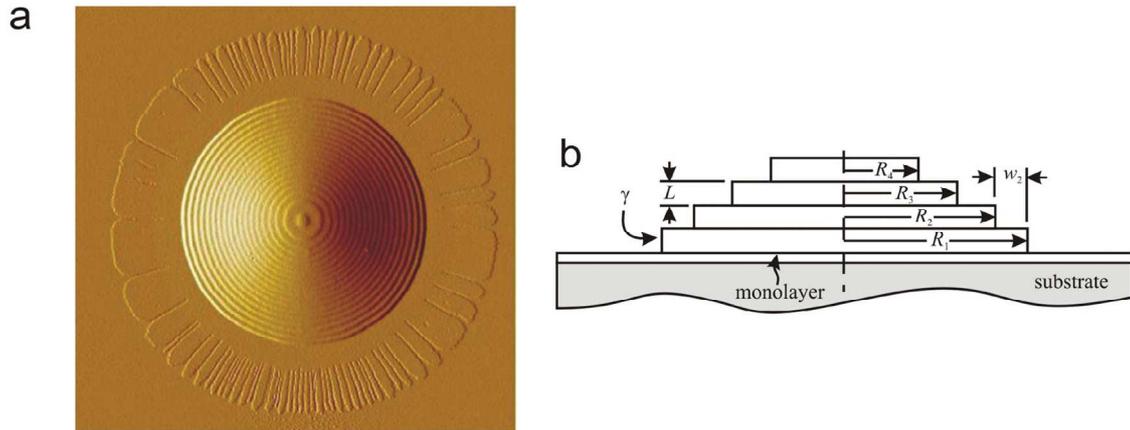
## II.2. Les nano-gouttes de copolymères à blocs : Structuration et formes de goutte

L'étalement des gouttes de liquides sur des substrats solides a occupé de nombreux chercheurs [11-13]. D'autre part, la compréhension détaillée de la dynamique des gouttes est cruciale pour de nombreux procédés industriels [14] (par exemple la nano-lithographie, fabrication de bio-puces). Le mouillage d'une surface par des gouttes de fluides simples [15, 16], mais aussi par des liquides plus complexes, comme des liquides de polymères, a donc reçu beaucoup d'attention [11-13]. Les liquides simples qui ne mouillent pas le substrat forment à l'équilibre des calottes sphériques. Cependant, hors équilibre, la forme des gouttes peut s'écarter de la forme sphérique simple lors de son étalement sur le substrat. Les expériences sur les liquides [17] et les cristaux liquides [18], ainsi que les simulations de la dynamique moléculaire sur des molécules à courte chaîne [19] ont montré que les gouttes peuvent être terrassées. Cette structuration en couches moléculaires peut s'observer aussi bien en situation de mouillage total (pendant l'étalement) qu'en situation de mouillage partiel (à l'équilibre), notamment avec des fluides complexes tels que les cristaux liquides et les copolymères à blocs [2, 20, 21].

Dans cette étude, nous nous focalisons sur les formes de gouttes de copolymères di-blocs symétriques. A l'équilibre, ces gouttes sont formées de disques circulaires concentriques de rayon décroissant à partir de la surface solide et présentent des profils en terrasses. Nous rappelons ci-dessous les travaux antérieurs, expérimentaux et théoriques sur ces profils de gouttes.

Croll et al [6] ont constaté qu'un copolymère dibloc symétrique forme des gouttes qui s'écarterent de la calotte sphérique classique pour présenter une forme quasi-conique, assimilée à une hyperbole pour traiter continument la transition sphère/cône. Le copolymère à blocs utilisé est un PS-b-PMMA (polystyrène-bloc-polyméthacrylate de méthyle) de masse molaire moyenne  $M_n$  comprise entre 21 et 104 Kg/mol. La Figure III. 8a, tirée de la réf. [6], illustre la morphologie de ces gouttes, observées par AFM. Les bords des lamelles ne sont observables que sur l'image AFM d'amplitude erreur. Chaque strate de la goutte est une bicouche PMMA-PS/PS-PMMA circulaire. Le bloc PMMA mouille le substrat puisqu'il possède une plus grande affinité pour la surface que le bloc PS. Par contre, le bloc PS qui a une tension de surface plus faible avec l'air que le bloc PMMA, est en contact avec l'air. Le film est donc

constitué d'un nombre impair de monocouches PMMA-PS. On parle alors d'un mouillage asymétrique [1-3]. Le minimum de l'énergie libre du système est obtenu en considérant la moitié de la lamelle (i.e. une monocouche) au niveau du substrat, suivie par des lamelles complètes (i.e. des bicouches) formant la séquence : SiO<sub>2</sub>/PMMA-PS/PS PMMA PMMA-PS/....., chaque bicouche présentant une hauteur lamellaire L identique.



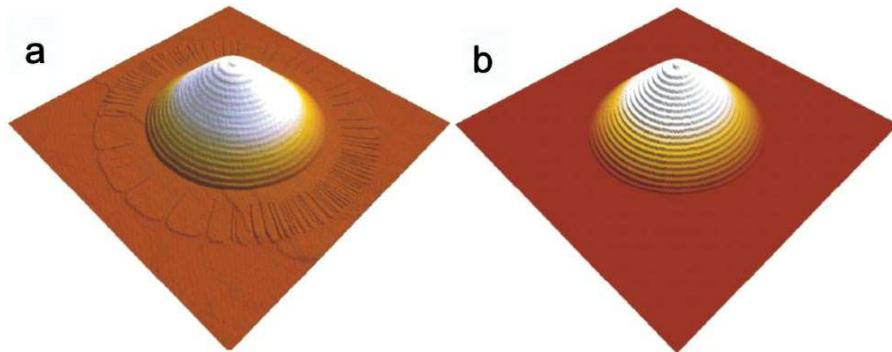
**Figure III. 8:** a) Image AFM d'« amplitude erreur » b) schéma d'une goutte ordonnée désignant les paramètres pertinents : épaisseur de bicouche L, rayon de disque R<sub>i</sub>, tension de bord γ, et la largeur de terrasse w<sub>i</sub> selon la réf. [6]

Le comportement des bicouches est expliqué par un modèle simple supporté par la Figure III. 8b. Ce modèle suppose que la goutte est constituée d'une monocouche PMMA-PS en cours d'étalement, ce qui se produit très lentement, et de n bicouches de rayons respectifs R<sub>i</sub> formant une goutte centrale presque à l'équilibre. Le nombre n et les rayons R<sub>i</sub> sont ajustés de façon à minimiser l'énergie libre totale de la goutte,

$$\frac{F}{2\pi} = \gamma \sum_{i=1}^n R_i + \sum_{i=2}^n R_i U(w_i) \quad \text{Eq. (III. 1)}$$

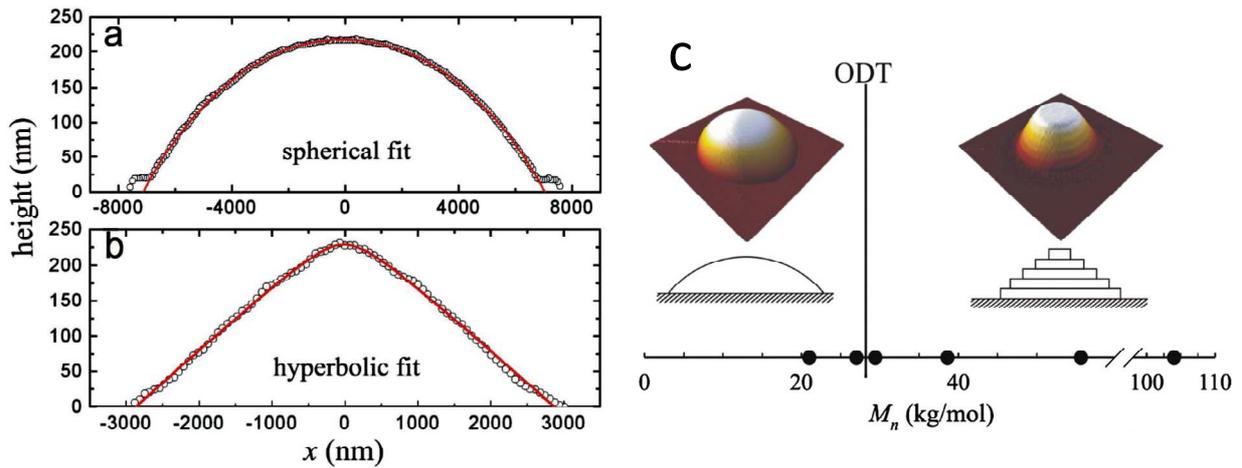
Dans le cas du PMMA-PS, la monocouche est ancrée sur le support solide. L'énergie de surface des surfaces horizontales PS-air est constante parce que leur surface totale est constante. La seule variation de surface qui peut se produire est celle de l'interface PS-air au niveau des marches verticales; cette partie de l'énergie de surface PS-air n'est qu'une composante de l'énergie totale des bords des bicouches. Le dernier terme de l'énergie libre dans l'expression (III.1) représente une répulsion entre les bords adjacents et dépend des largeurs respectives des strates w<sub>i</sub> = R<sub>i-1</sub> - R<sub>i</sub>, avec i > 1. La source de cette répulsion est conceptuellement simple. En effet, les strates ne présentent pas des bords de forme idéale comme représentés sur la Figure III. 8b. Leur forme d'équilibre est dictée par une compétition

entre la tension PS-air qui tend à lisser les bords, et l'élasticité effective des bicouches qui favorise une épaisseur uniforme [22]. Pour les grandes strates isolées, cette compétition sélectionnera un profil thermodynamique idéal avec une certaine longueur d'échelle caractéristique  $\xi$  sur laquelle la bicouche acquiert son épaisseur uniforme  $L$ . Quand la séparation  $w_i$  entre les strates devient inférieure à cette longueur caractéristique, la forme des strates s'écarte du profil idéal, ce qui s'accompagne d'une augmentation de l'énergie libre. Cet excès d'énergie représente l'interaction effective  $U(w_i)$ , responsable de la répulsion bord-bord. Selon les auteurs, la forme des gouttes n'est pas particulièrement sensible aux détails de cette répulsion et on peut la représenter arbitrairement par la forme simple  $U(w_i) = U_0 \exp(-w_i/w_0)$ , où  $U_0$  et  $w_0$  sont aussi des paramètres d'ajustement. Naturellement, l'énergie libre doit être minimisée par rapport à  $n$  et  $R_i$  sous la contrainte que le volume total,  $V = \pi L \sum_{i=1}^n R_i^2$  de la goutte reste constant. La forme d'équilibre de la goutte est obtenue pour chaque valeur de  $n$  en introduisant un multiplicateur de Lagrange (une pression  $P$ ), qui conduit à minimiser  $\Omega = F - PV$  par rapport aux différents  $R_i$ . Le travail est numérique.



**Figure III. 9:** (a) Image AFM en 3D de la goutte de copolymère bloc présentée en fig. 8. (b) La goutte simulée pour le meilleur ajustement du modèle. Pour faciliter la comparaison, le même rendu de surface est utilisée [6].

La Figure III. 9 montre la topographie obtenue par AFM ainsi qu'une goutte simulée après ajustement des paramètres (les paramètres du modèle  $L=19$  nm,  $V= L \times 1.68 \times 10^4 \mu\text{m}^2$  et  $R_1 = 8.78 \mu\text{m}$ ). Les paramètres ajustés sont  $W_0/L = 1$  et  $U_0/\gamma = 1.1 \times 10^6$ . Ce modèle est en très bon accord avec les données expérimentales. Le profil macroscopique de la goutte déterminé par le modèle est une hyperbole. Ainsi, les gouttes d'un fluide anisotrope forment un « bouchon » de forme hyperbolique, plutôt que la calotte sphérique observée pour un fluide isotrope (cf. Figure III. 10(a et b)).



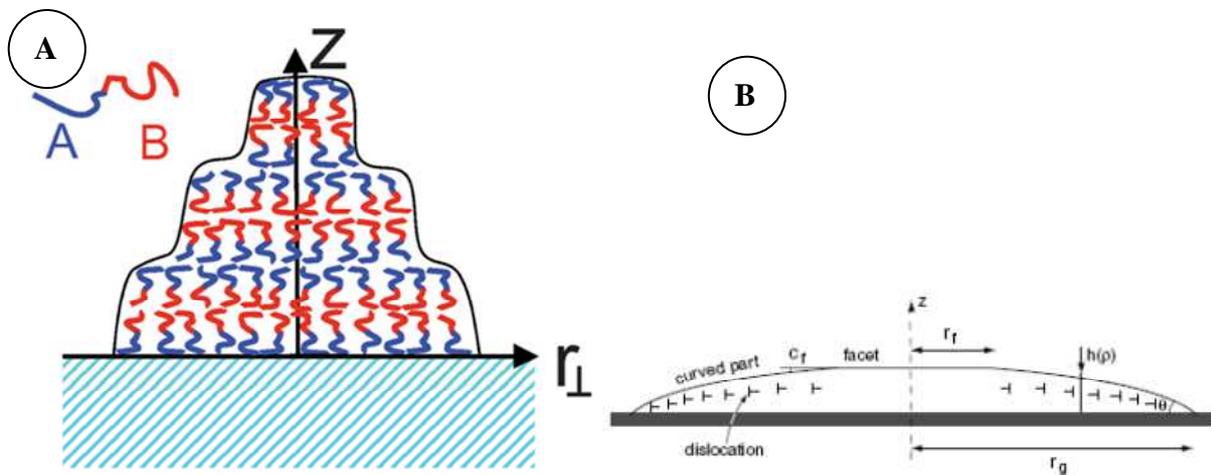
**Figure III. 10:** Profil AFM et fit d'une goutte de PS-b-PMMA a) désordonnée sphérique (27K), b) ordonnée hyperbolique (55.6K) ; c) Diagramme de phase d'une goutte ordre/désordre en fonction de la masse molaire à une température de 180°C.

Pour différencier quantitativement les profils des gouttes ordonnées et désordonnées, Croll et al. ont ajusté ces profils avec l'équation générale  $0 = Ax^2 + Bxy + Cy^2 + Dx + Ey + F$  ( $x$  étant le rayon et  $y$  la hauteur de la goutte). Si la goutte est une calotte sphérique, le discriminant  $\Delta = B^2 - 4AC$  est  $< 0$  tandis que pour une forme hyperbolique  $\Delta > 0$ . Notons que  $\Delta = 0$  correspondrait à une parabole. Les résultats sont présentés sur la Figure III. 10c. Les ajustements ont été effectués sur un ensemble de gouttes de masse variable. Cela leur permet de définir la masse molaire à partir de laquelle la goutte passe d'une forme désordonnée à une forme ordonnée. Cette masse est égale à  $M_n \approx 28$  kg/mol pour des recuits effectués à la température ODT, ce qui correspond à sa valeur en volume [21]. **Notons que cette approche exclut les formes facettées régulièrement observées avec les cristaux liquides.**

Oswald et al. [20] se sont aussi intéressés aux cristaux liquides smectiques A, un autre fluide complexe connu pour former des gouttes stratifiées. La goutte du cristal liquide smectique A étudié, le 8CB, déposée sur un substrat de verre, est observée par interférométrie de Michelson. Celle-ci se structure sous la forme d'une calotte dont le sommet est aplati, d'où l'appellation de « goutte facettée ». Cette structure peut être décrite comme un empilement de disques circulaires de cristaux liquides analogue à celui présenté sur la Figure III. 11A pour les copolymères [5]. Cependant, cette structure impose de la même façon une pénalité énergétique liée à la surface latérale. Oswald [20] a proposé une autre description de la structure de la goutte, dans laquelle les marches créés par les empilements de couches sont remplacés par des dislocations en volume permettant aux différentes couches de se courber parallèlement à la surface (*cf.* Figure III. 11B). Cette morphologie réduit l'énergie de surface

par rapport à l'énergie d'interaction élastique, mais elle exige la création de défauts internes qui sont coûteux en énergie. La balance entre l'énergie interfaciale qui favorise la forme sphérique, l'ordre lamellaire qui favorise la structure conique et la déformation en volume qui tente de réconcilier les deux conduits à un profil de goutte courbé, mais moins qu'une calotte sphérique.

Par conséquent il n'est pas évident de déterminer quelle morphologie est énergétiquement favorable. Malheureusement, la structure détaillée n'a pas pu être identifiée parce que les épaisseurs typiques de couches de cristal liquide sont trop petites pour les résoudre optiquement et la goutte est trop liquide pour en étudier le profil par AFM.



**Figure III. 11 :** Représentation schématique d'une goutte de copolymère dibloc AB symétrique ( $f = 0,5$ ) avec 3 périodes de couches lamellaires circulaires dans une géométrie en terrasse [5]. B) Représentation de dislocation au bord d'une goutte de cristaux liquides selon Ostwald

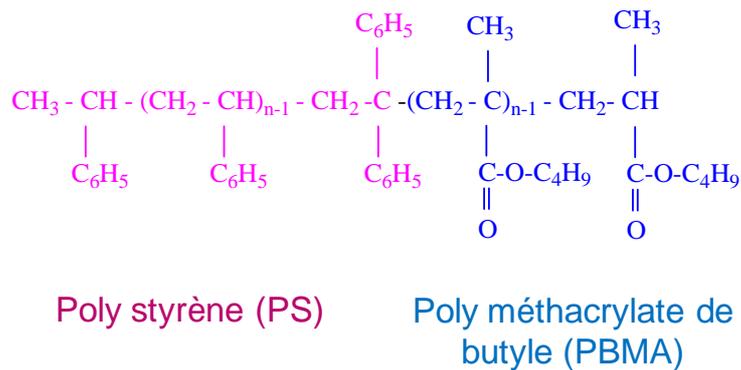
Kim et al. [5] ont proposé une approche numérique visant à prédire la morphologie et la structure interne des gouttes d'un copolymère à blocs symétrique sur un substrat dans le cas d'une très petite goutte. Pour la modélisation, la région air (ou vide) entourant la goutte est remplacée par un homopolymère infiniment long et ayant un comportement neutre en terme d'énergie de surface vis à vis des deux blocs composant le copolymère. La structure de la goutte est modélisée en utilisant la théorie du champ self-consistant (SCFT) dans un système de coordonnées cylindriques. La modélisation montre que la goutte se structure sous la forme d'un empilement de couches lamellaires circulaires homéotropes. Quand le paramètre d'étalement qui est toujours négatif, augmente, la goutte formée s'écrase sur le substrat, son sommet est facetté, mais son profil latéral est proche d'une forme sphérique. Ces résultats sont en contradiction avec les expériences de Croll et al [6], qui ont trouvé une forme conique.

Pour résumer, les expériences de Croll et al. montrent des formes de gouttes coniques, avec des angles de contact faibles, les expériences d'Oswald montrent des gouttes facettées avec un profil latéral courbé, et les calculs numériques de Kim prédisent également des profils courbés, mais avec des angles de contact élevés. Les discussions menées dans la littérature sur la courbe des profils montrent clairement la corrélation entre la courbure, qui minimise l'interface libre, et une déformation en volume, soit des lamelles de l'empilement (distorsions élastiques), soit de l'arrangement des lamelles (défauts).

### III. Les nano-gouttes de copolymères à bloc PS/PBMA

#### III.1. Caractéristiques chimiques et physiques

Le copolymère symétrique utilisé dans notre étude est le polystyrène-bloc-polyméthacrylate de butyle (PS-b-PBMA), dont la formule développée est:



Le diagramme de phase du PS-b-PBMA, obtenu expérimentalement à partir d'un copolymère massif [23], est représenté sur la Figure III. 12. Il indique les températures des transitions ordre-désordre observées pour différentes masses molaires du bloc PS en fonction de la fraction molaire. A partir de la Figure III. 12, nous constatons que le PS-b-PBMA a la particularité de présenter deux températures de transition ordre-désordre notées, UDOT<sup>1</sup> et LDOT<sup>2</sup> [24] lorsque la masse molaire du copolymère symétrique est inférieure à 110000 g/mol. Lorsque la température de recuit du copolymère est inférieure à la température UDOT ou supérieure à la température LDOT, le copolymère s'ordonne, tandis qu'il est désordonné

<sup>1</sup> UDOT : Upper disorder-order temperature

<sup>2</sup> LDOT : Lower disorder-order temperature

pour des températures intermédiaires. Ces températures sont en général déterminées par le SAXS (Small Angle X ray Scattering) ou par diffusion de neutrons [25].

Pour cette étude, nous avons étudié le PS-b-PBMA pour deux masses molaires moyennes en nombre égales à 63 kg.mol<sup>-1</sup> et 82 kg.mol<sup>-1</sup> et dénommés respectivement 63K et 82K. Les températures LDOT pour le 63k et le 82k sont estimées à partir de la Figure III. 12 et sont respectivement égales à 250°C et 155°C. Notons que la température LDOT pour le 63k est proche de la température de dégradation du copolymère qui est estimée entre 275 et 310°C [26-28]. Notons que les appellations UDOT (upper) pour la température de transition la plus basse et LDOT (lower) pour la plus haute sont une grande source de confusion.

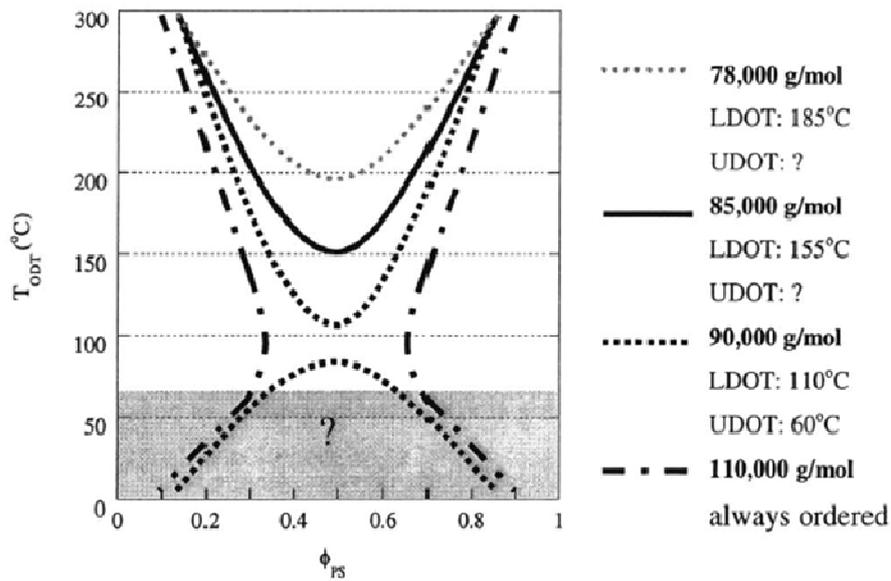


Figure III. 12 : Diagramme de phase de PS-b-PBMA [23]

L'équation (III.2) est donnée pour un copolymère à bloc PS-b-PBMA symétrique où le bloc PS est deutéré [29] :

$$\chi * 10^{-2} = 2.972 - 0.00216N \quad \text{Eq. (III. 2)}$$

Cette équation permet de calculer le paramètre  $\chi$ . Il est égal à 0,018 pour le 63K et 0,015 pour le 82K. Cependant, la deutération du bloc PS peut entraîner une augmentation du paramètre  $\chi$  du système [29]. Dans le cas du 63K et du 82K, le PS-b-PBMA présente un régime de ségrégation faiblement fort et moyennement fort puisque  $\chi N$  est respectivement égal à 9,7 et 10,3 pour une température de 150°C.

A l'équilibre thermodynamique, le PS-b-PBMA s'ordonne sous la forme d'un empilement lamellaire homéotrope. Le PBMA se place au contact de l'air et du substrat car c'est l'espèce qui présente la plus faible tension de surface avec ces milieux ( $\gamma_{PBMA/Air} < \gamma_{PS/Air}$  et  $\gamma_{PBMA/substrat} < \gamma_{PS/substrat}$ ). D'après la référence [30], les tensions de surface entre les deux blocs et l'air sont à 140°C :  $\gamma_{PBMA/air} = 24.10^{-3}$  N/m et  $\gamma_{PS/Air} = 32,1.10^{-3}$  N/m. Une autre donnée importante est la tension de surface entre les deux espèces,  $\gamma_{PS/PBMA}$ , qui a été évaluée dans la référence [31].

La période caractéristique de l'empilement lamellaire L est l'épaisseur d'une bicouche PBMA-PS/PS-PBMA [8, 32, 33]. L résulte d'un équilibre entre l'énergie de surface des interfaces PBMA-PS et l'énergie élastique stockée dans les chaînes allongées. La connaissance de ce paramètre est importante pour notre étude qui est basée sur les variations de l'épaisseur lamellaire moyenne des gouttes de copolymère.

Sa valeur a été déterminée expérimentalement par AFM, pour des films de PS-b-PBMA de masse molaire moyenne égale à 78 095 g/mol et recuits sous azote à 125°C. L est égale 30 nm [8]. Pour des films recuits sous vide à 150°C, L est égale à 31 nm [34]. La valeur de l'épaisseur lamellaire pour le 63K peut être estimée à partir d'une étude réalisée sur des films de P(S(D)-nBMA), où le bloc PS est deutéré, en fonction de la masse molaire moyenne. Cette étude donne une variation linéaire de L avec la masse molaire en nombre (Figure III. 13) [35]:

$$L = 0,1807Mn + 15,63 \quad \text{Eq. (III. 3)}$$

A partir de l'équation (III.3), la valeur de L pour un copolymère de masse 63K est égale à 27nm tandis que L est égale à 30 nm pour le 82K. D'après les auteurs de l'étude, la deutération du PS augmente la valeur de la période lamellaire L. La période lamellaire L pour le 63k peut être déterminée également par la relation suivante [36]:

$$L = 4 \left( \frac{3}{\pi^2} \right)^{1/3} \frac{b}{\sqrt{6}} N^{2/3} \chi^{1/6} \quad \text{Eq. (III. 4)}$$

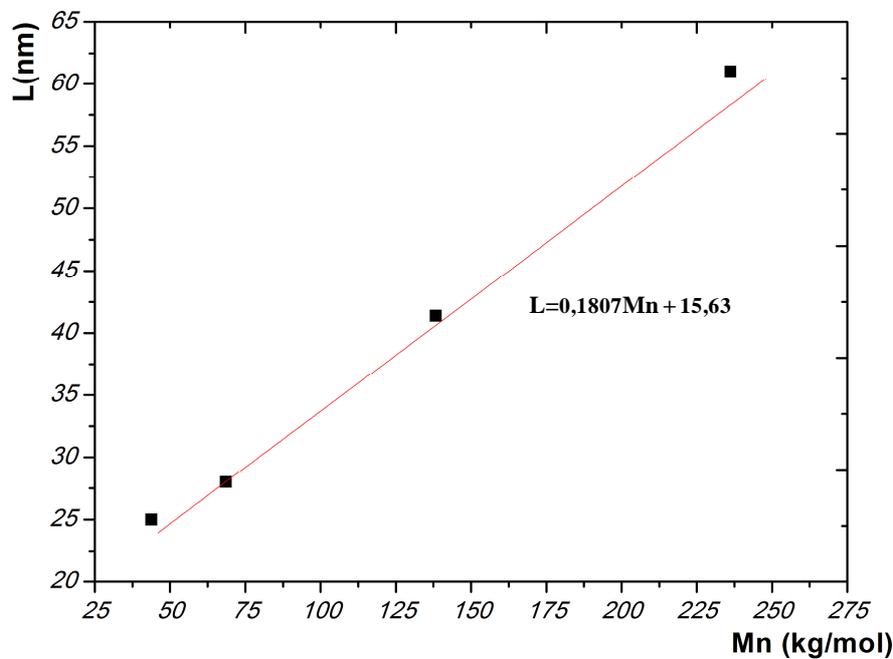
Si on considère que la valeur de L déterminée expérimentalement pour le 82K est égale à 30 nm [8], alors à partir de l'équation (III.4), on trouve :

$$L_{(63K)} = L_{(82K)} \left( \frac{N_{(63K)}}{N_{(82K)}} \right)^{2/3} \left( \frac{\chi_{(63K)}}{\chi_{(82K)}} \right)^{1/6} = 26 \text{ nm}$$

Enfin, la théorie de Semenov [37] permet d'estimer la largeur de l'interface entre les blocs de nature différentes, par la relation suivante :

$$a_I = \frac{2b}{\sqrt{6\chi}} \left[ 1 + \frac{1,34}{(\chi N)^{1/3}} \right] + \text{Corrections} \quad \text{Eq. (III. 5)}$$

Les corrections exprimées dans l'équation (III.5) prennent en compte les effets des bouts de chaînes et des fluctuations de concentrations au niveau de l'interface. Le paramètre  $b$  est la longueur moyenne d'un segment de la chaîne du copolymère. Pour le copolymère PS/PBMA, cette valeur a été déterminée par des expériences de diffusion de neutrons et elle est estimée à 0,78 nm. La largeur de l'interface entre les couches de natures différentes déterminée à partir de l'équation (III.5) vaut 7,6 nm pour le 63K et 8,4 nm pour le 82K.



**Figure III. 13 :** Variation de la période lamellaire  $L$  en fonction de  $M_n$  sur des films de P(S(D)-nBMA) recuit à 151°C[35].

Les différents paramètres de deux copolymères utilisés dans notre étude, 63K et 82K sont regroupés respectivement dans le Tableau III. 1 et le Tableau III. 2. Chaque tableau présente la masse molaire moyenne en nombre, l'indice de polymolécularité, la température ordre-désordre ( $T_{LDOT}$ ) des copolymères, le paramètre d'incompatibilité  $\chi N$ , l'épaisseur lamellaire  $L$  et la largeur de l'interface  $a_I$ , ainsi que la température de transition vitreuse et la température de dégradation de chaque bloc.

<b>63 K</b>			
	<b>PS-b-PBMA</b>	<b>PS</b>	<b>PBMA</b>
<b>Mn (g/mol)</b>	63 000	31 000	32 000
<b>Ip</b>	1,08	-	-
<b>Tg</b>	-	98°C	23°C
<b>T<sub>LDOT</sub></b>	>250°C	-	-
<b>T<sub>deg</sub></b>		Entre 280°C et 320°C [26, 27]	400°C [28]
<b>χ<sub>N</sub></b>	9,7	-	-
<b>L (nm)</b>	27	-	-
<b>a<sub>I</sub> (nm)</b>	7,6	-	-

**Tableau III. 1 :** Paramètres de PS-b-PBMA 63K.

Mn : Masse molaire moyenne en nombre[38], Ip : Indice de polymolécularité [38], Tg : Température de transition vitreuse [38], T<sub>LDOT</sub> : Température ordre-désordre[39], T<sub>deg</sub> : Température de dégradation, χ<sub>N</sub> : Paramètre d'incompatibilité, L : Epaisseur lamellaire, a<sub>I</sub> : Largeur de l'interface.

<b>82 K</b>			
	<b>PS-b-PBMA</b>	<b>PS</b>	<b>PBMA</b>
<b>Mn (g/mol)</b>	82 000	40 000	42 000
<b>Ip</b>	1,04	-	-
<b>Tg</b>	-	113°C	30°C
<b>T<sub>LDOT</sub></b>	~ 155°C	-	-
<b>T<sub>deg</sub></b>		Entre 280°C et 320°C [26, 27]	400°C [28]
<b>χ<sub>N</sub></b>	10,3	-	-
<b>L (nm)</b>	29,87	-	-
<b>a<sub>I</sub> (nm)</b>	8,4	-	-

**Tableau III. 2:** Paramètres de PS-b-PBMA 82K.

Mn : Masse molaire moyenne en nombre[30], Ip : Indice de polymolécularité[30], Tg : Température de transition vitreuse[30], T<sub>LDOT</sub> : Température ordre-désordre[40], T<sub>deg</sub> : Température de dégradation, χ<sub>N</sub> : Paramètre d'incompatibilité, L : Epaisseur lamellaire, a<sub>I</sub> : Largeur de l'interface.

Notre système présente:

1. Un régime de ségrégation faible pour les masses moléculaires choisies ( $\chi_N < 10,5$ )
2. Deux températures de transitions UDOT et LDOT. L'UDOT ne peut pas être identifiée à cause de sa proximité de la température de transition vitreuse Tg du copolymère.
3. Une T<sub>LODT</sub> d'environ 155°C pour le 82K et, supérieure à 250°C pour le 63K. Cette dernière température est proche de la T° de dégradation du PS (définie autour de 280°C). La température LDOT définit la température au-dessus de laquelle le copolymère s'ordonne.

## III.2. Elaboration d'un protocole expérimental

### III.2.1. Choix et préparations des substrats

#### III.2.1.1. Origine et nature

Le substrat utilisé afin de réaliser le dépôt des nano-gouttes de copolymère est un wafer de silicium recouvert d'une couche d'oxyde de 106 nm d'épaisseur et appelé « surf ». La rugosité des surfaces est égale à 0,5Å.

#### III.2.1.2. Traitement des surfaces

##### a) Préparation des substrats hydrophiles

Les échantillons sont déjà découpés sous forme de carrés. Avant dépôt de la goutte, on applique un nettoyage par l'UV-Ozone pendant 10 min. Ce traitement a pour but de procéder à une oxydation complète de toutes les impuretés organiques adsorbées à la surface et d'améliorer les propriétés hydrophiles de la surface. L'hydrophilie de la surface est confirmée par l'angle de contact très faible d'une goutte d'eau (volume de la goutte inférieur à 2 µL) déposée sur la surface.

Pour certaines expériences, nous avons réalisé des traitements supplémentaires pour rendre les surfaces plus hydrophiles ou plus hydrophobes. Ces protocoles expérimentaux supplémentaires sont:

##### b) Préparation des substrats très hydrophiles

Les substrats de Si oxydés sont placés dans des béchers contenant une solution de piranha (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30:70 % en volume). Cette immersion est maintenue à une température de 50°C pendant 30min. Puis les substrats sont rincés à l'eau bi-distillée et sont finalement séchés par un courant d'azote anhydre et pur. L'hydrophilie de la surface est confirmée par le mouillage presque total (angle non mesurable) d'une goutte d'eau (volume de la goutte inférieur à 2 µL) déposée sur la surface.

**c) Préparation des substrats hydrophobes**

Le protocole est identique au précédent avec une étape supplémentaire. Les échantillons sont fixés sur une lamelle et déposés au dessus d'un bécher contenant de hexaméthylsilazane (HMDS). L'ensemble est enfermé pendant 4 heures dans un sac à gant maintenu sous flux d'azote qui contient un bécher d'eau distillée.

Le traitement de la surface de silicium par HDMS (*cf.* Figure III. 14) abaisse l'énergie de surface du silicium oxydé qui devient hydrophobe, et aussi moins mouillant pour les liquides organiques. La procédure de greffage est la suivante :



**Figure III. 14:** Formule chimique de l'hexaméthylsilazane (HMDS)

La surface est nettoyée par UV-Ozone, ce qui multiplie les groupes silanols (SiOH) sur la surface. Le mécanisme de la réaction est divisé en deux étapes [41]. La première est la réaction de l'HDMS avec un premier silanol de surface, ce qui conduit à la formation d'un triméthylsilane greffé à la surface et d'un composé intermédiaire triméthylaminosilane. Ce composé va ensuite réagir au cours d'une deuxième étape avec un second silanol de surface pour former un autre triméthylsilane et de l'ammoniac.

Le bilan de la réaction [41] est :

**1<sup>ère</sup> étape :**



**2<sup>ème</sup> étape :**



La surface greffée est présentée sur la Figure III. 15

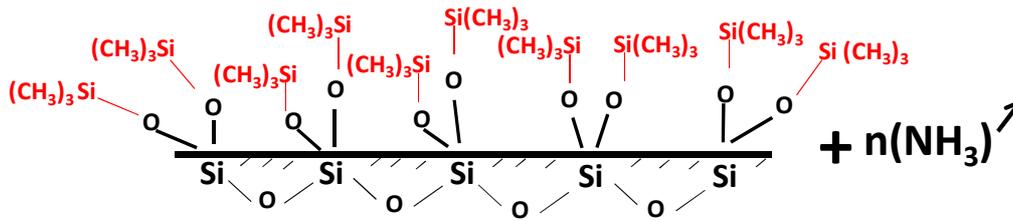


Figure III. 15: Représentation schématique de la surface de silice greffée par de l' HDMS [42].

### III.2.2. Préparation des films finis

#### III.2.2.1. Différentes techniques de dépôt

Plusieurs techniques de dépôt permettent de contrôler la morphologie de gouttes de copolymères à blocs.

Croll et al [6] ont déposé le copolymère bloc (PS-b-PMMA) sous forme de petits grains ou poussière de matière sur la surface de silicium. Cette surface a été déjà nettoyée par CO<sub>2</sub> supercritique et UV ozone afin d'éliminer les contaminants et présente une couche d'oxyde avant dépôt. Après dépôt du copolymère, le substrat est recuit sous vide à une température de 180°C pendant 100h. Les gouttes obtenues sont constituées d'un empilement de disques concentriques dont le diamètre augmente lorsqu'on se rapproche du substrat.

Kim et all [43] ont déposé par spin-coating un copolymère dibloc symétrique PS/PEO sur des plots de poly(diméthylsiloxane), PDMS. Le film de solution de copolymère ainsi formé démouille lorsqu'il est déposé sur le PDMS et forme des micro-gouttes. Ensuite ces micro-gouttes sont transférées par impression sur une surface de silicium. Par la suite les microgouttes de copolymères sont recuites en présence de solvant [44, 45] (*cf.* Figure III. 16). Ce recuit favorise la formation de micro-gouttes terrassées. La méthode présente également la possibilité de régler la taille de la goutte en choisissant le moment d'interruption du recuit pendant la cinétique d'étalement.

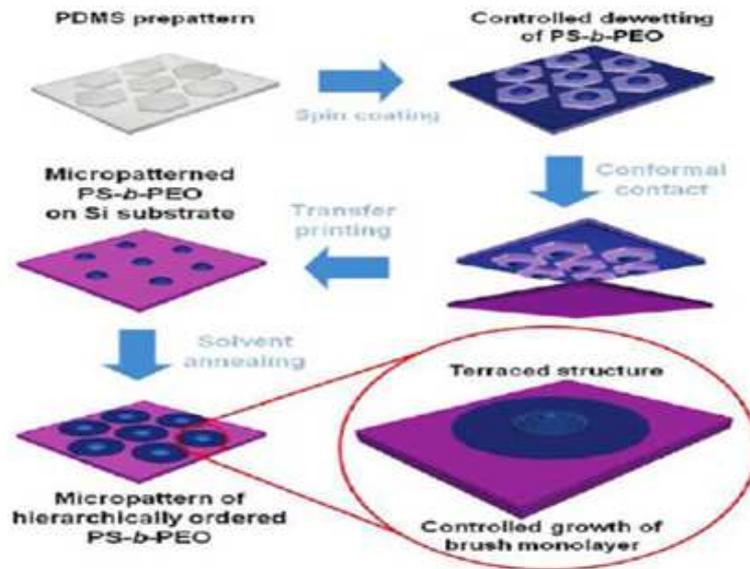
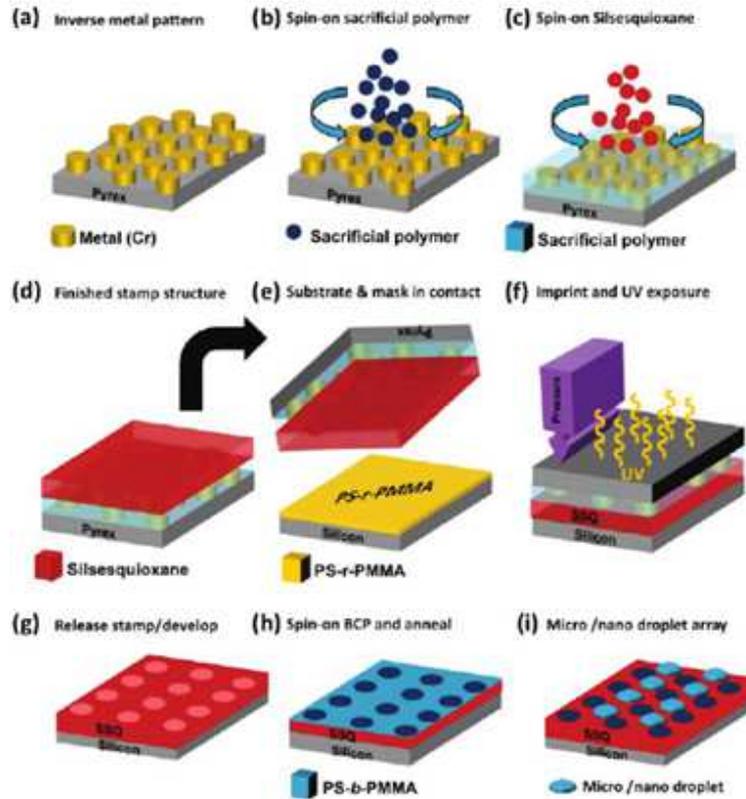


Figure III. 16: Procédure de dépôt de nano-gouttes de copolymères par impression (transferprinting) [43].

Récemment, Farrell et al.[46] ont étudié les propriétés d'auto-assemblage et les phénomènes de mouillage/ démouillage de gouttes de copolymères diblocs asymétriques de polystyrène-bloc-poly (méthacrylate de méthyle) PS-b-PMMA. Ils ont utilisé la technique d'impression lithographique à ultraviolet (nanoimprint lithography ultraviolet) (RUV-NIL) pour obtenir des surfaces hétérogènes.

Le film de copolymère est déposé par spin-coating sur un substrat de silicium présentant un réseau de plots de silsesquioxane SSQ régulièrement espacé sur des distances variant de 400 à 4000 nm. Le principe de la formation de ce réseau est illustré sur la Figure III. 17 (a-g). Après dépôt, le film de copolymère est recuit sous vide. Le film démouille pour produire un ensemble homogène de gouttes micro/nanométrique. La taille de ces gouttes est facilement contrôlée en ajustant la dimension du réseau de plots de SSQ. Cette méthode n'a pas été testée sur des copolymères blocs symétriques, mais plutôt sur le PS-PMMA dans la phase cylindrique.



**Figure III. 17:** Schéma 3D du processus de création de modèles des films SSQ (silesesquioxane) par la technique de RUV-NIL [46].

### III.2.2.2. Notre méthode de dépôt

Les nano-gouttes sont déposées par pulvérisation sur les substrats à partir d'une émulsion colloïdale de copolymères à blocs.

#### *a) Préparation d'une solution de copolymère dispersé (méthode suggérée par Dalnoki-Veress)*

Des solutions de copolymères sont d'abord préparées dans un bon solvant du PS et du PBMA, à température ambiante. Nous avons opté pour le tétrahydrofurane (THF). Les solutions préparées présentent une concentration de 1mg/ml. A cette solution est ensuite ajouté un non-solvant des deux blocs de copolymères, l'eau, qui est par contre miscible avec le THF. La quantité d'eau additionnée est 5 à 6 fois celle du THF. Au fur et à mesure de l'ajout de l'eau, des petits grains solides de copolymère se forment. C'est ce qu'on appelle une émulsification.

*b) Dépôt des nano-gouttes*

La dispersion est pulvérisée sur les substrats solides. Le THF s'évapore très vite à température ambiante, alors que l'eau ne s'évapore qu'au moment du recuit.

### **III.2.3. Recuit**

#### *III.2.3.1. Mode opératoire*

Le recuit est effectué en plaçant les échantillons dans un four « Linkam TMS 94 » sous vide primaire ou sous gaz inerte (Argon) afin d'éviter l'oxydation thermique du copolymère. Il entraîne la réorganisation du copolymère dans les nano-gouttes.

La programmation de la température de recuit se fait en 3 étapes : Lors de la 1<sup>ère</sup> étape, on chauffe à une vitesse de 100°C/min jusqu'à la température de recuit. Dans la 2<sup>ème</sup> étape, la température est maintenue à T max (T de recuit) pendant 24 heures. Puis dans la 3<sup>ème</sup> étape, on refroidit l'échantillon à une vitesse de 100°C/min jusqu'à la température ambiante (25°C).

Le recuit sous argon s'effectue de la manière suivante : Dans un premier temps, nous faisons le vide dans l'enceinte de recuit. Ce vide permet d'évacuer une partie du solvant utilisé dans la méthode de dépôt. Ensuite, le gaz argon est introduit dans l'enceinte, puis la procédure de recuit est identique à celle utilisée pour un recuit sous vide.

Par la suite, nous avons suivi les nano-gouttes de copolymères à blocs par microscopie à force atomique (AFM) en mode tapping (*cf.* Chapitre I). Cette technique est particulièrement adaptée à l'observation des nano-gouttes puisqu'elle permet de les étudier avec une résolution nanométrique. Les images ont été traitées par un logiciel de traitement d'image commercial (MountainsMap, Digital Surf), avec lequel nous avons déterminé l'épaisseur lamellaire et le rayon de chaque strate. Aussi, nous pouvons étudier les formes des nano-gouttes de PS-b-PBMA obtenues.

#### *III.2.3.2. Effet du temps de recuit sous vide*

Dans un premier temps, nous avons testé l'effet du temps de recuit sur l'évolution des gouttes (la forme, le rayon, l'épaisseur lamellaire de chaque strate). Nous avons suivi quatre nano-gouttes différentes de PS-PBMA 82K déposées sur un substrat hydrophile et recuites sous vide à une température de 170°C (température supérieure à la  $T_{LODT}$ ). Deux de ces nano-

gouttes sont formées de 2 strates (nano-gouttes 1 et 2), une 3<sup>ème</sup> de 4 strates (nano-goutte 3) et une 4<sup>ème</sup> (nano-goutte 4) de 5 strates. La Figure III. 20 représente une image topographique AFM des nano-gouttes 1 et 3. Nous présentons sur la Figure III. 18, l'évolution du rayon  $R_{i,s}$  de chaque strate de chaque nano-goutte ( $i$  : numéro de la nano-goutte,  $s$  : numéro de strate dans chacune des nano-gouttes en comptant à partir du bas) en fonction du temps de recuit. Sur la Figure III. 19, nous illustrons l'évolution de l'épaisseur totale  $E_iT$  et du volume total  $V_iT$  de 4 nano-gouttes avec le temps de recuit ( $i$  : numéro de la nano-goutte).

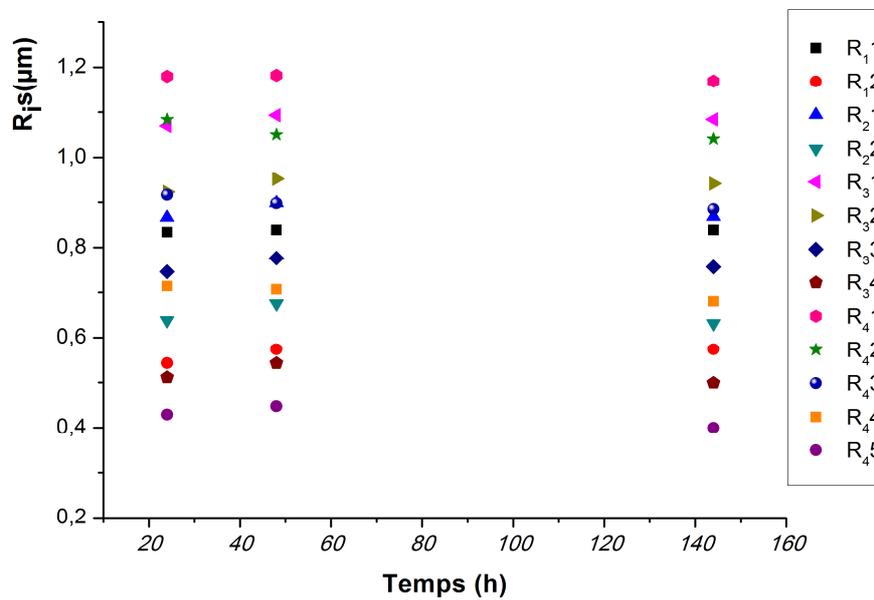


Figure III. 18: Evolution du rayon des strates  $R_{i,s}$  en fonction du temps de recuit sous vide à 170°C (1<sup>ère</sup> rampe)

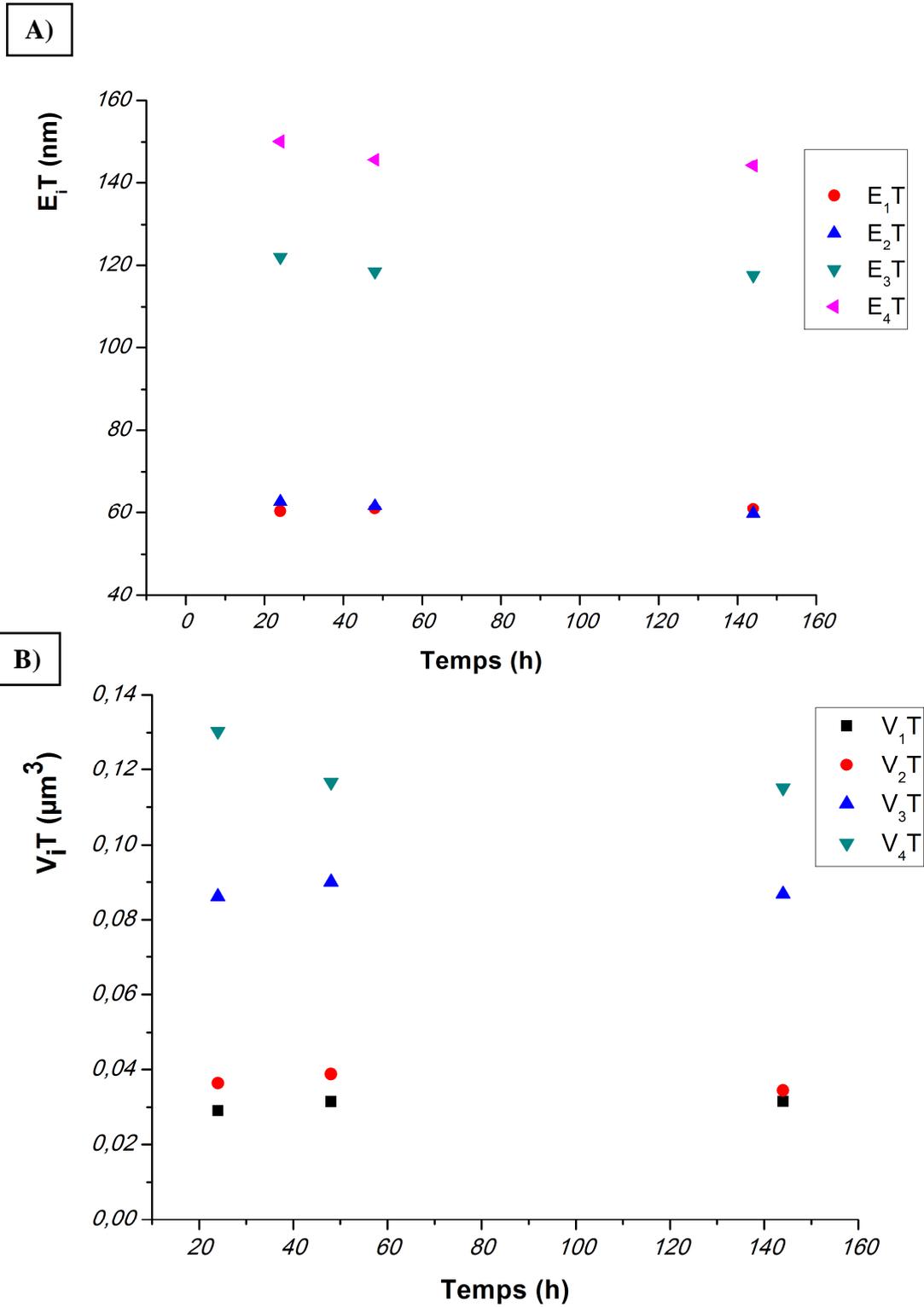
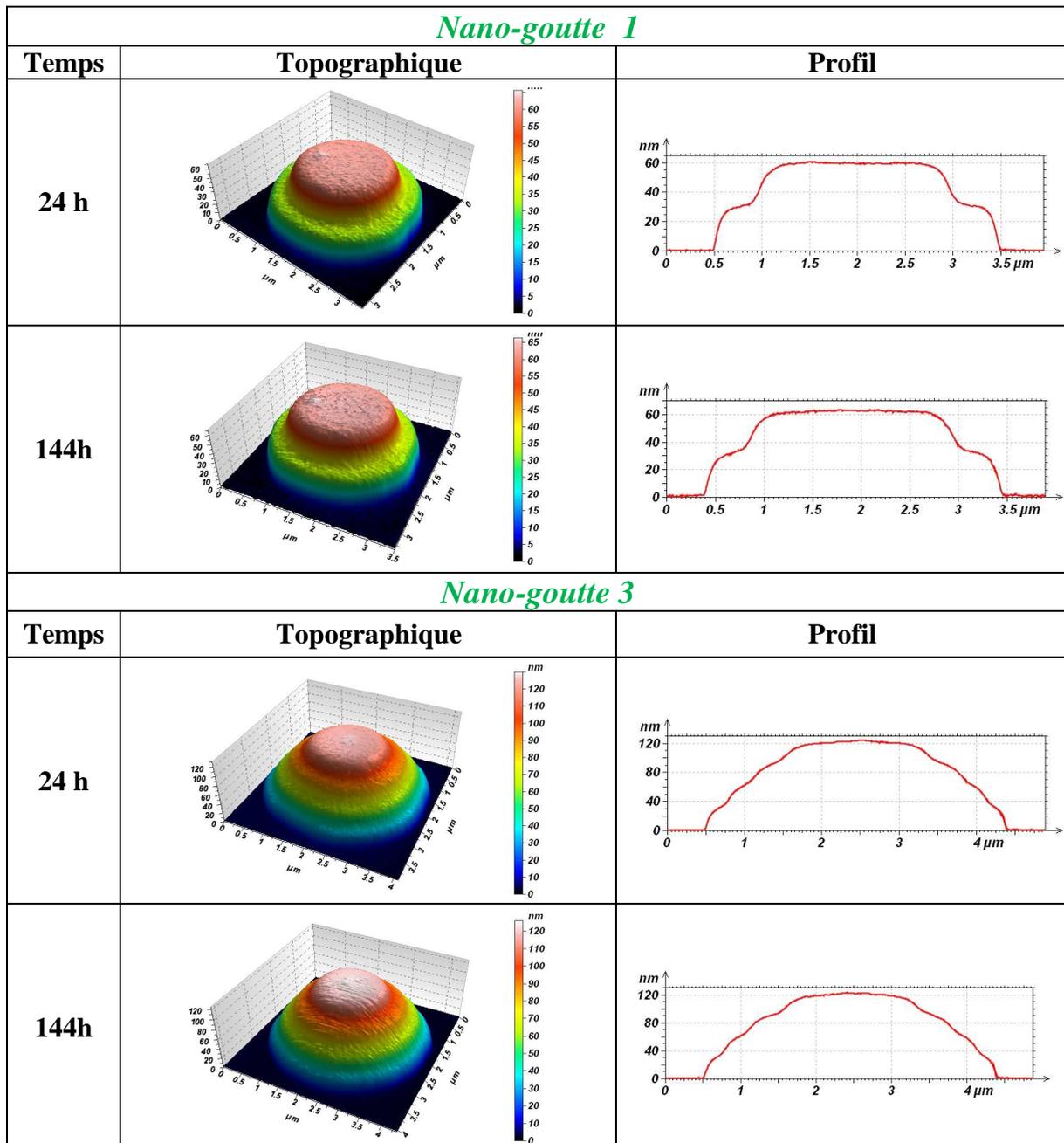


Figure III. 19: A) : Evolution de l'épaisseur totale  $E_iT$ , B) : Evolution du volume totale  $V_iT$  en fonction du temps de recuit.

Nous remarquons sur les Figure III. 18 et Figure III. 19A de légères variations ( $\pm 0.2 \mu\text{m}$ ) du rayon des strates et de l'épaisseur totale des gouttes. Sur la Figure III. 19B, nous observons que le volume total des gouttes évolue légèrement ( $\pm 5\%$ ) pendant les premières 48h pour se stabiliser pour des temps de recuit supérieur. En ce qui concerne la forme de ces nano-gouttes, nous constatons une faible évolution.



**Figure III. 20:** Images topographiques d'AFM et profils de l'évolution de la forme de deux nano-gouttes différentes (1 et 3) de 82K déposées sur surface hydrophile recuites sous vide en fonction du temps de recuit.

*Cette étude montre qu'un temps de recuit sous vide de 48h est suffisant pour que l'épaisseur lamellaire n'évolue plus. Cependant, la variation de l'épaisseur lamellaire totale ou du volume total est au plus de 5% pour des temps de recuit inférieurs à 48h.*

*Les résultats expérimentaux que nous présentons par la suite sont déterminés à partir de l'épaisseur lamellaire totale. Par précaution, nous avons choisi un temps de recuit sous vide de 48h, mais certains résultats sont présentés avec un temps de recuit de 24h. D'autre part, il faut noter que l'étude a été faite pour le 82K. L'étude sur le 63K a été réalisée avec des temps de recuit sous vide de 24h et 48h. Enfin, cette étude préliminaire n'a pas été réalisée pour des recuits sous argon.*

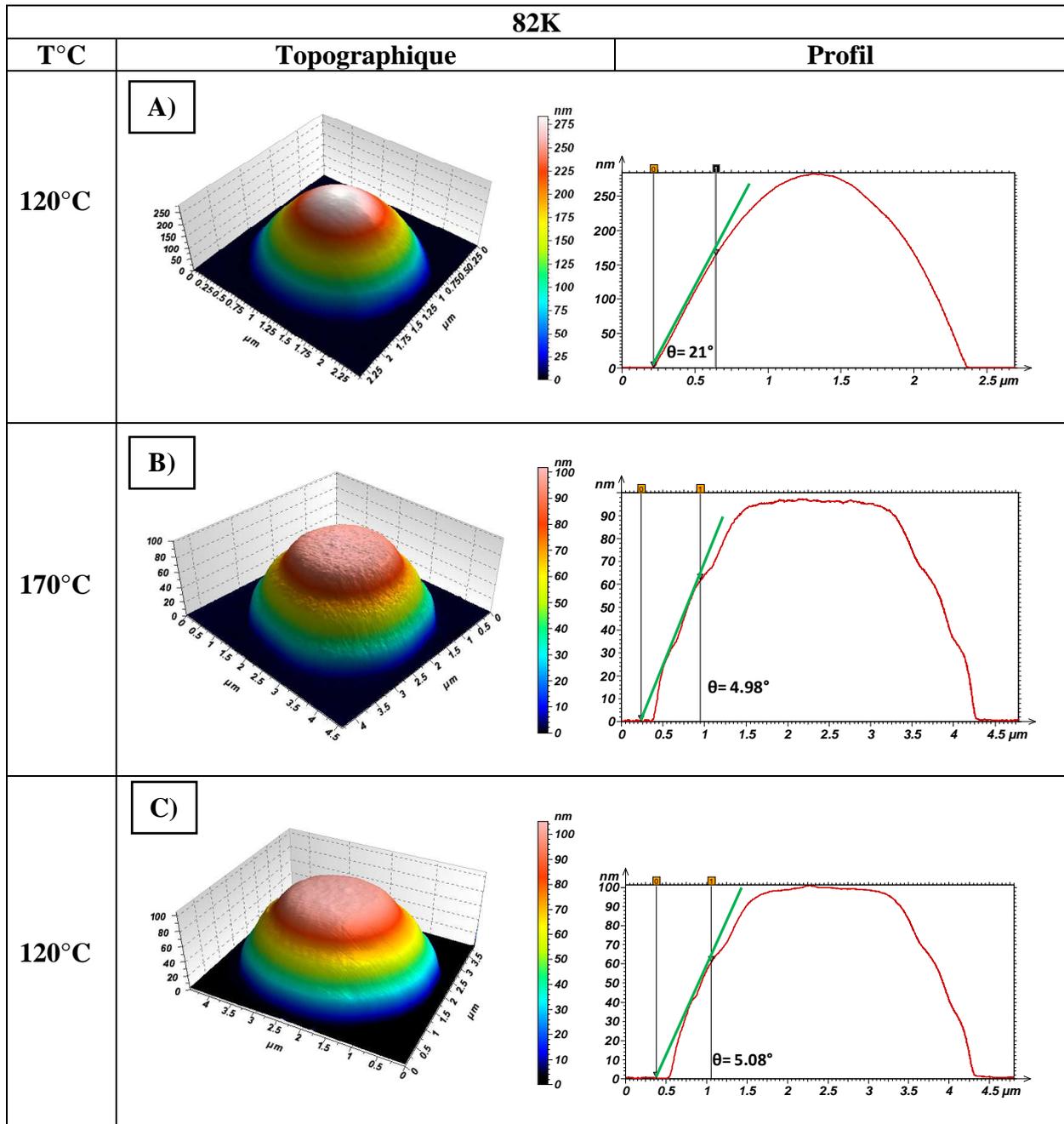
### **III.2.3.3. Effet de la température de recuit**

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'effet de la température de recuit sur l'organisation des nano-gouttes. Dans un premier temps, nous nous intéressons à l'évolution des formes de gouttes en fonction de la température de recuit. Dans un second temps, nous étudions plus particulièrement l'évolution des épaisseurs totales des gouttes en fonction de la température de recuit pour deux rampes.

#### **a) Structuration du 82K sous vide et du 63K sous argon**

La Figure III. 21 montre des images topographiques d'AFM d'une goutte de copolymère 82K recuite sous vide pendant 24h à une température de 120°C (Figure III. 21A), i.e à une température inférieure à la  $T_{LDOT}$ , et à une température de 170°C (Figure III. 21 B), i.e à une température supérieure à la  $T_{LDOT}$ . La Figure III. 21 C, représente l'image topographique AFM de la goutte précédente (Figure III. 21 B), recuite une nouvelle fois sous vide pendant 24h à une température de 120°C.

Pour information, les angles de contact des pieds des profils sont affichés sur la figure. Nous les avons mesurés en choisissant la tangente aux deux premières strates des profils.



**Figure III. 21 :** Images topographiques d'AFM et Profil de goutte de PS-b-PBMA 82K sur surface hydrophile recuite sous vide **A)** Goutte désordonnée recuit à 120°C. **B)** Goutte recuite à 170°C. **C)** la même goutte que B) recuite à nouveau 120°C

Nous observons que la goutte recuite à 120°C n'est pas structurée, tandis que la goutte recuite à 170°C présente une structure multi-strates. Nous avons effectué cette expérience à différentes températures comprises entre 120°C et 170°C. Les gouttes recuites à des  $T > T_{LDOT}$  sont structurées et présentent des formes de ziggourat (forme de pyramide tronquée au sommet), tandis que les gouttes recuites à des  $T < T_{LDOT}$  ne sont pas structurées, ce qui est conforme à ce qu'on attend.

Lorsque la goutte structurée (Figure III. 21B) est recuite sous vide à une température inférieure à la  $T_{LDOT}$  (Figure III. 21C), la structuration de la goutte est conservée. L'effet de la température sur la structuration des gouttes n'est pas réversible.

Les Figure III. 22 présente la topographie AFM d'une goutte de copolymère 63K recuite sous argon pendant 24h à une température de 170°C. Cette température de recuit est inférieure à la  $T_{LDOT}$  (bulk) du 63K qui est égale à 250°C.

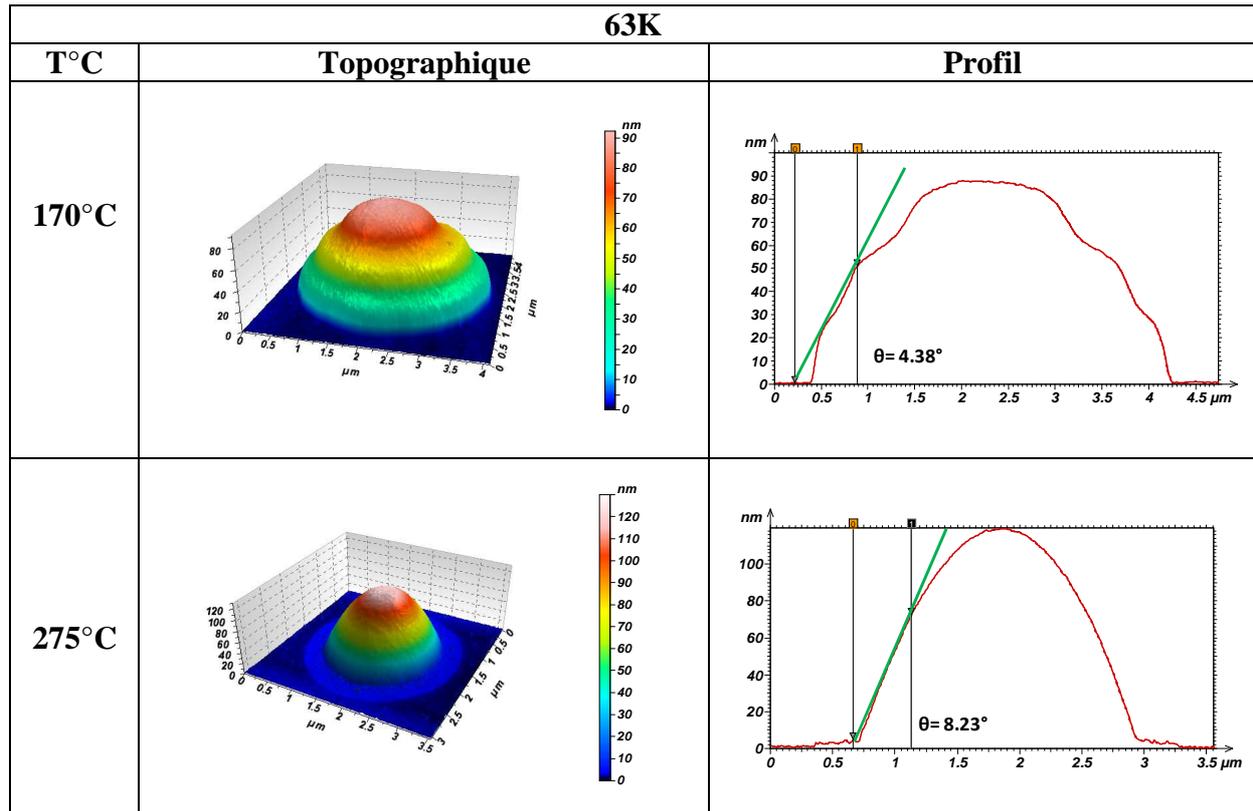


Figure III. 22 : Deux nano-gouttes différentes de 63K sur surface hydrophile recuites sous argon une à 170°C et l'autre à 275°C.

Nous observons que la goutte de 63K se structure sous la forme d'une ziggourat, malgré une température de recuit inférieure à la  $T_{LDOT}$ . Mais il est bien connu [47] que dans un film très mince cette température est déplacée par l'influence des surfaces de manière à favoriser l'état ordonné [4]. Il n'est donc pas surprenant de trouver nos gouttes de copolymères bien ordonnées à ces températures.

Il est plus surprenant de constater que pour une température de recuit de 275°C supérieure à  $T_{LDOT}$ , nous remarquons à travers la forme de la goutte que le copolymère est désordonné.

*b) Effet d'une rampe croissante en température*

Les mêmes nano-gouttes que celles étudiées précédemment à différents temps de recuit, ont été suivies cette fois en fonction de la température. Le recuit est effectué sous vide pour une durée de 24 heures à chaque T°.

La Figure III. 23 montre l'évolution de la nano-goutte de 82K étudiée dans le paragraphe précédent (*cf.* Figure III. 20), en fonction de deux rampes croissantes en température et recuite sous vide. Les températures de recuit varient successivement de 120°C à 170°C par pas de 10°C. Cette goutte est composée de deux strates.

La Figure III. 24 présente l'évolution de la nano-goutte du 82K étudiée dans le paragraphe précédent (*cf.* Figure III. 20), en fonction de deux rampes croissantes en température et recuite également sous vide. Les températures de recuit varient successivement de 120°C à 170°C par pas de 10°C. Cette goutte est formée de 5 strates avant de commencer le premier recuit.

Nous nous intéressons dans un premier temps à l'effet de la première rampe en température sur l'évolution de la structure des gouttes.

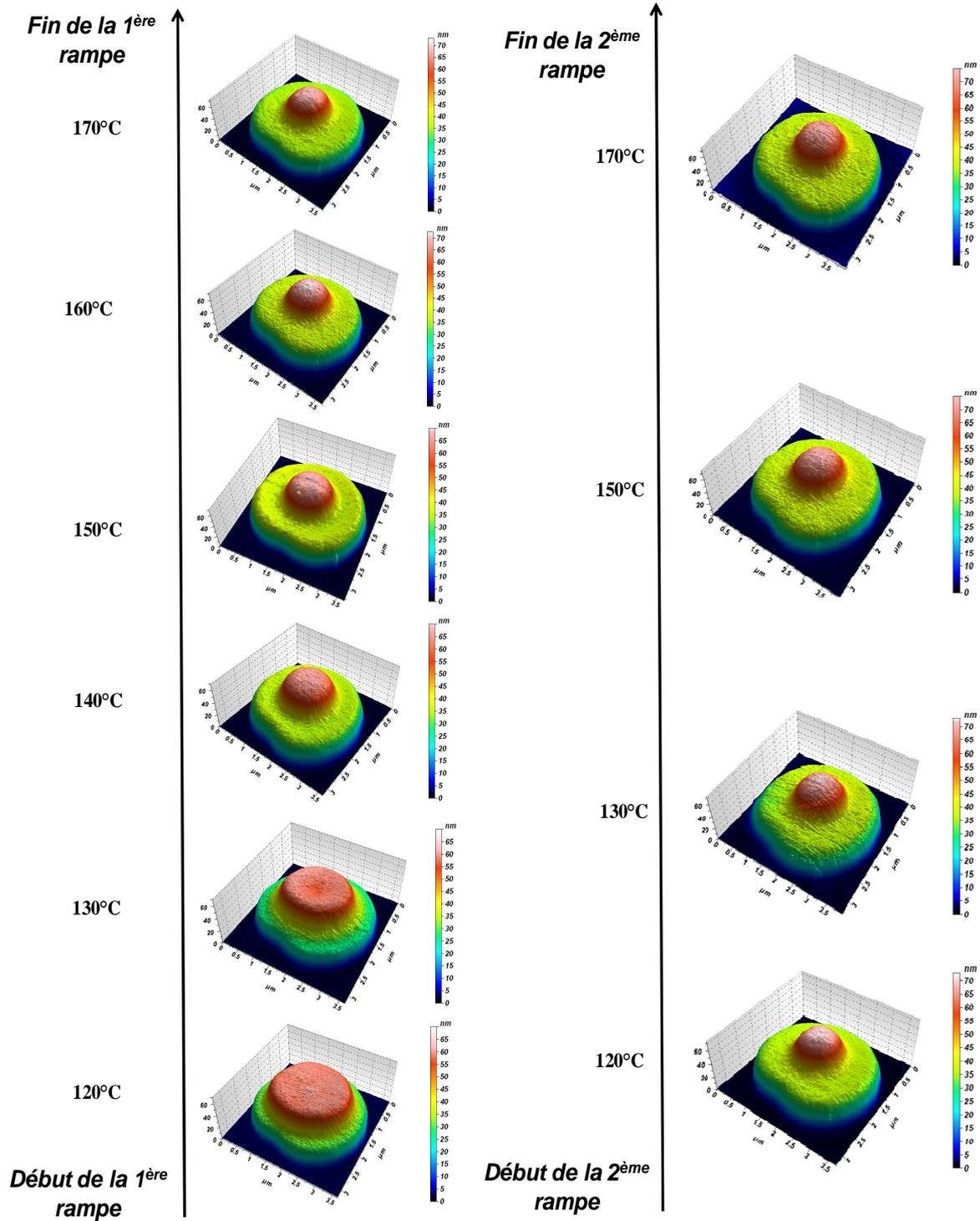


Figure III. 23: Images topographique AFM de l'évolution de la nano-goutte 82K en fonction de deux rampes de T°C successives (recuit sous vide). La LDOT est 150°C pour le 82K.

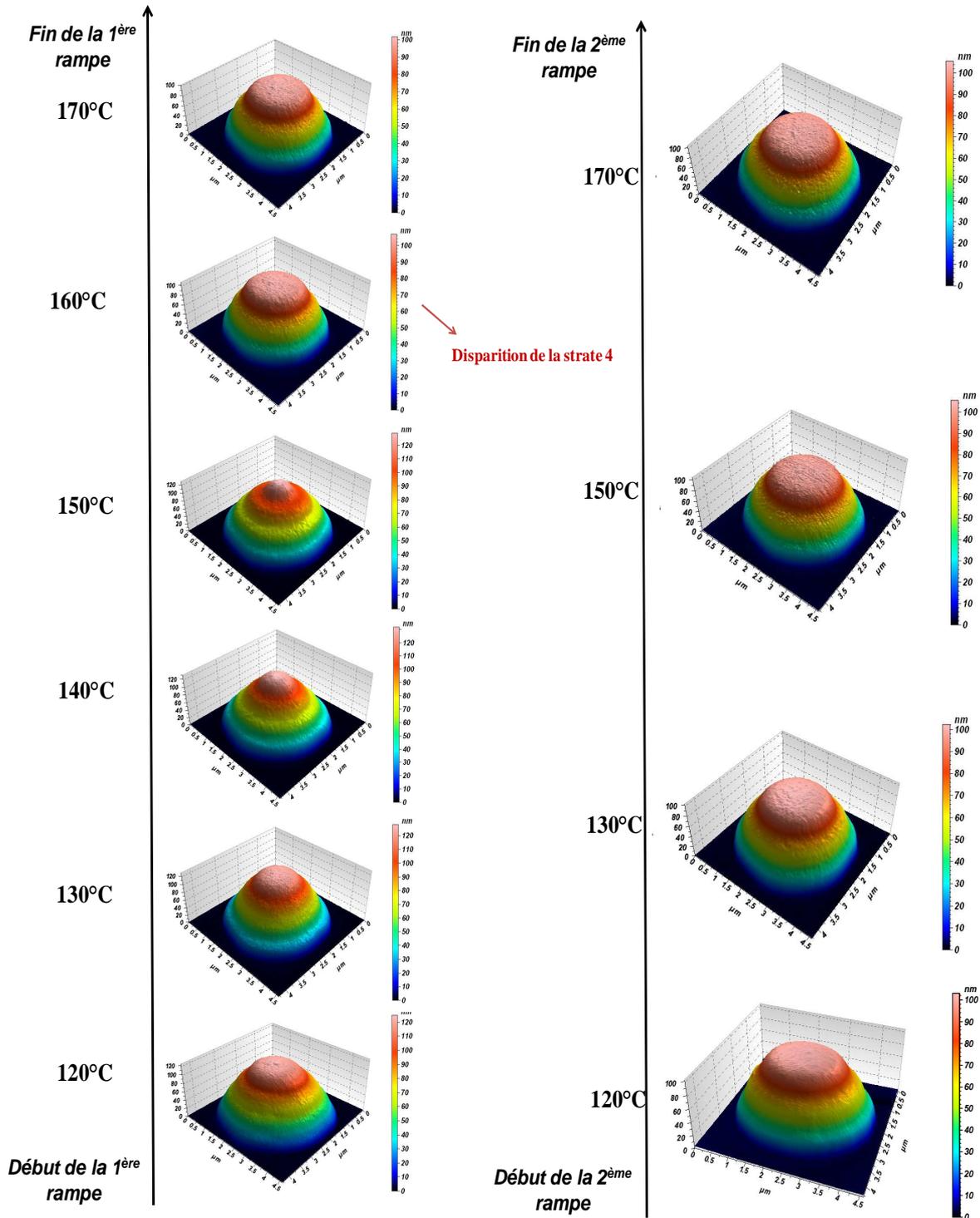


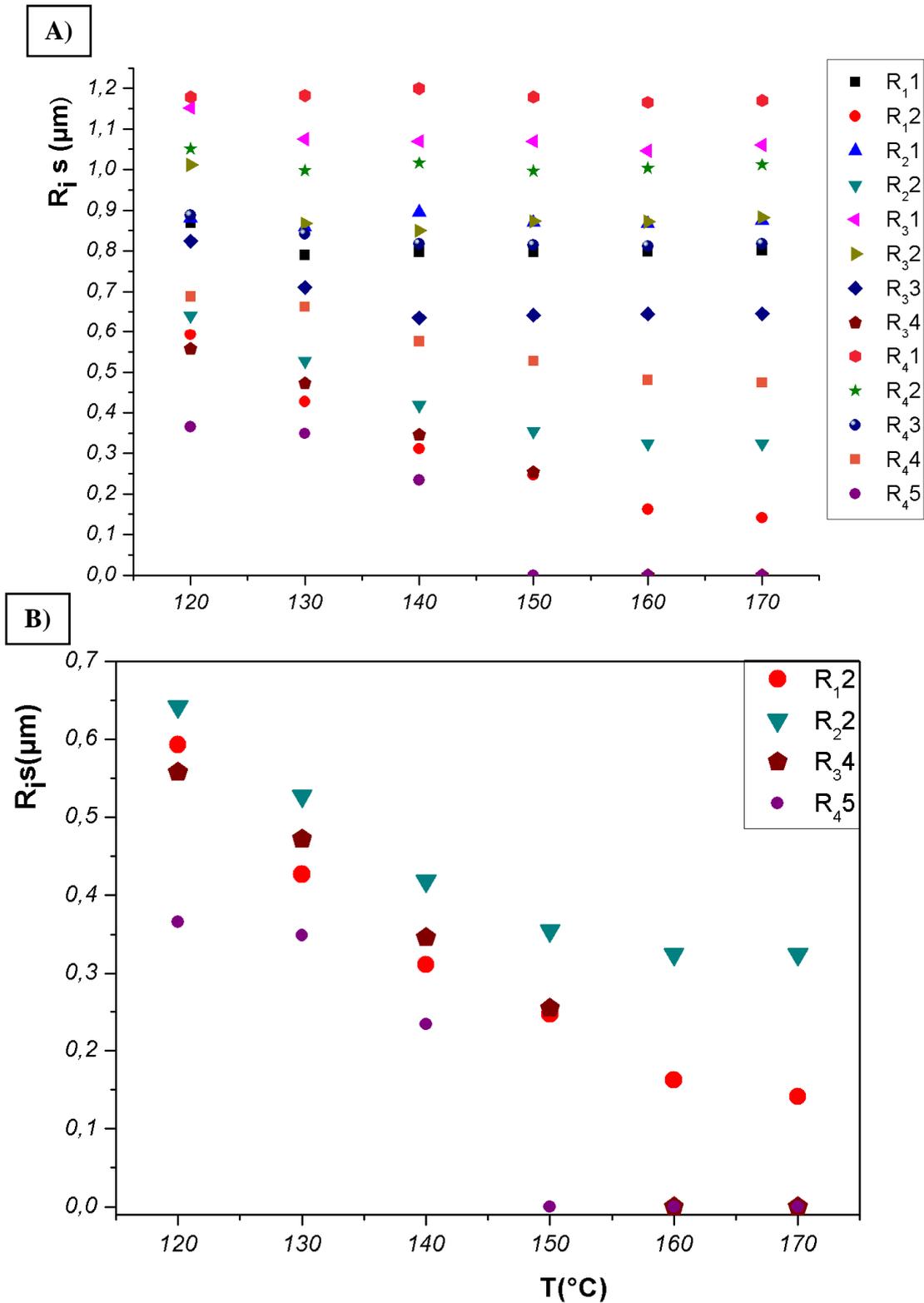
Figure III. 24: Images topographiques AFM de l'évolution de la nano-goutte 82K au cours de deux rampes de T°C (recuit sous vide). La LDOT est 150°C pour le 82K.

Qualitativement, pour le 82K, nous observons que la strate supérieure de la goutte diminue de rayon et semble se vider dans la strate inférieure au cours de la première rampe en température, tandis que l'évolution semble gelée lors de la deuxième rampe. En particulier,

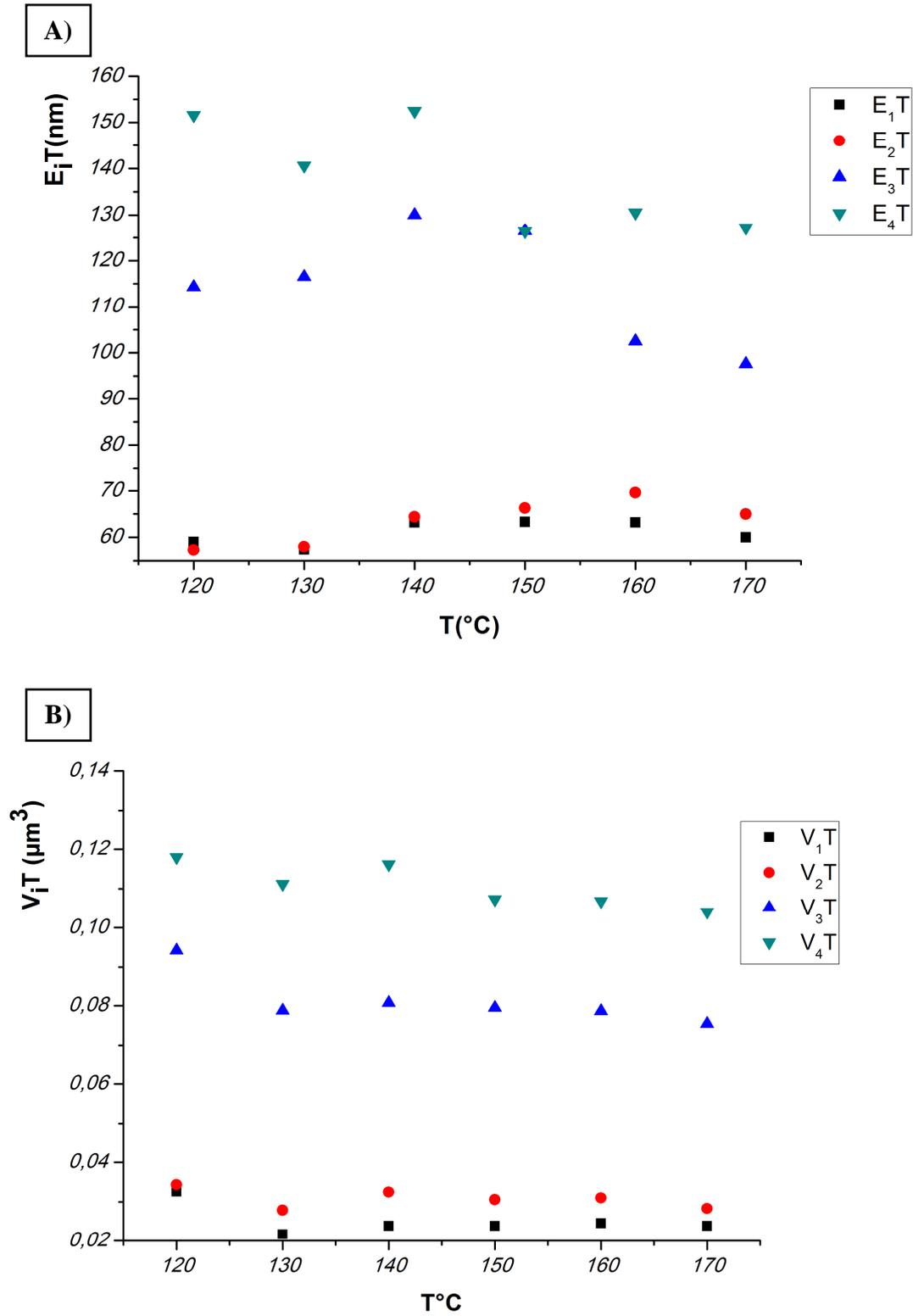
nous n'observons pas d'effet inverse sur la forme de la nano-goutte avec la 2<sup>ème</sup> rampe de température. Dans le paragraphe suivant, nous présentons une étude plus précise (quantitative) de l'évolution de la structure de chaque strate de la goutte pour chacune des rampes.

*c) Effet d'une première rampe en température*

L'évolution du rayon de chaque strate ( $R_{is}$ ,  $i$  représente le numéro de la goutte et  $s$  représente le numéro de la strate, la strate 1 correspondant à la strate la plus proche du substrat) pour les 4 nano-gouttes différentes est illustrée sur la Figure III. 25. L'évolution de l'épaisseur totale ( $E_{iT}$ ) et du volume total ( $V_{iT}$ ) de chaque nano-goutte en fonction de la 1<sup>ère</sup> rampe de T°C de recuit est présentée sur la Figure III. 26.



**Figure III. 25 :** A) Variation de  $R_{i,s}$  en fonction de la  $T^{\circ}\text{C}$  (i représente le numéro de la goutte et s le numéro de la strate). B) Zoom sur l'évolution des strates supérieures en fonction de la  $T^{\circ}\text{C}$ , du PS-b-PBMA 82K sous vide.



**Figure III. 26:** A) Variation de l'épaisseur totale de chaque nano-goutte ( $E_i T$ ), B) Variation de  $V_i T$  en fonction de la  $T$ °C. (82K recuit sous vide)

D'après la Figure III. 25 et la Figure III. 26, on peut distinguer deux régimes selon la température de recuit :

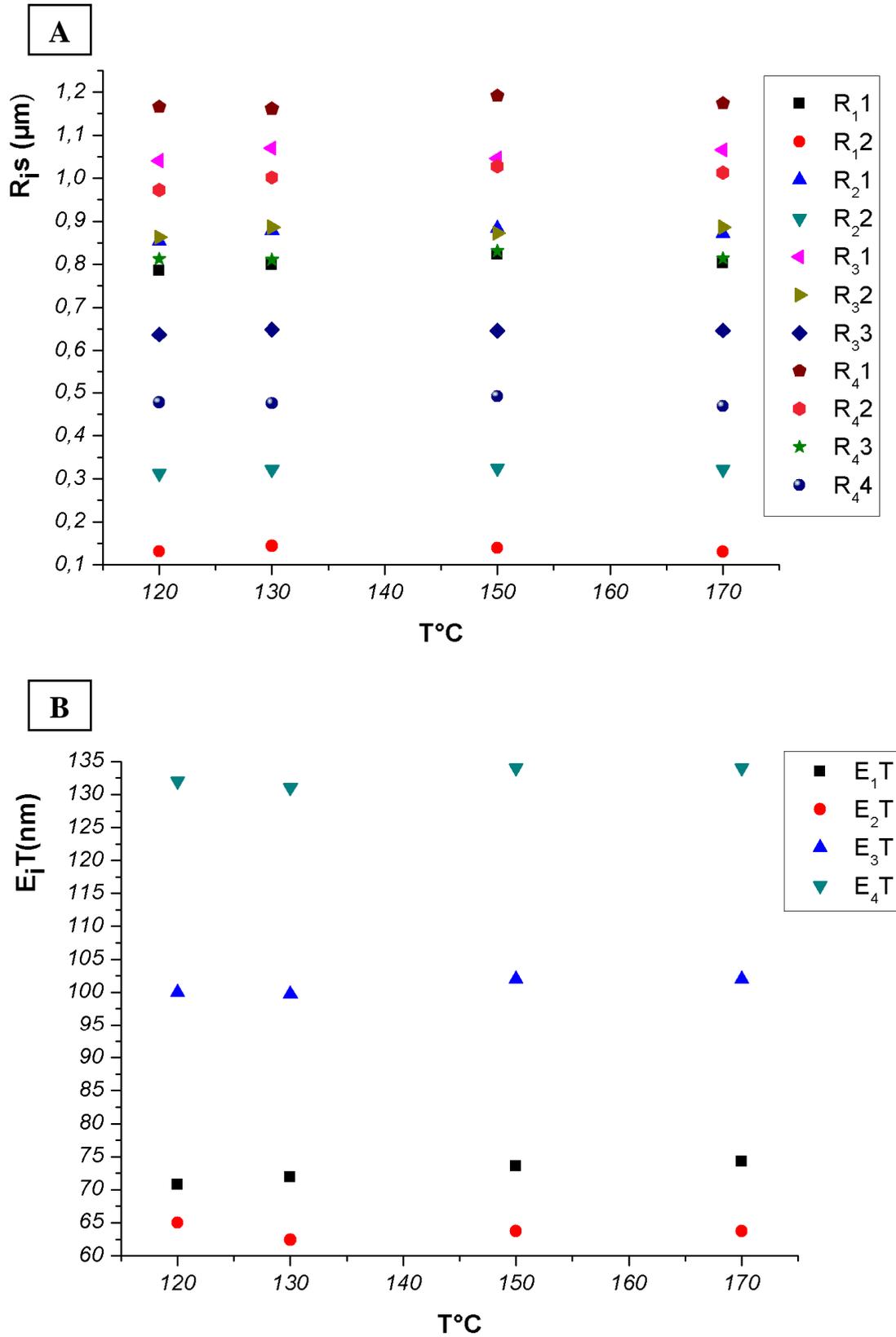
Pour le 82K, à  $T < T_{LDOT}$ , les strates supérieures se vident dans les strates inférieures. Le rayon de la strate en contact avec la surface n'évolue pas. Ce vidage des strates supérieures s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur totale de la nano-goutte. Nous remarquons également que le volume total de chaque nano-goutte décroît légèrement lors du passage d'une température de recuit 120°C à 130°C. Nous attribuons cette diminution à une évaporation du solvant resté piégé dans le copolymère.

Pour le 82K, à  $T > T_{LDOT}$ , le rayon des strates, l'épaisseur totale et le volume total de chaque nano-goutte sont relativement stables.

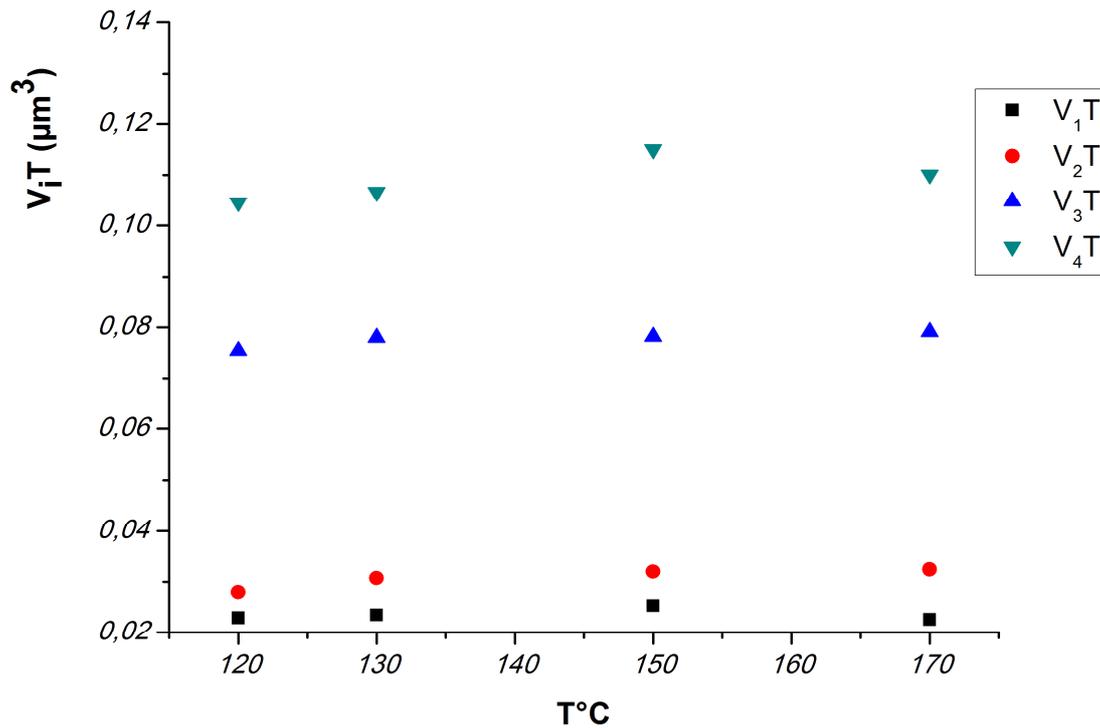
*d) Effet d'une 2<sup>ème</sup> rampe croissante en température*

Les Figure III. 27 et Figure III. 28 présentent l'évolution de rayon de chaque strate ( $R_i$ ), de l'épaisseur totale ( $E_i$ ) et du volume total ( $V_i$ ) de chaque nano-goutte pendant la 2<sup>ème</sup> rampe de T°C pour les 4 gouttes précédentes.

Nous observons qu'au cours de la deuxième rampe les rayons de chaque strate n'évoluent plus. Par conséquent, les nano-gouttes sont dans un état stable. La légère variation de l'épaisseur totale et du volume total observée au cours de la deuxième rampe peut être imputée à une incertitude des mesures. Nous déduisons que le solvant s'est complètement évaporé pendant la 1<sup>ère</sup> rampe de température.



**Figure III. 27:** A) Variation de  $R_{i,s}$  en fonction de la  $T^\circ\text{C}$ . B) Variation de l'épaisseur totale de chaque nano-goutte ( $E_{i,T}$ ) en fonction de la  $T^\circ\text{C}$ , PS-b-PBMA 82K recuit sous vide.



**Figure III. 28 :** Variation de  $V_i T$  (volume total) de chaque nano-goutte de PS-b-PBMA 82K recuit sous vide en fonction de la  $T^{\circ}C$ .

*La Structuration du 82K montre que :*

1. *L'ordre des nano-gouttes est conservé quand elles sont recuites à une température supérieure à 150°C puis quand on rediminue à 120°C, par contre un état désordonné est observé pour les gouttes recuites directement à 120°C.*

*Celle de 63K montre que :*

1. *La température de recuit est en dessous de la  $T_{LDOT} (>250^{\circ}C)$*
2. *Malgré une température de recuit inférieure à la LDOT la structuration de la goutte est avérée. Cette structuration est induite par la surface.*
3. *Un état désordonné est obtenu pour des gouttes recuites à 275°C ce qui peut être lié à la dégradation du copolymère.*

*L'étude de l'effet de la température montre qu'il y a toujours du solvant piégé dans le copolymère. Ce solvant n'est évacué à coup sûr qu'à partir de la 2<sup>ème</sup> rampe de  $T^{\circ}C$ .*

e) Effet de l'environnement du recuit

Dans cette partie, nous présentons l'effet de l'environnement du recuit sur l'organisation des nano-gouttes. La Figure III. 29 montre une nano-goutte de 82K déposée sur un substrat hydrophile, recuite à 170°C sous argon, puis sous vide, puis à nouveau sous argon, pendant 24h pour chaque recuit.

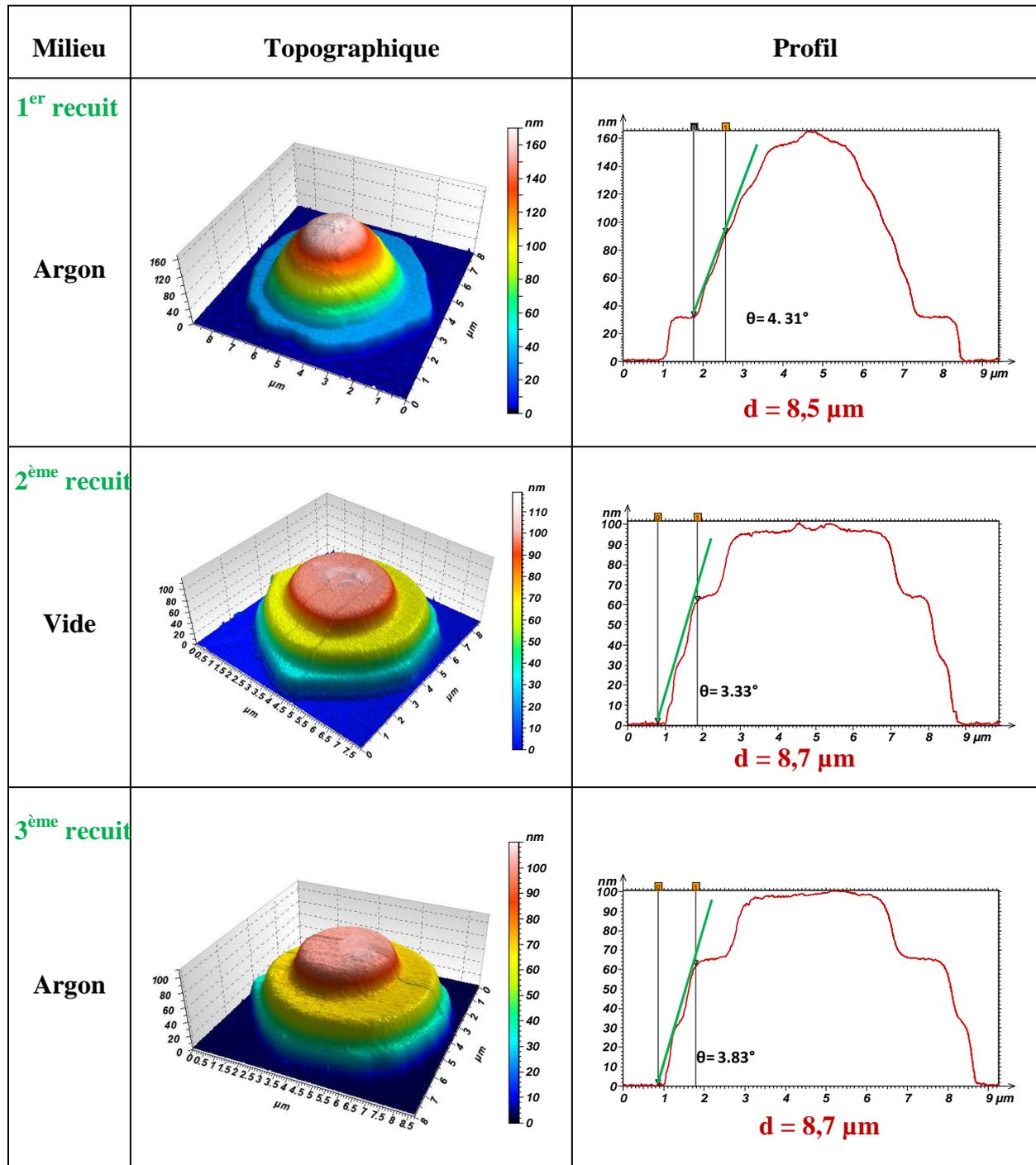


Figure III. 29 : Image topographie AFM et profil d'une même nano-goutte 82K recuite à 170°C au début sous Argon puis sous vide puis sous Argon pendant 24h à chaque recuit.

Après le premier recuit sous argon, nous observons une goutte formée de 5 strates. La strate en contact avec la surface est plus étalée que les quatre autres strates. Son diamètre  $d$  est de  $8,5\mu\text{m}$  et son épaisseur lamellaire est de  $30,7\text{ nm}$ . Après un second recuit sous vide, cette goutte présente trois strates. La strate en contact avec la surface a un diamètre de  $8,7\mu\text{m}$  et son épaisseur est de  $32,6\text{ nm}$ . Après un 3<sup>ème</sup> recuit sous argon, la goutte présente toujours trois strates, avec une strate en contact avec la surface ayant un diamètre constant ( $d= 8,7\mu\text{m}$ ) et une épaisseur lamellaire de  $31,5\text{ nm}$ . L'évolution induite par le changement d'environnement est irréversible comme il l'était lors de l'aller-retour en température. D'autre part, le diamètre de la strate en contact avec la surface n'évolue pas au cours des différents recuits on supposera donc que la 1<sup>ère</sup> strate est ancrée sur la surface. Nous observons également que pour différents recuits, les strates qui sont supérieures à la strate en contact avec la surface s'étalent, tandis que la dernière strate en contact avec l'air se rétracte ou se vide dans les strates inférieures, alors que la 1<sup>ère</sup> strate a un diamètre qui n'évolue pas aux incertitudes de mesure près.

*Notre étude à différent milieu du recuit (argon ou vide) a montré que les nano-gouttes de PS-b-PBMA ne permettent pas d'inverser la structuration des gouttes. Cet effet suggère que la 1<sup>ère</sup> strate est ancrée sur la surface et que seules les strates supérieures évoluent.*

### **III.3. Conclusion sur la mise au point d'un protocole expérimental**

Suite à ces études, nous avons adopté le protocole suivant pour l'élaboration des nano-gouttes :

1. Préparation d'une solution de copolymère de PS-b-PBMA 63K et 82K dispersé.
2. Dépôt des nano-gouttes par pulvérisation sur des substrats de natures différentes (hydrophiles, très hydrophiles et hydrophobes)
3. Recuit des nano-gouttes pendant 24h ou 48h sous argon ou sous vide, à des températures de recuit de  $160^{\circ}\text{C}$  ou  $170^{\circ}\text{C}$ .

Cependant, les observations expérimentales faites dans les conditions proposées ne nous permettent pas d'affirmer avec certitude que les gouttes formées en suivant ce protocole sont à l'équilibre.

Par la suite, l'étude des formes des nano-gouttes et l'évolution de leur épaisseur lamellaire avec leur taille a été suivie par AFM.

## IV. Etude de la forme des gouttes

Dans cette partie, nous présentons une étude qualitative de la forme des gouttes en variant l'hydrophilie du substrat ou le paramètre d'étalement  $S$ . Les gouttes sont préalablement recuites pendant 24 h sous argon ou sous vide. La structuration de la goutte en fonction de la masse molaire du copolymère est également étudiée.

La forme des nano-gouttes est traitée à partir :

1. Des images topographiques des nano-gouttes délivrées par l'AFM.
2. Du profil de chaque nano-goutte. Le profil permet de mettre en évidence les marches caractéristiques de chaque nano-goutte et d'apprécier l'angle de contact en prenant la tangente aux deux premières strates.

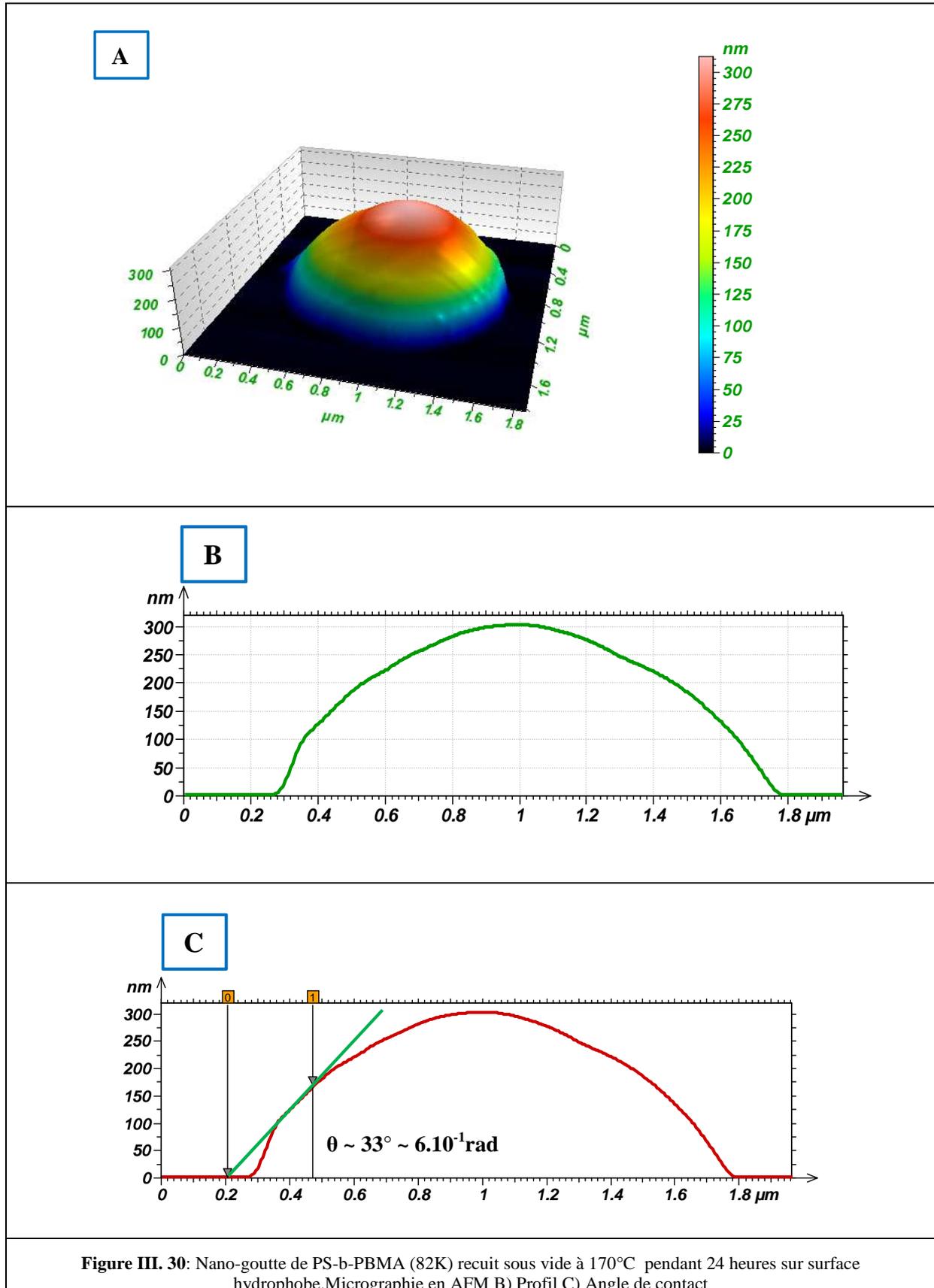
### IV.1. Sur des substrats hydrophobes

La nature de la surface influence la structuration des nano-gouttes de copolymères. Avec des substrats hydrophobes, la surface devient moins mouillante pour le PS-b-PBMA. La Figure III. 30 montre l'exemple d'une goutte de PS-PBMA de masse 82K recuite sous vide à une température de 170°C pendant 24h. Les nano-gouttes, obtenues comme précédemment, n'ont plus le même aspect. En particulier, leur forme n'est plus stratifiée. Elle est plutôt comparable à celle des gouttes de copolymères dans l'état désordonné Figure III. 21A. L'angle de contact de cette goutte vaut environ 33 degrés.

Comme suggéré par Cazabat et al [48], pour des gouttes de cristaux liquides smectiques, nous considérons que la forme de la goutte n'est plus compatible avec un des couches partout parallèles au solide, et que les lamelles s'orientent aussi parallèlement à la surface libre le

long de l'interface liquide-air. La structure interne de la goutte que nous imaginons est représentée sur la Figure III. 31.

Il est probable mais il n'est pas certain que le PBMA reste l'espèce en contact avec le solide. C'est l'hypothèse que nous avons faite sur la Figure III. 31. Il est par contre certain qu'il reste en contact avec l'air. Cette situation d'une surface hydrophobe ne présente pas d'intérêt par rapport à nos objectifs et nous ne nous y attardons pas davantage.



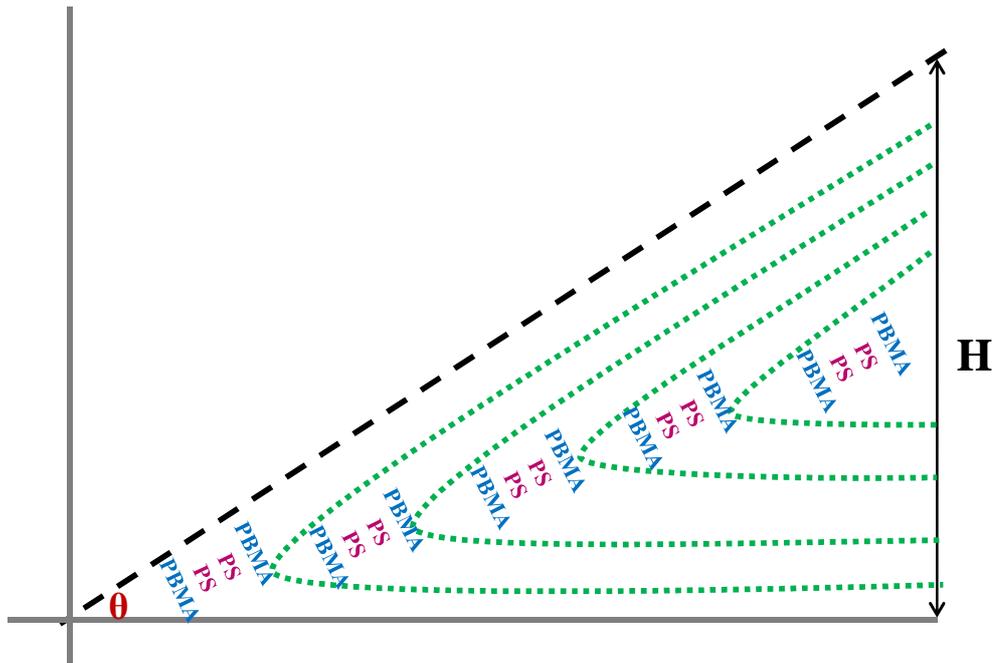


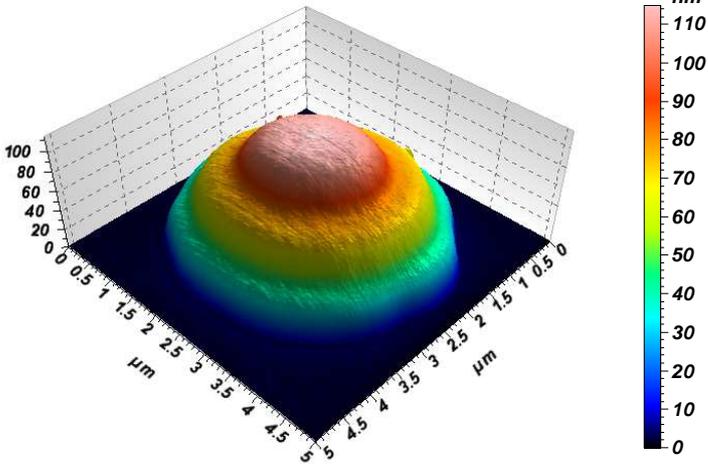
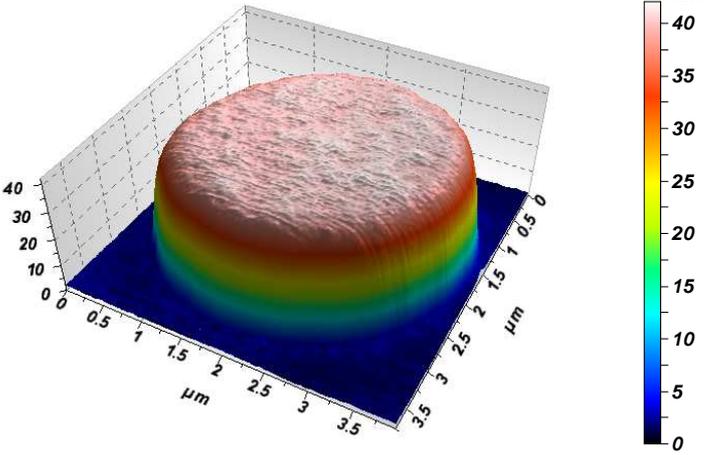
Figure III. 31: Représentation de la structure interne

*Sur substrats hydrophobes :*

1. La goutte ne présente pas de stratification
2. Les gouttes présentent une forme de calotte comparable à celle des gouttes désordonnées
3. L'angle de contact est élevé
4. Ces formes ne présentent aucun intérêt par rapport à notre objectif.

## IV.2. Sur des substrats hydrophiles

Les images topographiques AFM de ces gouttes déposées sur des substrats hydrophiles montrent la présence de deux formes de gouttes différentes: soit des gouttes stratifiées à plusieurs étages soit des gouttes formées d'une seule strate qu'on appelle alors un plot (cf. Figure III. 32). Nous étudions chaque catégorie plus précisément.

Formes	Images topographiques
<p><b>Goutte stratifiée</b></p>	
<p><b>Plot</b></p>	

**Figure III. 32:** Images topographique AFM d'une goutte stratifiée et d'un plot de PS-b-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide pendant 48h.

### IV.2.1. Gouttes stratifiées

Nous présentons sur les figures suivantes un exemple caractéristique de la forme des nano-gouttes étudiées.

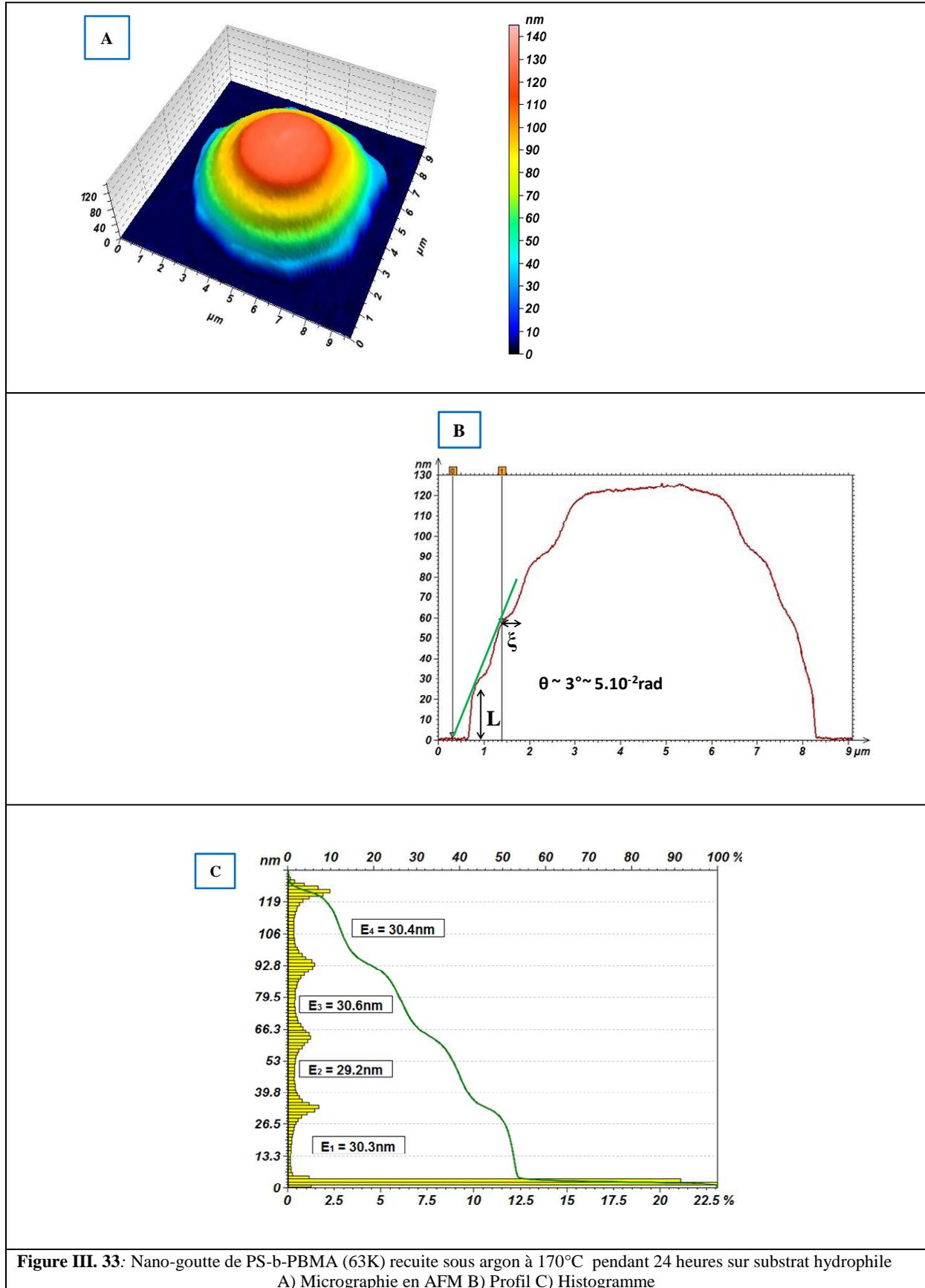
Les Figure III. 33, Figure III. 34 et Figure III. 35 présentent chacune:

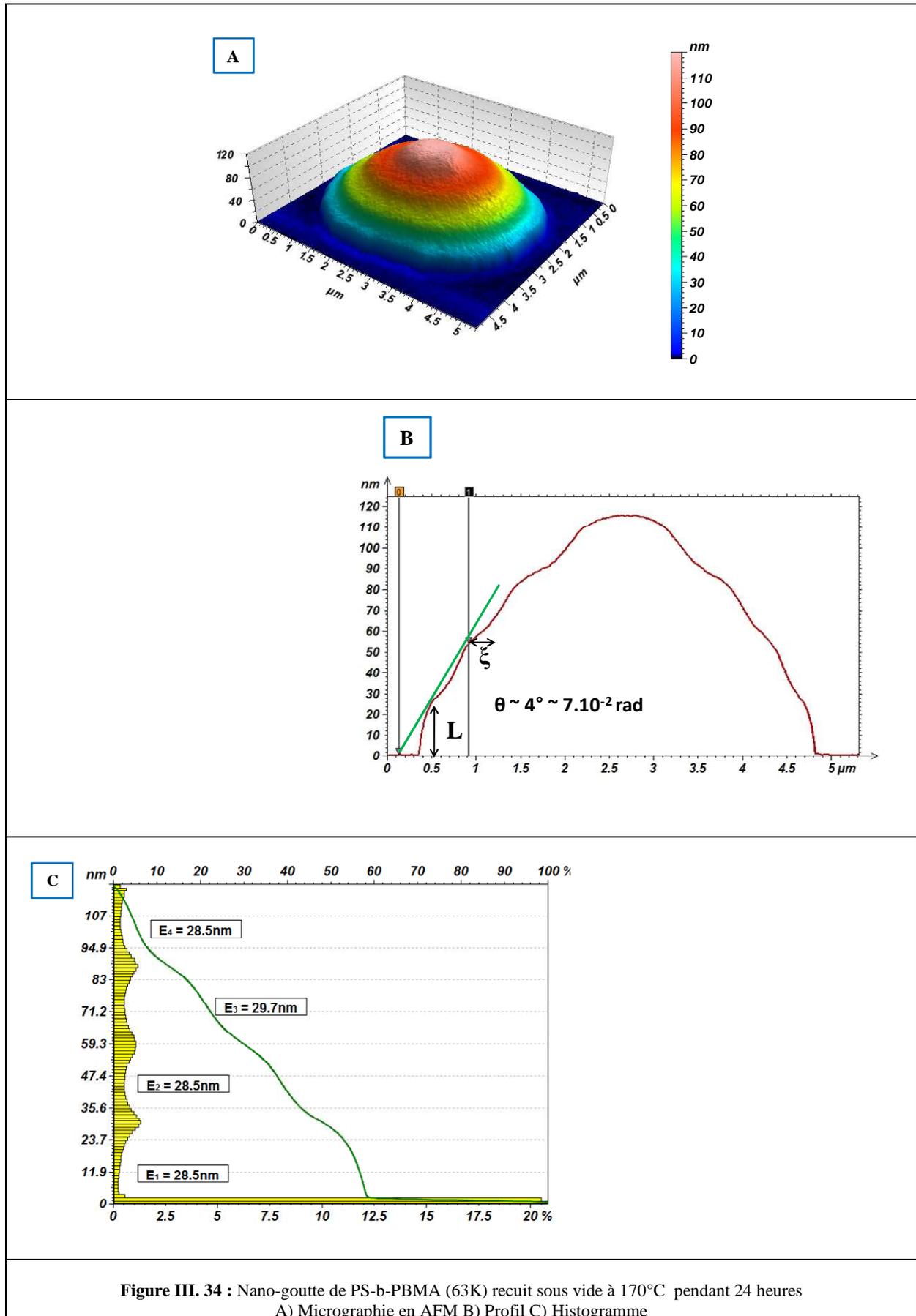
- A. Un profil AFM de chaque nano-goutte. Ce profil permet de mettre en évidence les marches caractéristiques de chaque nano-gouttes et d'apprécier l'angle de contact en prenant la tangente aux deux premières strates.
- B. Un histogramme de l'image topographique obtenue par AFM. Il représente la distribution des hauteurs dans la surface étudiée. L'axe vertical est gradué en hauteur et l'axe horizontal est gradué en % de la surface totale. Nous pouvons mesurer l'épaisseur lamellaire de chaque strate en prenant la différence entre les maxima voisins.

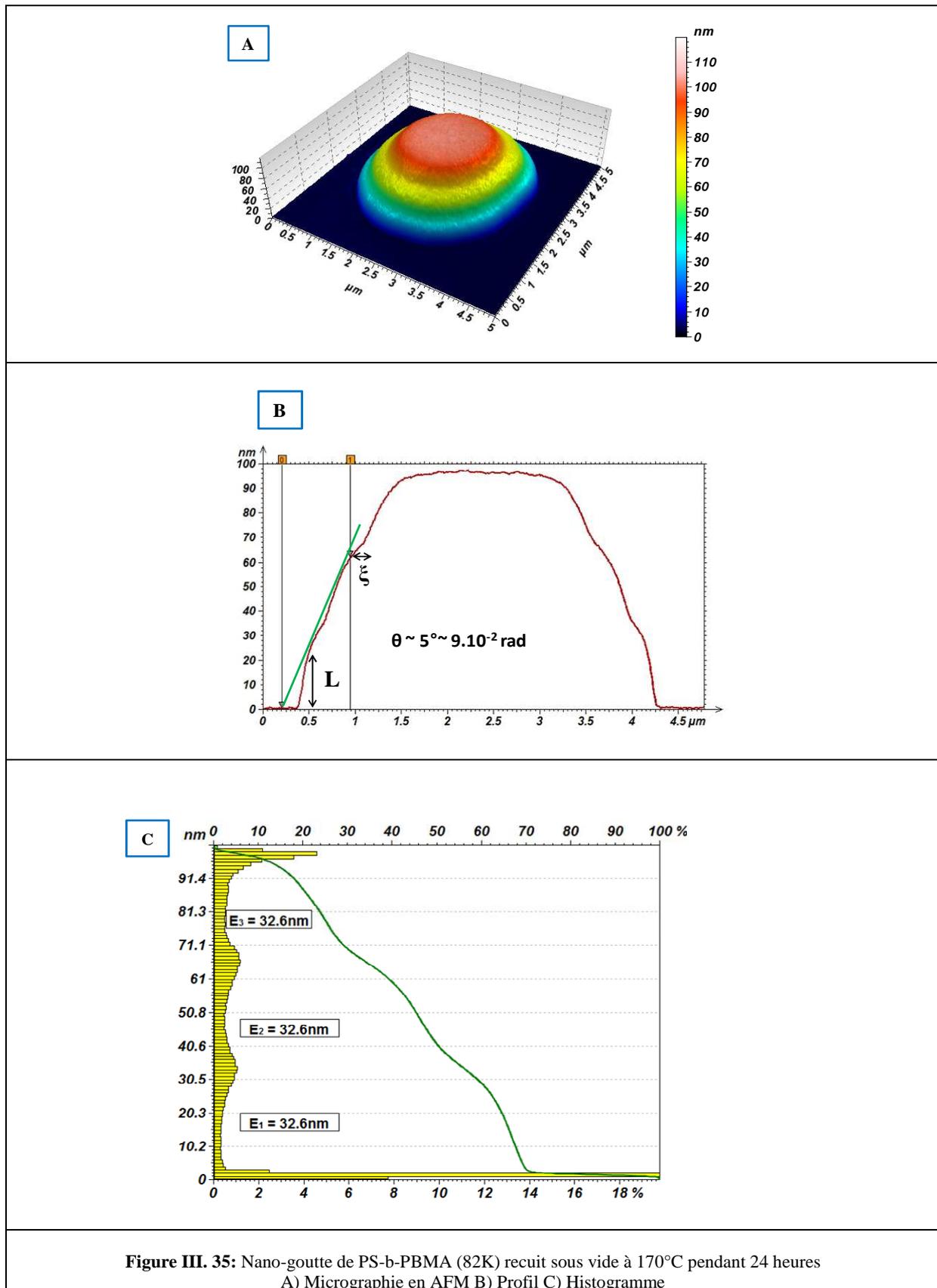
La Figure III. 33 représente des nano-gouttes de PS-b-PBMA 63K recuites pendant 24 heures à une température de 170°C sous argon

La Figure III. 34 représente des nano-gouttes de PS-b-PBMA 63K recuites pendant 24 heures à une température de 170°C sous vide

La Figure III. 35 représente des nano-gouttes de PS-b-PBMA 82K recuites pendant 24 heures à une température de 170°C sous vide



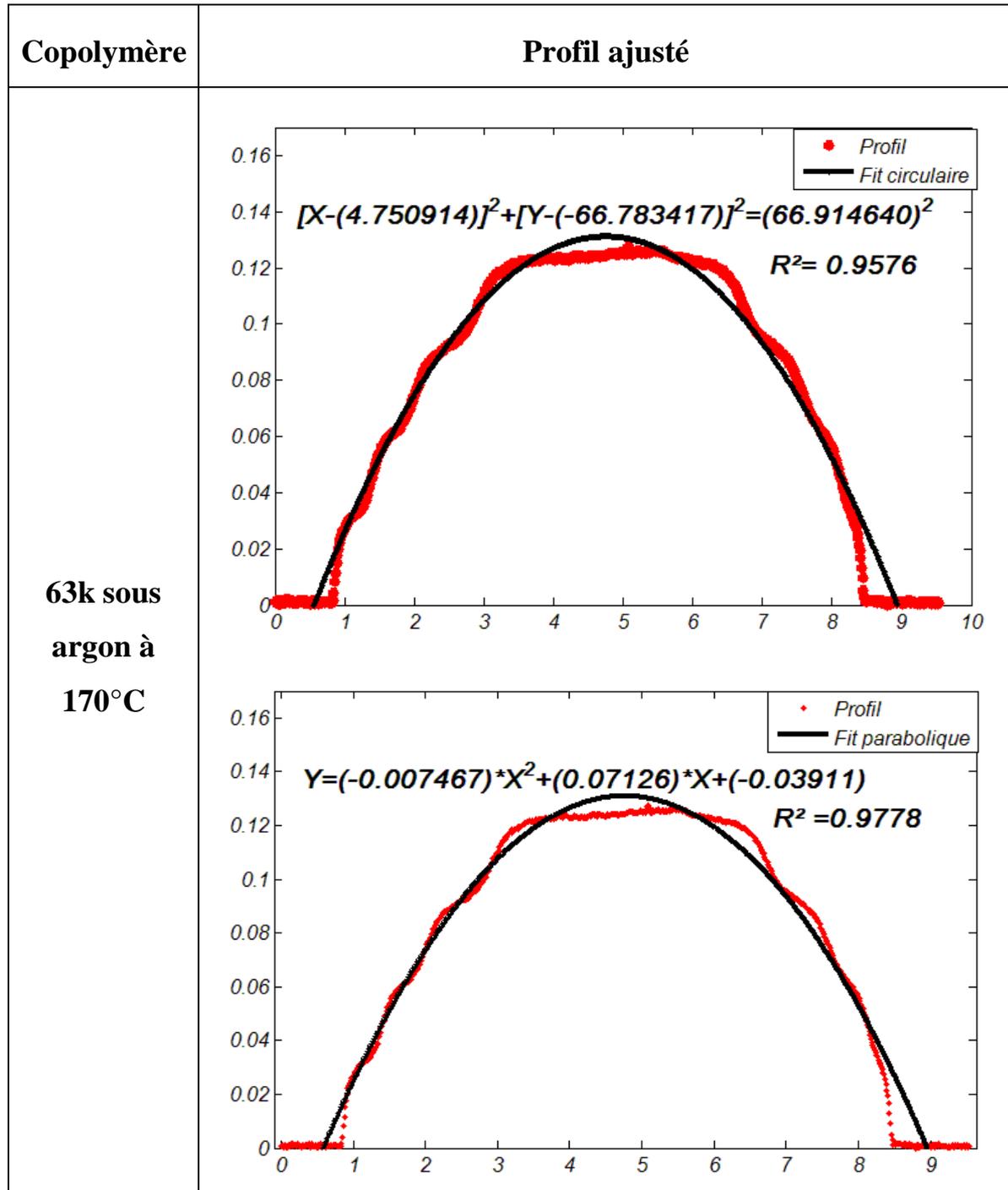




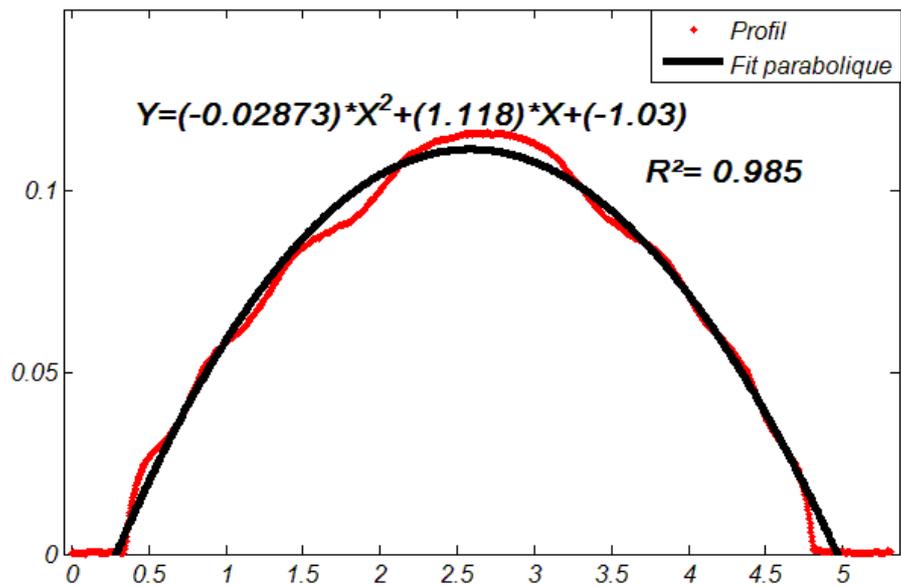
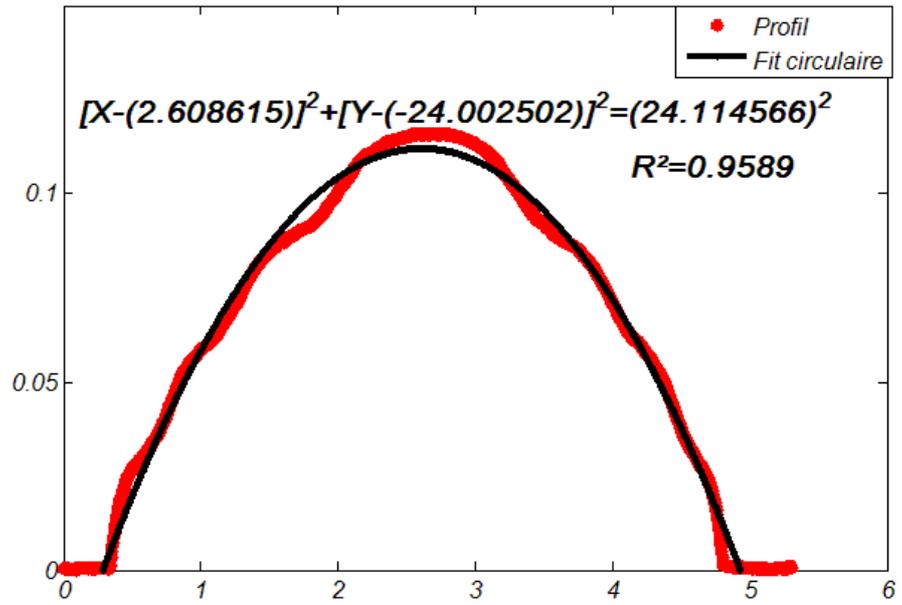
Dans ces images, nous relevons plusieurs caractéristiques importantes :

1. Chaque nano-goutte présente un ordre smectique marqué avec un ancrage homéotrope.
2. La goutte ne mouille pas le support solide. Elle est en situation de mouillage partiel
3. L'angle de contact est très faible
4. La stratification est clairement définie et chaque strate correspond à une bicouche du dibloc.
5. Les strates sont espacées latéralement de façon presque égale, soit environ 400 à 600 nm par étage. Cela indique que la forme globale est proche d'une forme conique. Le profil présente cependant toujours une légère courbure convexe.
6. La goutte est parfois facettée au sommet (Figure III. 33 et Figure III. 35), mais pas toujours (Figure III. 34). On considère que la goutte est facettée quand le diamètre du dernier étage dépasse nettement le micron.
7. La circularité des strates est presque parfaite ce qui implique une certaine mobilité du copolymère dans les gouttes et un rôle prépondérant de la tension de ligne.
8. L'homogénéité des épaisseurs lamellaires est grande au sein d'une même goutte, mais présente des variations plus importantes d'une goutte à l'autre. Comme l'épaisseur lamellaire du copolymère est proportionnelle à son potentiel chimique (cf. paragraphe II.2), cette remarque suggère que les étages d'une même goutte sont en équilibre entre eux, et donc que la goutte tout entière est à l'équilibre.
9. Toutefois, nous devons garder en tête que la première strate est probablement ancrée sur le solide. La forme des autres strates s'ajuste donc en respectant cette contrainte. L'équilibre évoqué dans la remarque précédente est un équilibre contraint.
10. En conséquence, les formes observées dépendent beaucoup de l'histoire des échantillons.

La Figure III. 36 représente des courbes d'ajustement du profil expérimental des nano-gouttes présentées dans le paragraphe précédent. Des qualités d'ajustement comparables sont obtenues en considérant un cercle ou une parabole. Cependant, des ajustements de qualité comparable sont aussi obtenus en prenant des formes coniques. Le faible nombre de strates, l'ondulation du profil et la valeur très faible de l'angle de contact nous empêchent de reconnaître ces formes l'une de l'autre. Les gouttes s'écartent naturellement de ces formes très régulières.



3k sous vide  
à 170°C



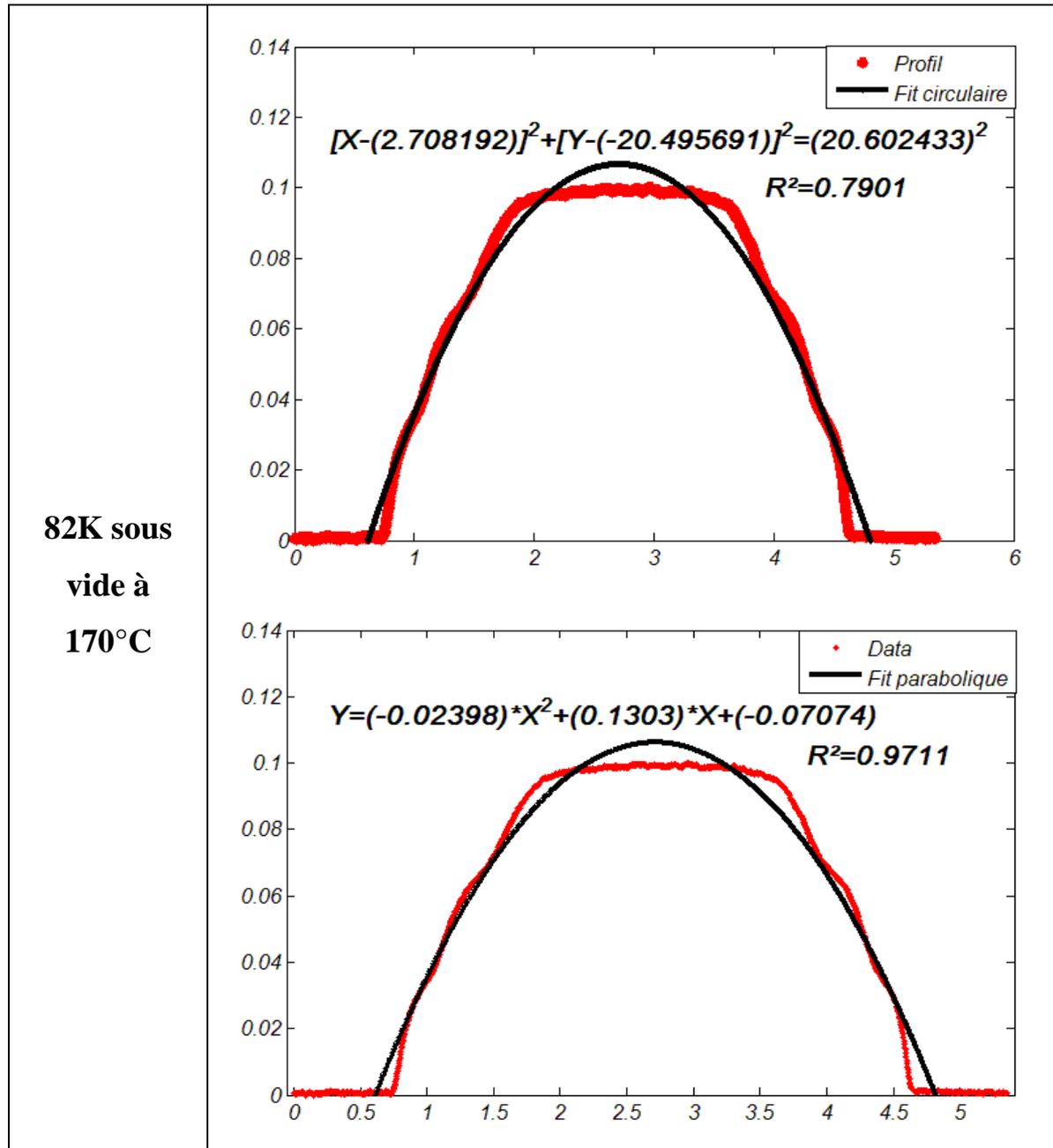


Figure III. 36: Courbes d'ajustement des différents profils des nano-gouttes 63K et 82K.

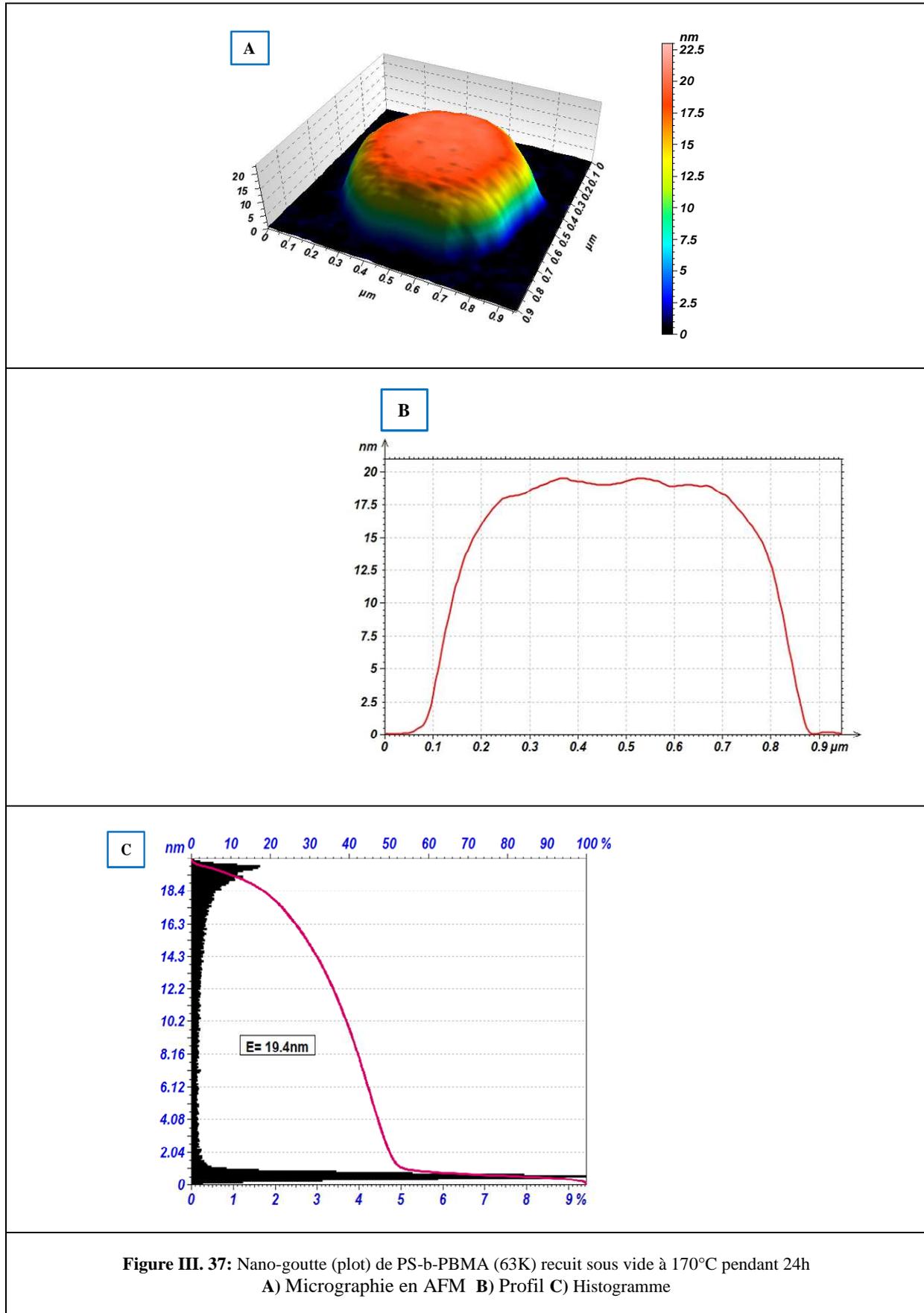
#### IV.2.2. Plots de copolymère

Pour des tailles de gouttes beaucoup plus petites, l'édifice stratifié se réduit à un seul étage et la nano-goutte prend la forme d'un plot (cf. Figure III. 37). La Figure III. 37 présente un exemple d'une telle goutte, obtenue par pulvérisation en émulsion avec le copolymère PS-PBMA de masse 63K. Cette goutte a été recuite pendant 24 heures à 170°C sous vide. Le diamètre du plot est 850 nm et son épaisseur 19 nm, ce qui est très nettement inférieur à l'épaisseur lamellaire en volume  $L_0$  qui est de l'ordre de 26 nm. Nous supposons cependant

que le plot est encore constitué d'une bicouche, qui semble donc écrasée sur la surface. Cet écrasement pourrait être la signature d'une situation de mouillage de la surface solide par le copolymère, c'est-à-dire d'une valeur positive du paramètre  $S$ , la bicouche comprimant son épaisseur pour augmenter sa surface de contact avec le solide. Pourtant, il est difficile d'imaginer pourquoi cette très petite goutte manifesterait un comportement mouillant alors que dans les mêmes conditions une goutte un peu plus grosse démouillerait la même surface. La première chose qui différencie les gouttes grosses et petites est la valeur de la pression de Laplace, plus importante dans les gouttes plus petites. Dans une bi-couche smectique, cette pression  $\Pi$  est une quantité bidimensionnelle (*cf.* chapitre II). Elle est susceptible de modifier le seuil des conditions de mouillage, ce qui s'exprime par une valeur effective  $S - \Pi$  du paramètre  $S$ , avec  $\Pi = \frac{\tau}{R}$ ,  $\tau$  étant la tension de ligne et  $R$  le rayon de la bicouche. La pression  $\Pi$  étant positive, le mouillage est donc moins facile par une petite goutte que par une grosse. L'effet attendu de la pression de Laplace est donc exactement opposé à l'effet observé. L'explication de l'épaisseur lamellaire très faible n'est pas dans les propriétés de mouillage, mais dans la structure interne de la goutte. En effet, nous remarquons sur les gouttes multi-strates des Figure III. 33 et Figure III. 35 que la distance latérale entre deux dislocations successives est de l'ordre du demi-micron, ( $\theta = \frac{L}{\xi} \cong 4 \text{ degrés}$  et  $L \cong 29 \text{ nm}$  donnent  $\xi \cong 400 \text{ nm}$ ). Cette distance est évidemment la portée des interactions répulsives entre deux dislocations voisines au sein du coin de liquide formé par le bord de la goutte, et cette interaction est véhiculée par la déformation des couches smectiques [6]. Cela nous rappelle que la dislocation n'est pas un simple héli-cylindre localisé au bord d'une bicouche, mais un défaut beaucoup plus étendu. La zone purement lamellaire ne peut donc exister sur un diamètre inférieur à deux fois l'étendue du défaut (deux fois pour les deux côtés). Pour des diamètres plus petits, la lamelle n'est pas complètement formée et nous n'avons que le recouvrement de deux défauts en interaction. Cette interprétation est étayée par les Figure III. 38 et Figure III. 39. La Figure III. 38 montre comment l'épaisseur d'une bicouche étendue relaxe lentement à partir du bord vers l'épaisseur lamellaire sur une distance caractéristique  $\xi$ . La Figure III. 39 illustre que cette relaxation ne peut pas complètement s'installer quand le diamètre de la bicouche est inférieur à  $2\xi$ . La comparaison des valeurs de l'angle de contact, mesuré cette fois-ci au point d'inflexion de la première marche du profil, sur la goutte multi-strate et sur la marche unique, étaye cette hypothèse. On trouve en effet 12,8 degrés dans le premier cas, c'est-à-dire quand la marche est complète, et 6,55 degrés dans le second, quand le plateau lamellaire n'existe pas (Figure III. 40). Cette explication conduit à considérer la

bicouche de petit diamètre comme une sorte de micelle écrasée. Elle implique que le profil du bord d'une bicouche est beaucoup plus pointu que dans les descriptions proposées précédemment et remet en cause des idées établies.

Nous verrons par la suite que cette explication est pourtant très cohérente avec les observations effectuées sur des gouttes de taille variable quand les diamètres des gouttes deviennent très petits.



**Figure III. 37:** Nano-goutte (plot) de PS-b-PBMA (63K) recuit sous vide à 170°C pendant 24h  
**A)** Micrographie en AFM **B)** Profil **C)** Histogramme

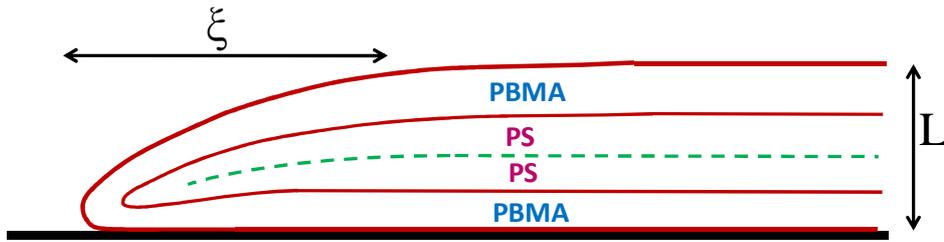


Figure III. 38: Dislocation en bord de lamelle

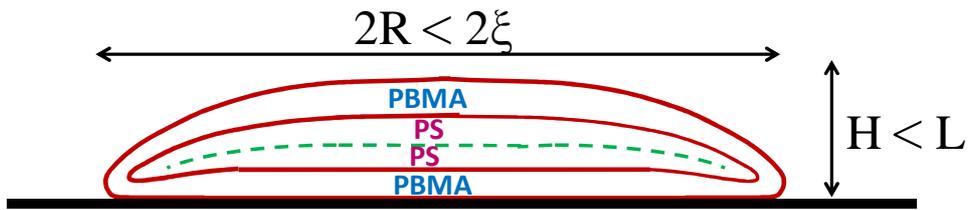


Figure III. 39: Recouvrement des dislocations

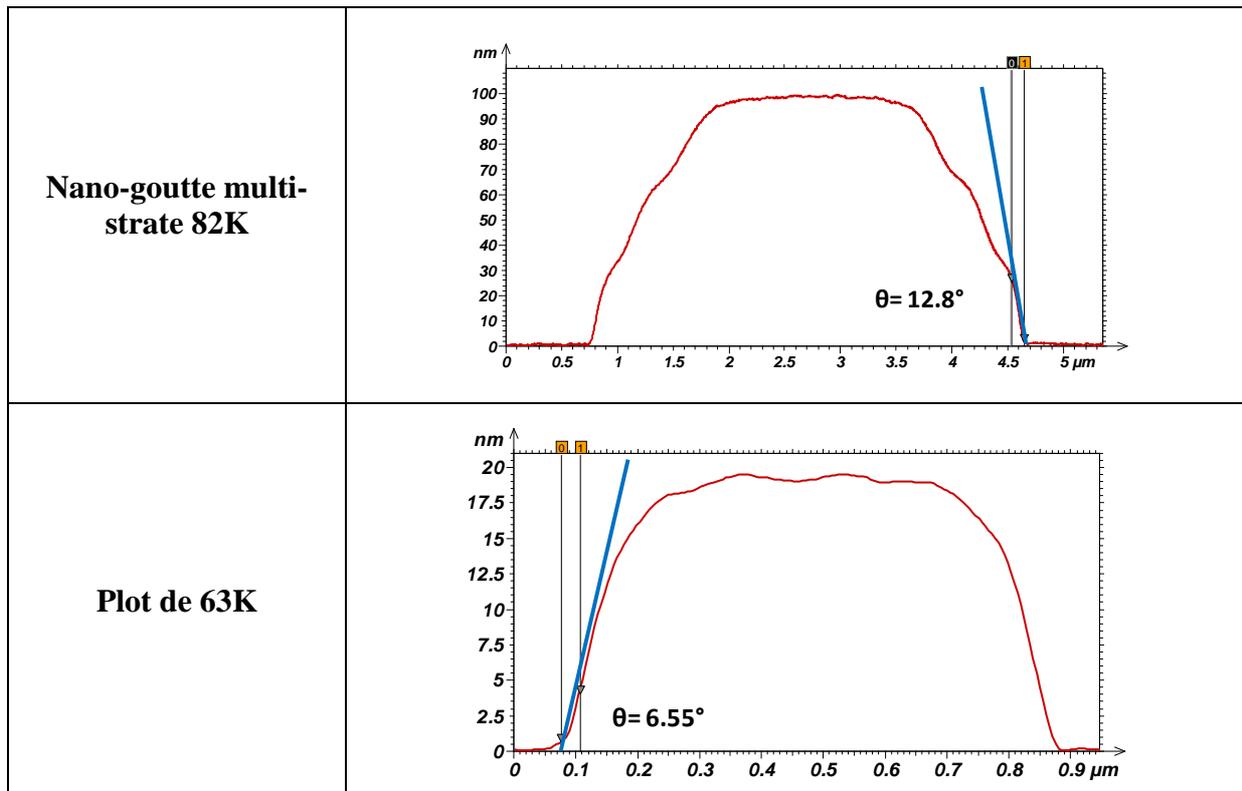


Figure III. 40 : Angle de contact au point d'inflexion pour une nano-goutte multi-strates et un plot.

*Lorsque la goutte est déposée sur des substrats hydrophiles, nous observons:*

- 1. Des gouttes stratifiées dont le rayon des strates est supérieur à la distance de relaxation des chaînes dans le défaut (celle-ci est estimée à  $0,5\mu\text{m}$  pour le 63K et  $0,7\mu\text{m}$  pour le 82K) qui sont en situation de mouillage partiel avec des angles de contact très faibles. L'enveloppe de la goutte est sphérique facettée plutôt que conique ou hyperbolique.*
- 2. Des plots, dont le rayon est inférieur à la distance caractéristique du défaut et, ayant des épaisseurs plus faibles que l'épaisseur lamellaire en volume. Cette dernière observation s'explique par l'effet de recouvrement des dislocations diamétralement opposées et non par un effet de mouillage. La structure interne correspond à une invasion du centre par la bande de dislocation.*
- 3. Un comportement contraint par l'ancrage de la première strate sur le support, qui se manifeste par des comportements irréversibles.*

### **IV.3. Sur des substrats très hydrophiles**

Le traitement de la surface de silicium par la solution de « piranha » rend cette surface plus hydrophile que la surface traitée par UV-Ozone. Les gouttes présentées dans ce paragraphe sont recuites sous vide uniquement à des températures de recuit de  $160^{\circ}\text{C}$  pendant 48h et de  $170^{\circ}\text{C}$  pendant 24h. L'augmentation de la polarité de la surface favorise l'étalement de la nano-goutte, sans changer la parité de l'empilement. Cet étalement aboutit finalement à la présence d'une bicouche en contact avec la surface vers l'extérieur de la goutte et à un empilement de strates ayant la forme d'un cône tronqué au centre (Figure III. 41). Nous n'avons pas pu déterminer si cette structure résulte d'un étalement à vitesse inégale de toutes les couches ou bien d'un étalement de l'ensemble de la goutte suivi d'une rétraction des strates supérieures (démouillage autophobe). Le bord de la bicouche est formé de « larmes » de copolymère caractéristiques d'une instabilité de mouillage [49]. La présence d'une bicouche s'étalant en avant de la goutte sur le substrat a été observée par Croll et al. [6] avec des copolymères diblocs PS-PMMA. Ces auteurs ont indiqué la présence d'instabilités dépendant à la fois de la température de recuit de l'échantillon et de la masse du copolymère. D'après Croll et al. , la goutte n'est pas complètement à l'équilibre et la monocouche « précurseuse » s'étale jusqu'à consommer la goutte entière, mais si lentement à l'échelle de

temps de l'étude du profil qu'on peut considérer que la partie stratifiée de la goutte, qui alimente doucement la monocouche, est en équilibre avec la première bicouche.

La forme de la partie stratifiée de la nano-goutte présentée sur la Figure III. 41, que nous avons obtenue avec le PS-PBMA sur une surface rendue plus hydrophile que les précédentes, est celle d'un cône complet, dont les génératrices ont une faible courbure. Le dernier étage a une épaisseur « normale » et un diamètre de l'ordre du micron. Remarquons encore que l'angle de contact de la ziggourat centrale est d'environ 3 degrés, ce qui est nettement plus faible que sa valeur (4 à 5 degrés) sur les gouttes de la partie précédente. Cette goutte est très similaire à celles observées par Croll et al. [6].

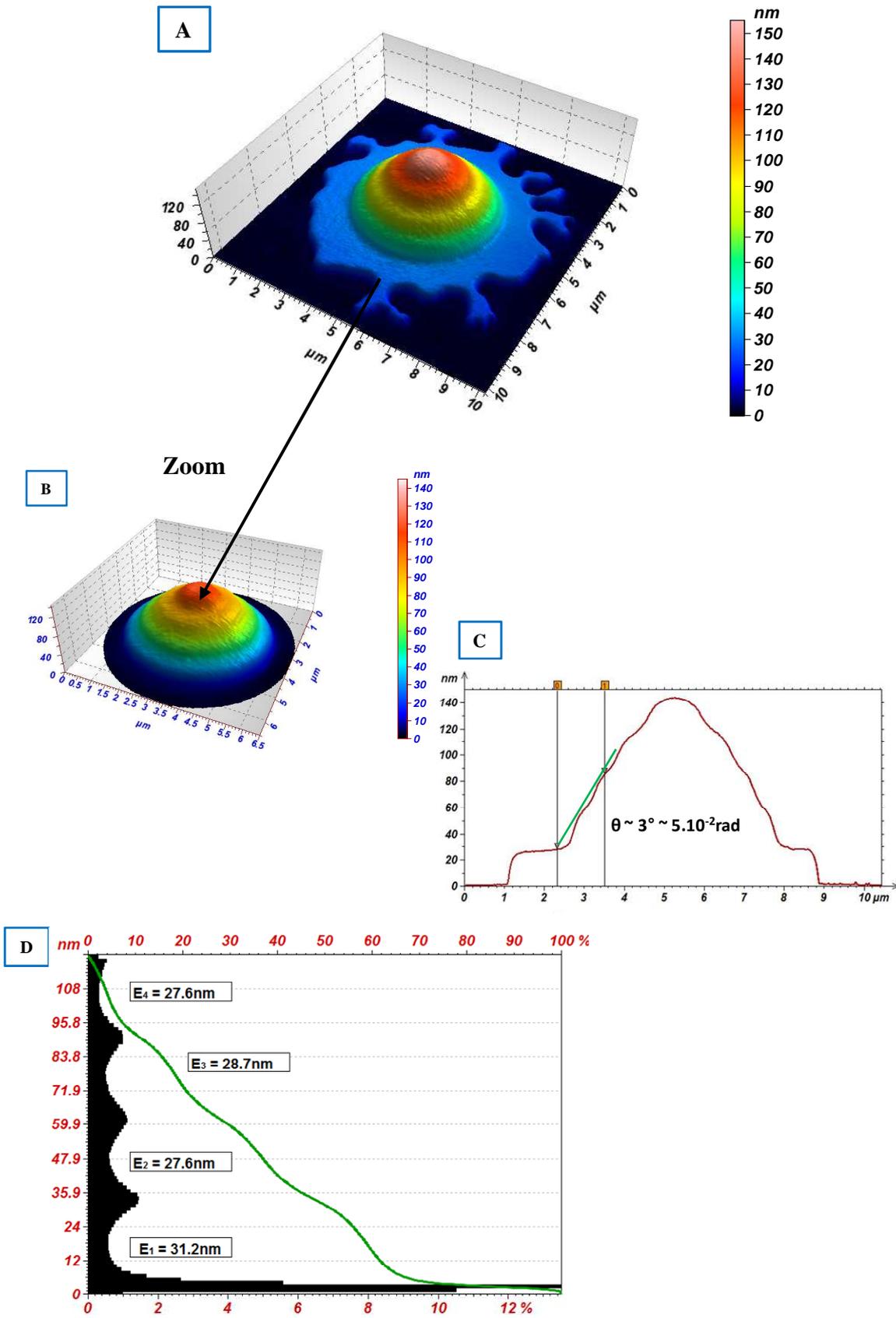
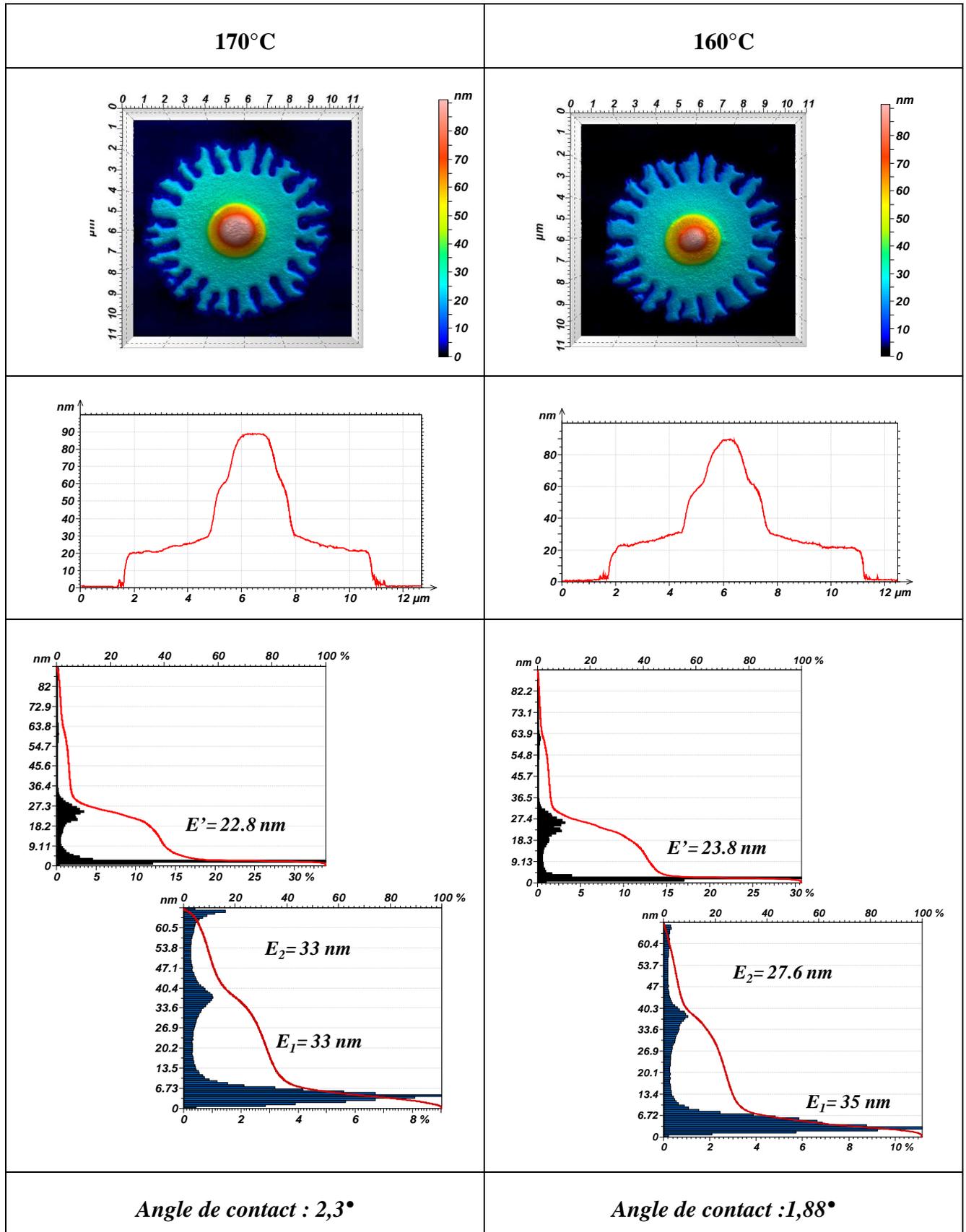


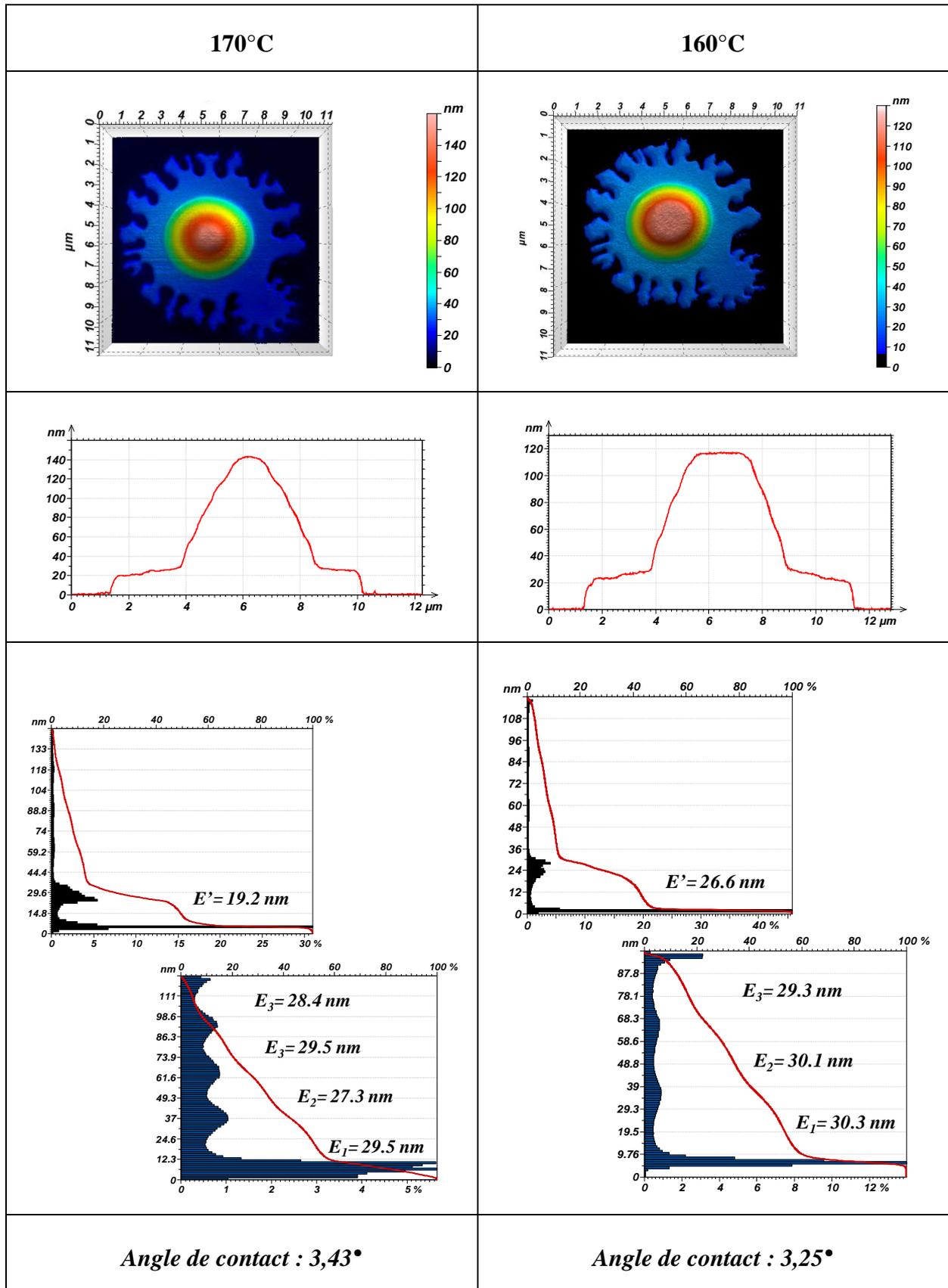
Figure III. 41: Nano-goutte de PS-b-PBMA (63K) recuit sous vide à 170°C sur surface super hydrophile.  
 A) Micrographie en AFM B) Zoom sur les strates C) Profil D) Histogramme

Nous présentons sur la Figure III. 42 une série de 7 nano-gouttes de PS-b-PBMA 63K déposées sur des surfaces très hydrophiles, recuites sous vide à 170°C, puis recuites à nouveau à 160°C pendant à chaque fois 24h. Nous présentons également le profil de chaque nano-goutte, l'histogramme des hauteurs, la valeur de l'épaisseur  $E_i$  de chaque strate et la valeur de l'angle de contact.  $E'$  désigne l'épaisseur du socle bicouche.

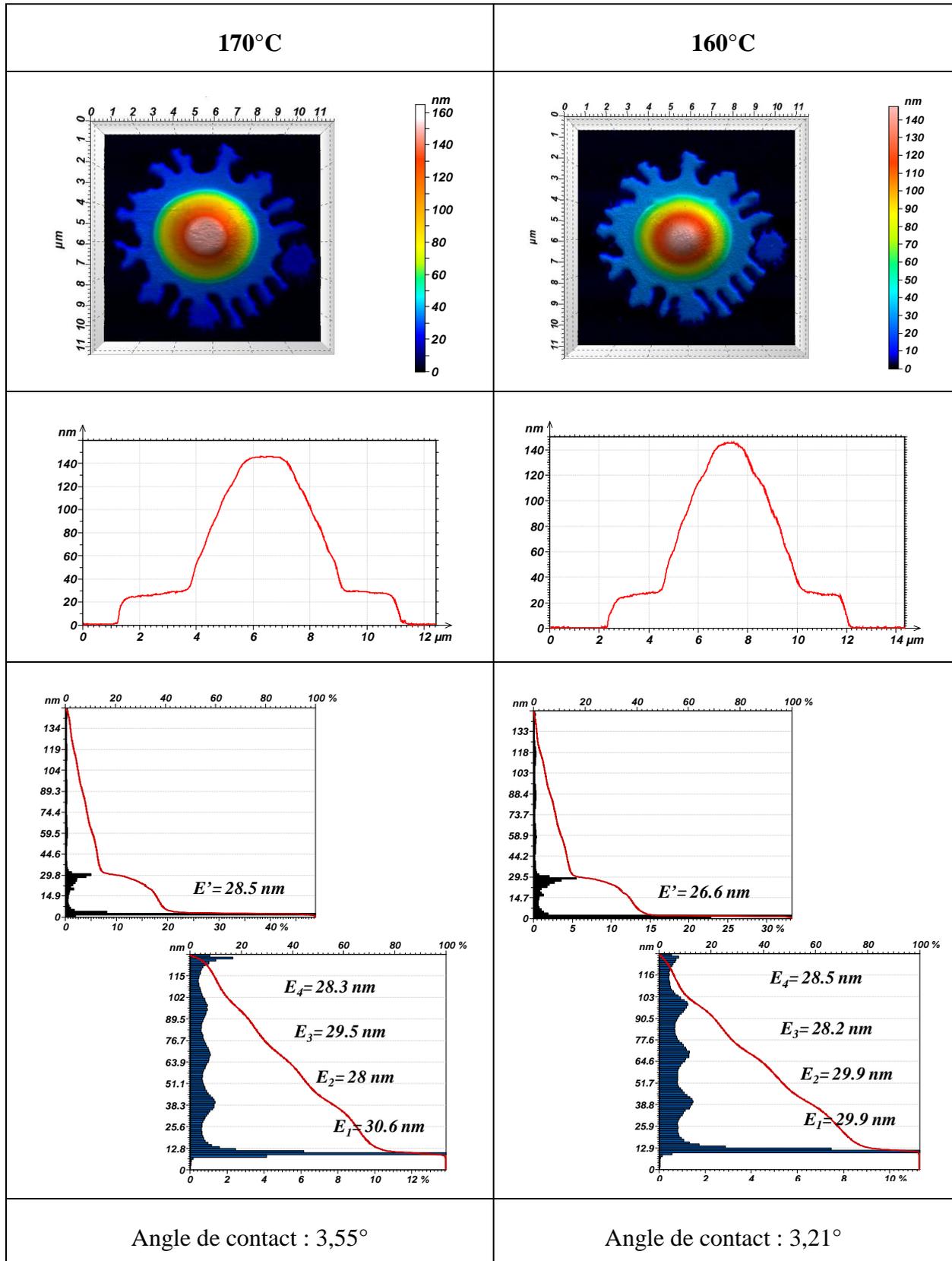
• Nano-goutte 1



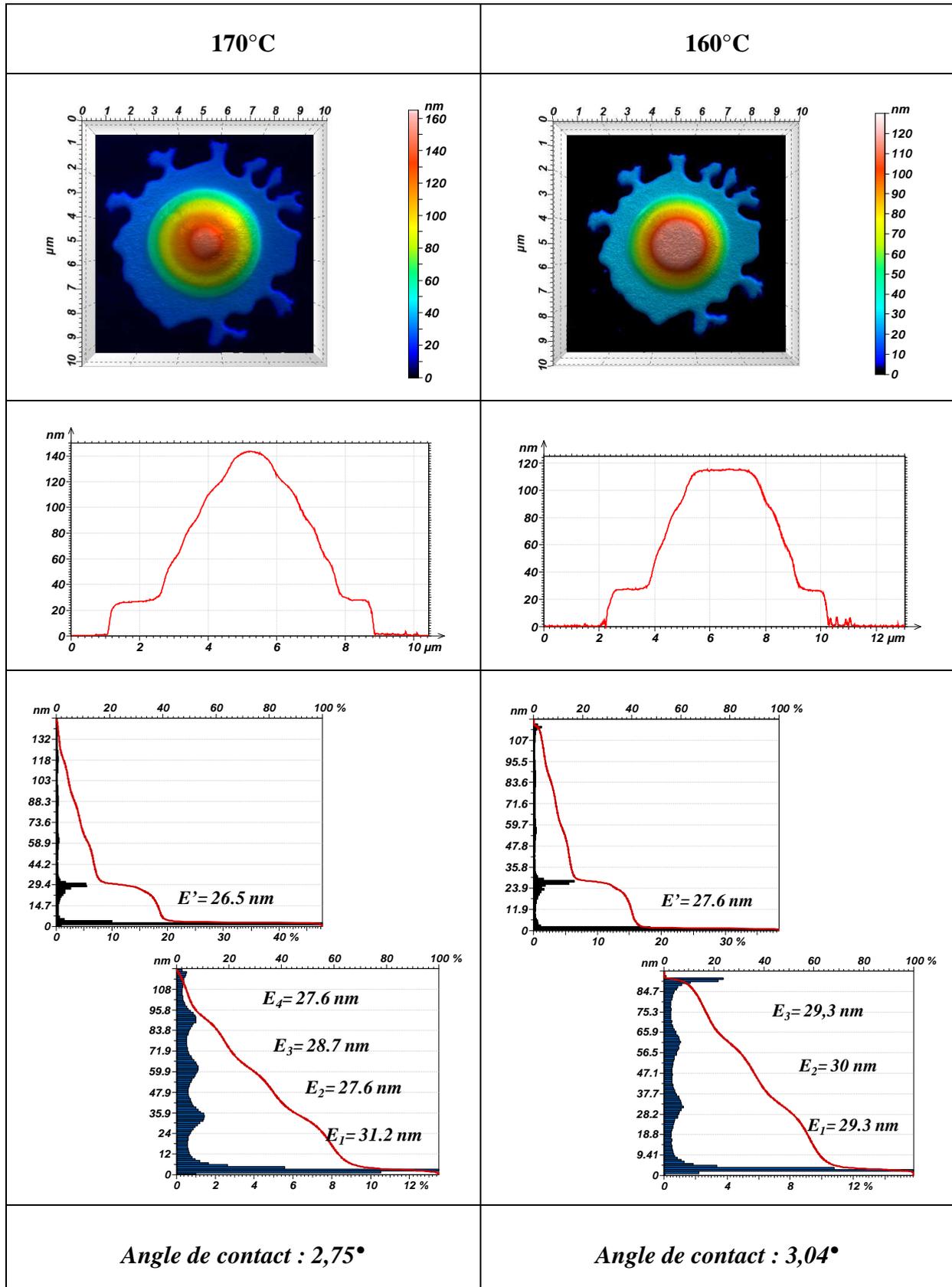
• Nano-goutte 2



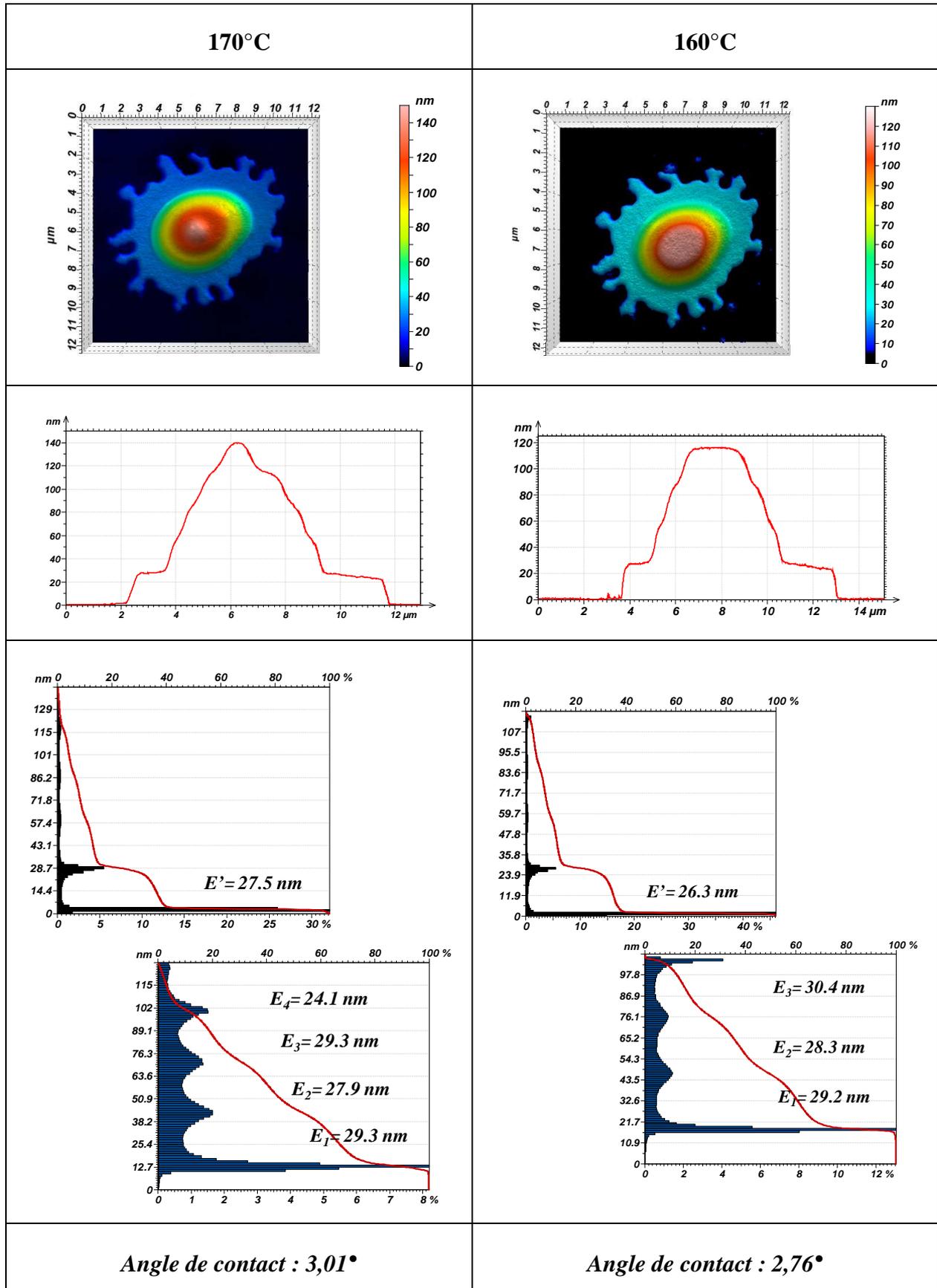
• Nano-goutte 3



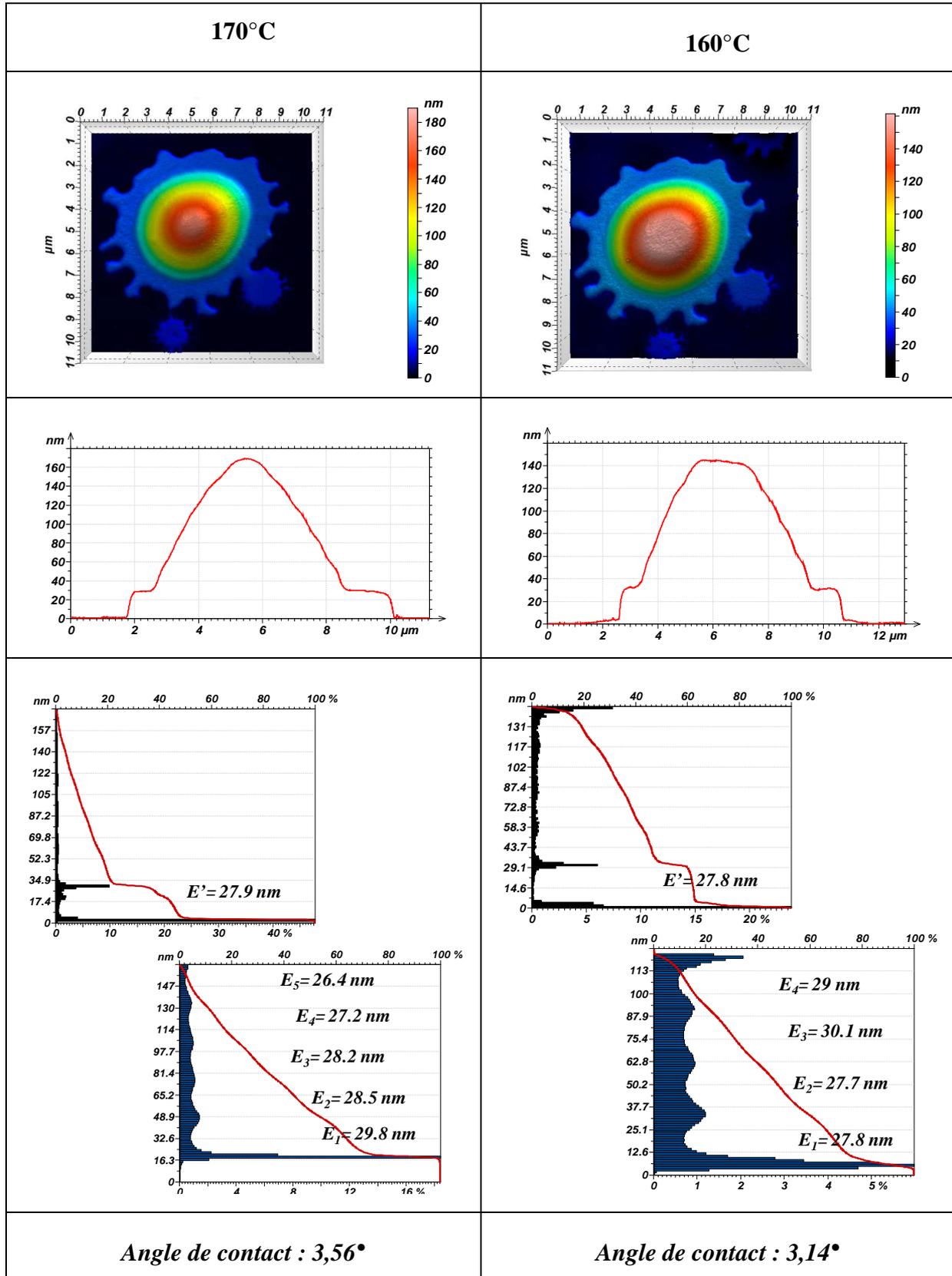
• Nano-goutte 4



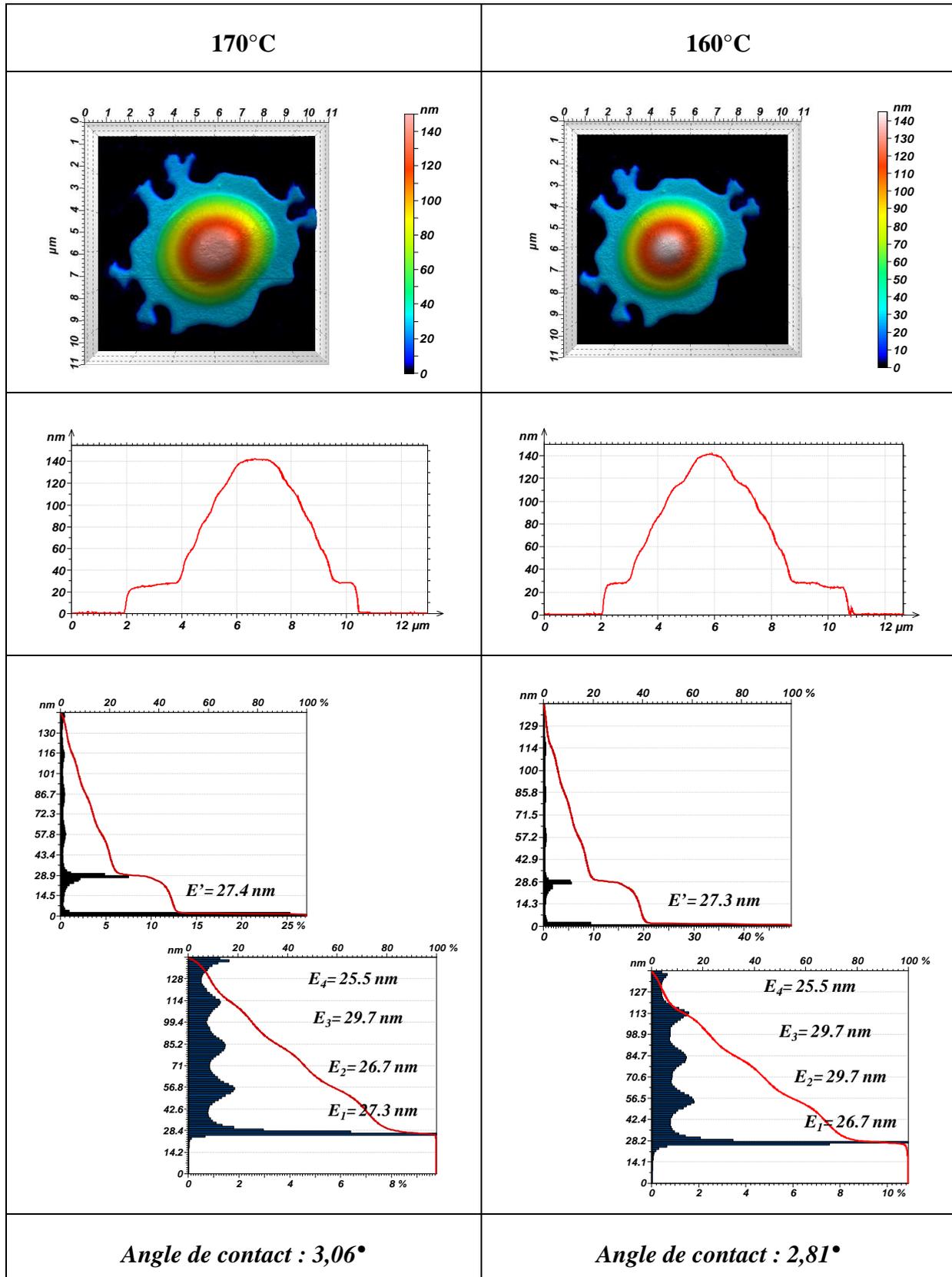
• Nano-goutte 5



• Nano-goutte 6



• Nano-goutte 7



**Figure III. 42 :** Nano-gouttes de PS-b-PBMA (63K) recuites sous vide sur surface super hydrophile avec leur profil. La colonne de gauche présente les nano-gouttes recuites à 170°C, la colonne de droite les mêmes nano-gouttes recuites à 160°C. Chaque colonne contient l'image topographique AFM, le profil, l'histogramme avec les valeurs des épaisseurs de chaque strate et la valeur de l'angle de contact.

Nous avons regroupé dans le Tableau III. 3 (recuit à 170°C) et le Tableau III. 4 (recuit supplémentaire à 160°C), les valeurs des épaisseurs de toutes les strates de chaque nano-goutte présentée dans la Figure III. 42).

170°C	Nano-goutte 1	Nano-goutte 2	Nano-goutte 3	Nano-goutte 4	Nano-goutte 5	Nano-goutte 6	Nano-goutte 7
<b>E' (nm)</b>	22,8	19,2	28,5	26,5	27,5	27,9	27,4
<b>E<sub>1</sub> (nm)</b>	33	29,5	30,6	31,2	29,3	29,8	29,8
<b>E<sub>2</sub> (nm)</b>	28,9	27,3	28	27,6	27,9	27,9	28,5
<b>E<sub>3</sub> (nm)</b>		29,5	29,5	28,7	29,3	29,4	28,2
<b>E<sub>4</sub> (nm)</b>		28,4	28,3	27,6	24,1	29	27,2
<b>E<sub>5</sub> (nm)</b>						26,4	
<b>θ</b>	2,33°	3,43°	3,55°	2,75°	3,01°	3,56	3,06°

**Tableau III. 3 :** Valeurs de l'épaisseur lamellaire de toutes les strates de chaque nano-goutte de 63K déposée sur surface très hydrophile et recuite sous vide à 170°C.

160°C	Nano-goutte 1	Nano-goutte 2	Nano-goutte 3	Nano-goutte 4	Nano-goutte 5	Nano-goutte 6	Nano-goutte 7
<b>E' (nm)</b>	23,8	26,6	26,6	27,6	26,3	27,8	27,3
<b>E<sub>1</sub> (nm)</b>	35	30,3	29,9	29,3	29,2	27,7	26,7
<b>E<sub>2</sub> (nm)</b>	27,6	30,1	29,9	30	28,3	29	29,7
<b>E<sub>3</sub> (nm)</b>		29,3	28,2	29,3	30,4	30,1	29,7
<b>E<sub>4</sub> (nm)</b>			28,5			29	25,5
<b>E<sub>5</sub> (nm)</b>							
<b>θ</b>	1,88°	3,25°	3,21°	3,04°	2,76°	3,14°	2,81°

**Tableau III. 4 :** Valeurs de l'épaisseur lamellaire de toutes les strates de chaque nano-goutte de 63K déposée sur surface très hydrophile et recuite à sous vide à 160°C après un premier recuit à 170°C

La Figure III. 43 résume ces valeurs dans une représentation graphique où une couleur différente est associée au rang de chaque strate. Les jonctions entre ces points ne servent qu'à mieux différencier les rangs des strates.

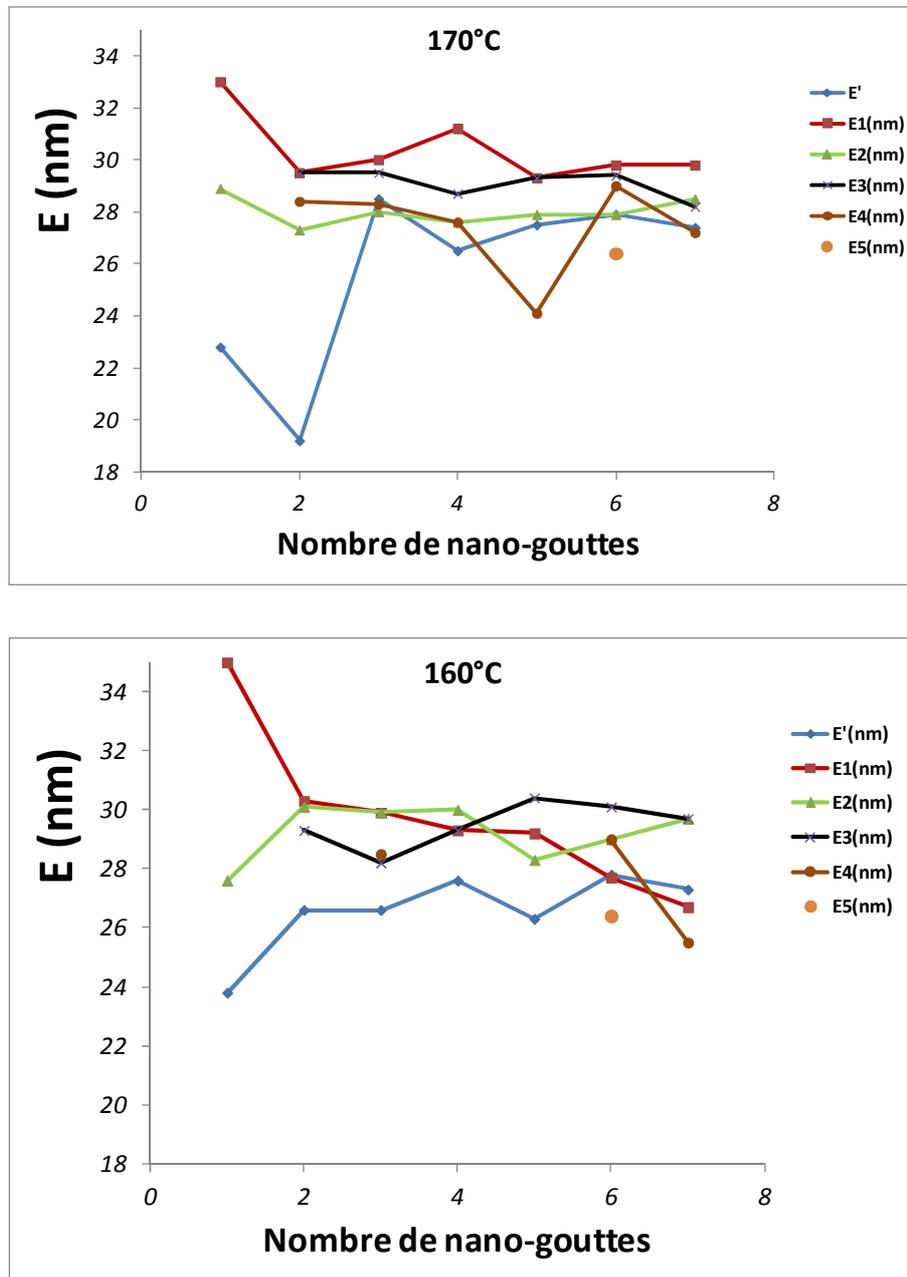
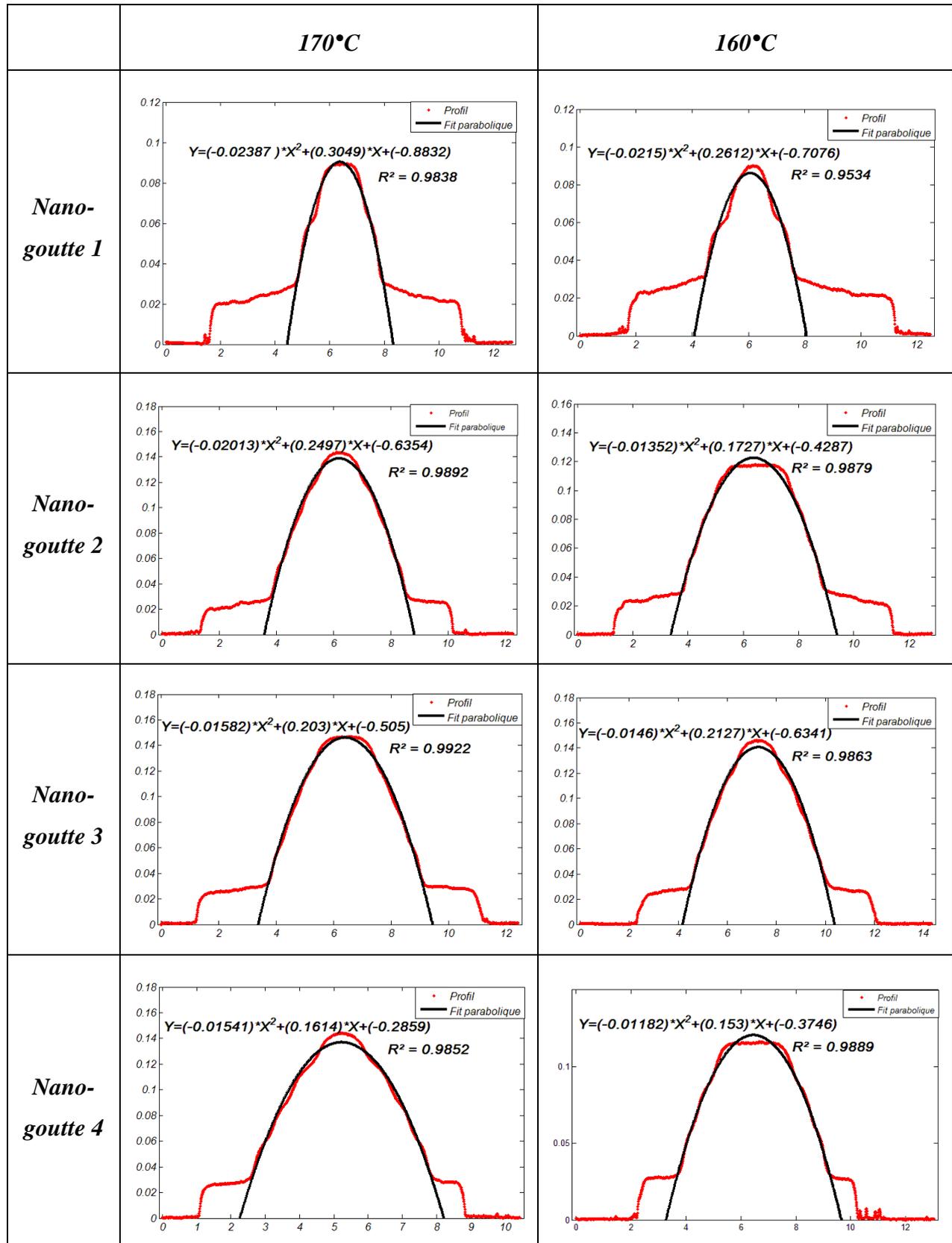
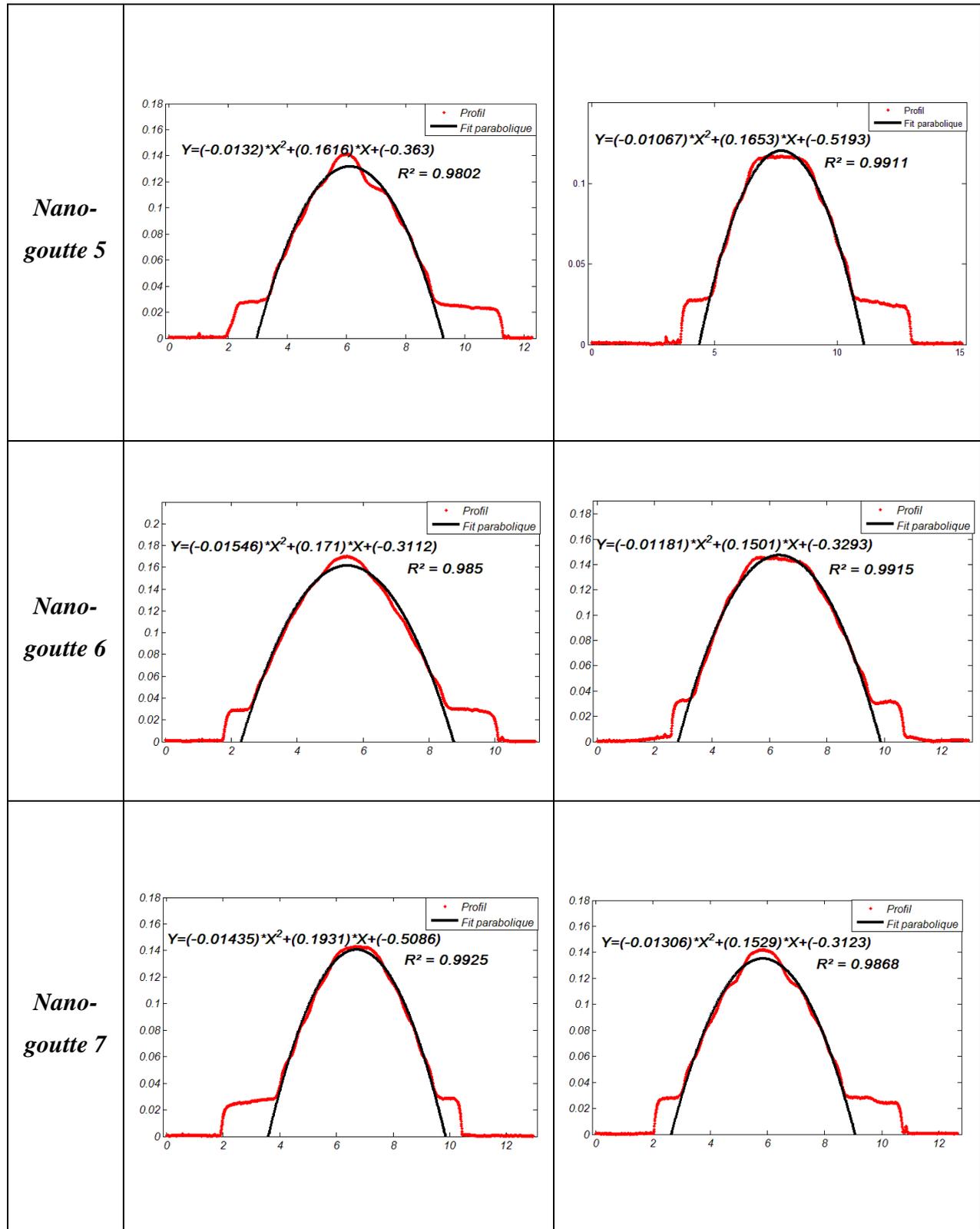


Figure III. 43 : Représentation graphique des épaisseurs de chaque strate des nano-gouttes de PS-PBMA 63K sur des surfaces très hydrophiles recuites sous vide à 170°C puis à 160°C.

On constate sur la Figure III. 43 que l'épaisseur  $E'$  du socle de bicouche est inférieure aux autres. Cette observation est conforme au schéma d'une couche gelée en contact avec le substrat et de couches supérieures capables d'évoluer.

La Figure III. 44 présente une courbe d'ajustement du profil expérimental pour chaque nano-goutte 63K avec socle de bicouche recuite sous vide à 170°C puis recuite à nouveau à 160°C.





**Figure III. 44 :** Courbe d'ajustement parabolique des profils des différentes nano-gouttes PS-b-PBMA 63K sur surface super hydrophile. La colonne de gauche présente les nano-gouttes recuites à 170°C, la colonne de droite les mêmes nano-gouttes recuites à 160°C.

Des qualités d'ajustement comparables sont obtenues pour deux températures de recuits différentes en considérant une parabole limitée aux strates situées au-dessus du socle de bicouche.

*Sur des substrats très hydrophiles, les gouttes stratifiées sont dans une situation apparente de mouillage pseudo-partiel, disons dans une situation de pseudo-mouillage pseudo-partiel. Chaque goutte présente une bicouche en contact avec la surface (socle) et un empilement de strates ayant la forme d'un cône facetté au sommet. Ces gouttes possèdent des angles de contact deux fois plus faible que celles obtenues sur un substrat hydrophile. Cette situation résulte soit d'un démoillage autophobe des couches supérieures après étalement de l'ensemble, soit d'une dynamique d'étalement très lente. Dans les deux cas, on s'attend à ce que la forme des gouttes soit proche d'une forme d'équilibre. On attend donc dans ce cas des effets de température réversibles, à tester.*

Notre objectif initial était de former des bicouches d'étendue finie sur des surfaces afin d'étudier les variations de leur épaisseur en fonction de leur diamètre et de la température. Nous souhaitions en particulier mettre en évidence le rôle de la pression de Laplace sur cette épaisseur, l'intérêt d'une simple bicouche étant la valeur parfaitement définie de son rayon. N'ayant pas réussi à stabiliser ces pancakes, nous avons du étudier ces effets de taille sur les structures multi-strates présentées dans les paragraphes précédents. Dans ce cas, puisque chaque strate a un rayon différent, se posent les problèmes du greffage de la première couche sur le solide, de l'équilibre entre strates et celui de la valeur du rayon effectif. L'équilibre entre strates au sein d'une même goutte est probable, suivant la remarque faite au paragraphe IV.2.1.

## **V. Influence de la pression de Laplace bidimensionnelle sur l'épaisseur lamellaire moyenne**

Nous montrons dans cette partie la variation de l'épaisseur lamellaire moyenne en fonction de la taille des nano-gouttes. Cette étude a pour objectif de mettre en évidence l'effet de la pression de Laplace et/ou l'effet des interactions entre les molécules et le substrat. Dans un premier temps, il s'agit de définir un rayon effectif des gouttes représentatif pour cette étude.

## V.1. Définition du rayon moyen de la nano-goutte multi-strates

### V.1.1. Expressions générales

L'étude est réalisée en faisant varier la taille de la goutte. La taille de goutte peut être caractérisée par un rayon moyen calculé soit en pondérant le rayon par le nombre de molécules, soit en pondérant l'inverse du rayon (la courbure proportionnelle à la pression de Laplace) par le nombre de molécules. Nous définissons les quantités  $1/R_M$  et  $(1/R)_M$  de la manière suivante :

#### a) Expression de $1/R_M$

La quantité  $1/R_M$  est définie par  $R_M = \frac{\sum S_i R_i}{\sum S_i}$ , où  $S_i$  est l'aire de la strate  $i$  et  $R_i$  son rayon, d'où :  $\frac{1}{R_M} = \frac{\sum R_i^2}{\sum R_i^3}$ . Dans cette moyenne, chaque rayon  $R_i$  est pondéré par le nombre de molécules situées dans la strate  $i$ .

#### b) Expression de $(1/R)_M$

La quantité  $(1/R)_M$  est définie comme  $(1/R)_M = \frac{\sum S_i 1/R_i}{\sum S_i} = \frac{\sum R_i}{\sum R_i^2}$ , où  $S_i$  est l'aire de la strate  $i$  et  $R_i$  son rayon. Dans cette moyenne, ce sont les courbures et non les rayons qui sont pondérés par les nombres de molécules correspondants. C'est donc en fait une moyenne sur les pressions de Laplace (ou sur les potentiels chimiques) qui est effectuée. Avec  $\mu_i \sim \frac{\tau}{R_i}$ , on attend  $\langle \mu \rangle \sim (1/R)_M$

### V.1.2. Cas particuliers des surfaces avec socle bicouche et des plots

La variation de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes multi-strates obtenues sur des substrats très hydrophiles (*i.e.* Figure III. 41) est présentée en fonction des mêmes paramètres  $1/R_M$  et  $(1/R)_M$ . Ces deux quantités sont calculées en ne considérant pas le socle bicouche dans la moyenne mais uniquement les strates situées au dessus de ce socle.

Dans le cas du plot,  $1/R_M$  est égal à  $(1/R)_M$  ou encore égal à  $1/R$ ,  $R$  étant le rayon du plot. Dans cette étude nous n'avons que des plots de petites tailles ( $R < 1\mu\text{m}$ ).

## **V.2. Protocole de mesure de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes multi-strates**

Comme nous l'avons signalé précédemment, l'épaisseur lamellaire de chaque strate est mesurée à partir de l'histogramme qui représente la distribution des hauteurs de la surface étudiée. Dans notre analyse, nous avons calculé l'épaisseur lamellaire moyenne ( $E_M$ ) de chaque nano-goutte en divisant la somme des épaisseurs lamellaires des strates bien formées par le nombre de strates concerné. Les strates bien formées sont celles dont le rayon dépasse le micron, puisque dans le cas contraire les strates ressemblent à des micelles écrasées selon l'explication présentée au paragraphe IV.2.2. Notons que la moyenne effectuée a un caractère arbitraire et qu'elle donne un poids équivalent à chaque strate et non à chaque molécule.

## **V.3. Influence du rayon moyen de la goutte sur l'épaisseur lamellaire moyenne**

Nous présentons dans cette partie la variation de l'épaisseur lamellaire moyenne en fonction du rayon moyen des nano-gouttes qui sont déposées sur des substrats très hydrophiles et hydrophiles. Nous portons un intérêt particulier aux substrats très hydrophiles. Ces substrats constituent une surface parfaite pour notre étude à cause de la présence du socle bicouche qui a deux conséquences : Ces surfaces présentent un coefficient d'étalement proche de zéro; les glissements des couches supérieures sur le socle est à priori facile, et l'équilibre n'est pas interdit par l'ancrage des molécules sur ce nouveau support.

### **V.3.1. Cas des gouttes élaborées à partir de substrats très hydrophiles (Coefficient d'étalement effectif proche de 0)**

#### **V.3.1.1. Recuit sous vide à 160°C pendant 48h**

Nous représentons sur la Figure III. 45A l'évolution en fonction de  $1/R_M$  de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de copolymères de 63K déposées sur des substrats très

hydrophiles et recuites sous vide à une température de 160°C pendant 48h. Les mêmes variations sont représentées sur la Figure III. 45B en fonction de  $(1/R)_M$ .

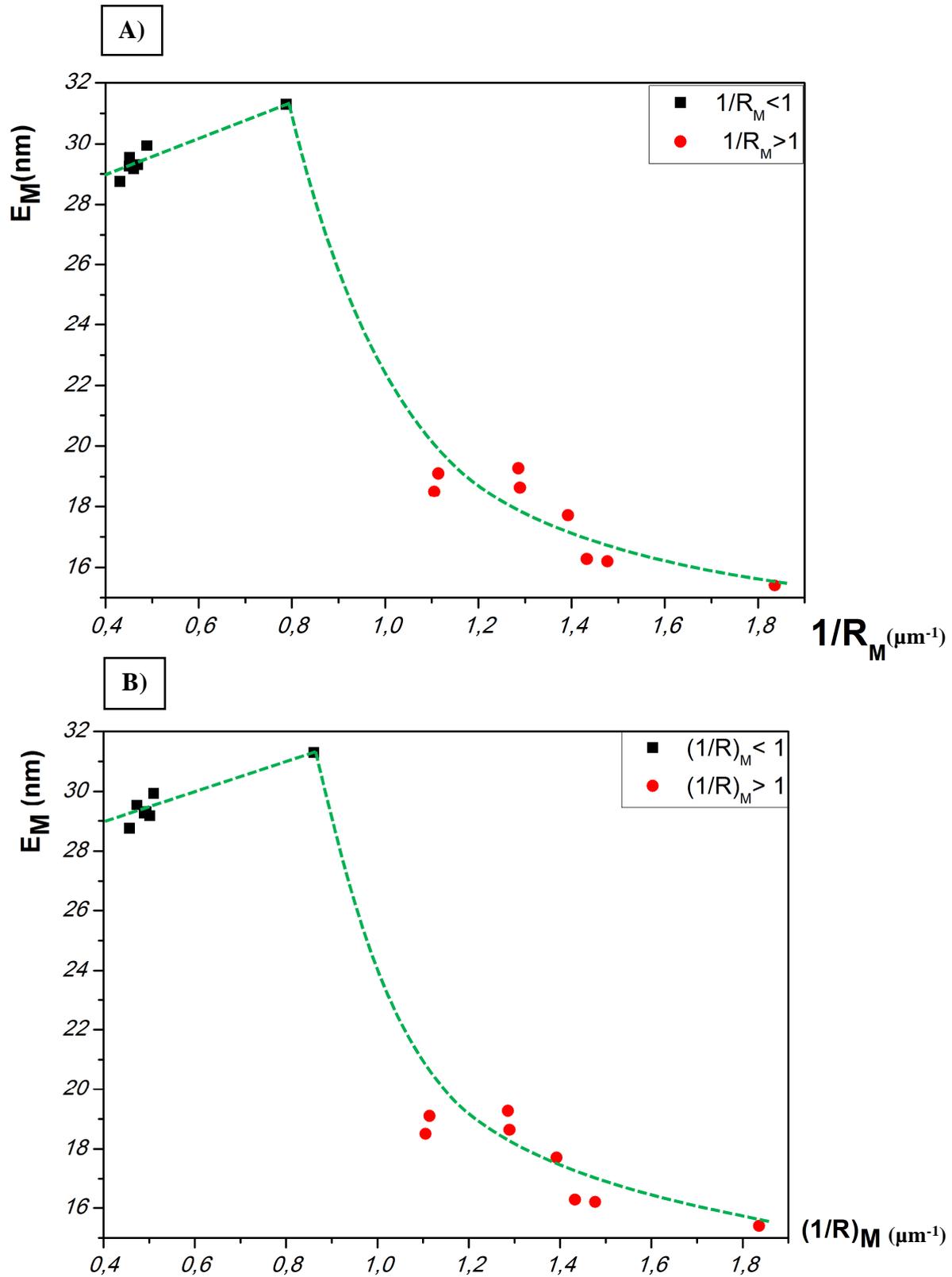
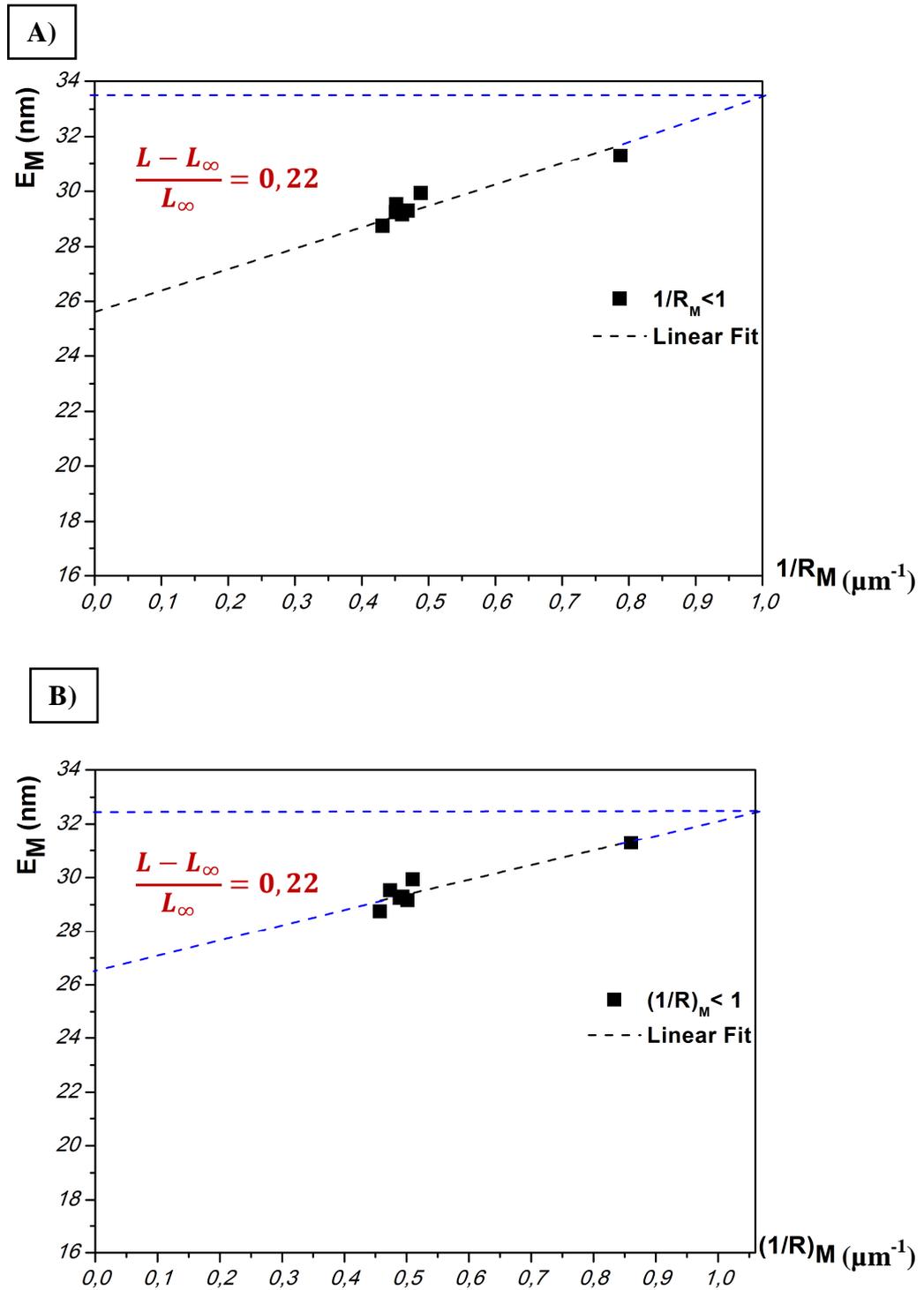


Figure III. 45 : Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 160°C sous vide pendant 48h en fonction: A) de  $1/R_M$  B) de  $(1/R)_M$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux

Nous constatons sur la Figure III. 45 que l'épaisseur lamellaire moyennée sur les strates présente deux régimes très différents séparés par un maximum en  $\frac{1}{R_{MC}} \cong 1\mu m^{-1} \pm 0,1$  pour  $M_n = 63K$ . Cette valeur est comparable au double de l'extension du profil de bord, c'est-à-dire du profil de relaxation de l'épaisseur lamellaire à partir de la dislocation. Nous isolons le premier régime, sur la Figure III. 46. Il n'y a pas de grande différence entre une représentation en  $1/R_M$  et  $(1/R)_M$ . L'intersection avec l'axe des ordonnées est juste un peu modifiée.



**Figure III. 46 :** Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 160°C sous vide pendant 48h en fonction : A) de  $1/R_M < 1$ , B) de  $(1/R)_M < 1$

La Figure III. 46 correspond à  $1/R_M < \frac{1}{R_{MC}}$ . L'épaisseur lamellaire  $L$  varie de  $L_\infty = 25,8$  nm pour un domaine infini (à partir de la prolongation de l'ajustement linéaire) à  $L=33,5$  nm pour un rayon de goutte du diamètre de  $1 \mu\text{m}$ . La valeur de  $L_\infty$  est comparable à l'épaisseur lamellaire théorique du film infini du copolymère  $L=26$  nm. Entre une goutte de rayon infini et une goutte de rayon  $1\mu\text{m}$ , l'épaisseur lamellaire  $L$  augmente donc de 22%, ce qui est extrêmement significatif. De plus, à la précision de l'expérience près, cette variation semble linéaire. D'après les éléments présentés au Chapitre II cette variation est attendue puisque la déformation  $\varepsilon = \frac{L-L_\infty}{L_\infty}$  doit être proportionnelle à la pression de Laplace  $\frac{\tau}{R}$ , la tension de ligne  $\tau$  étant une constante. Plus précisément, l'équation (II.34) nous donne :

$$\frac{L-L_\infty}{L_\infty} = \frac{l-l_\infty}{l_\infty} = -\varepsilon(S, R) = -\frac{S}{3\gamma_{AB}} + \frac{\tau}{3\gamma_{AB}} * \frac{1}{R} \quad \text{Eq. (III. 6)}$$

Nous pouvons donc considérer que  $S \cong 0$ .  $L$  est fonction de  $S$  et de  $R$ , et  $L_\infty = L(0, \infty)$ .

Pour  $\frac{1}{R} = 0$ , nous obtenons donc :

$$L(S, \infty) = L(0, \infty) = \left(1 - \frac{S}{3\gamma_{AB}}\right) \quad \text{Eq. (III. 7)}$$

Quelle que soit la définition de  $1/R$  adoptée, l'intersection de la courbe expérimentale avec l'axe des ordonnées donne la valeur de  $L(0, \infty)$ , soit 26 nm, à 0,5 nm près. Nous en déduisons que :

$$\boxed{\frac{|S|}{3\gamma_{AB}} < 2\%} \quad \text{Eq. (III. 8)}$$

Cela confirme que la valeur de  $S$  est très faible, comme attendu sur le substrat très hydrophile (sur le socle bicouche). Nous pouvons donc considérer que  $S \cong 0$ .

Pour  $\frac{1}{R} \neq 0$ , nous obtenons :

$$\frac{\partial L(S, R)}{\partial (1/R)} = \frac{\tau L_\infty}{3\gamma_{AB}} = 7,5 \cdot 10^3 \text{ nm}^2 \quad \text{Eq. (III. 9)}$$

On considère en général que  $\tau$  est de l'ordre (un peu supérieure) à  $\gamma_{LV}L_\infty$ , posons donc  $\tau = \beta\gamma_{LV}L_\infty$ . On attend  $\beta \geq 1$ .

L'expression donne :

$$\frac{1}{3} \frac{\gamma_{LV}}{\gamma_{AB}} L_\infty^2 = \frac{7,5 \cdot 10^3}{\beta} \quad \text{Eq. (III. 10)}$$

d'où

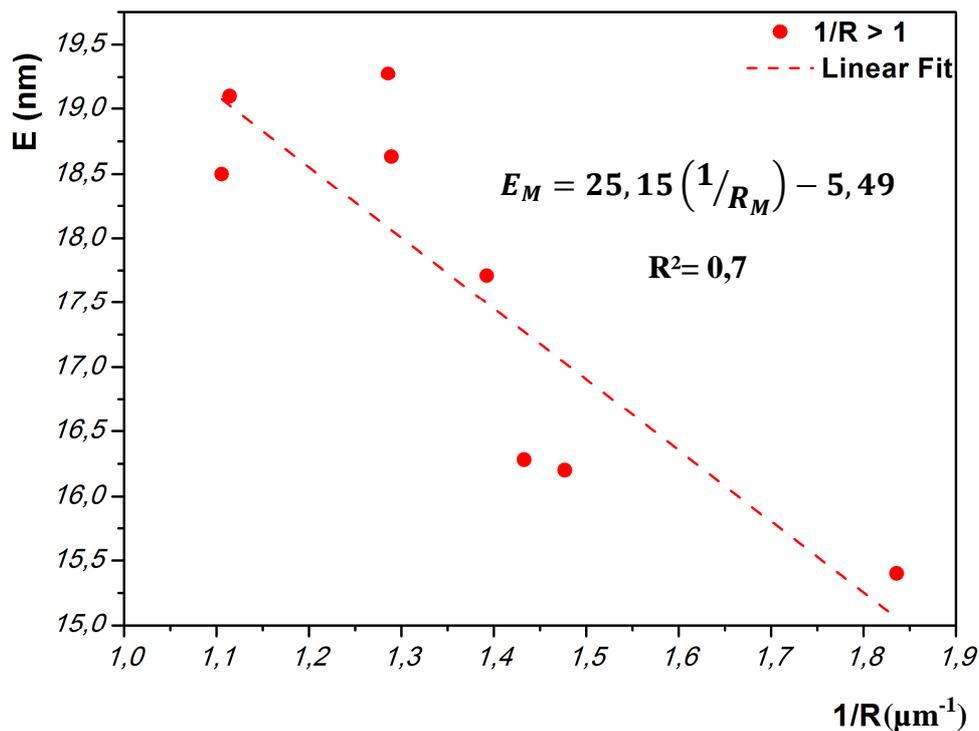
$$\frac{\gamma_{LV}}{\gamma_{AB}} \cong 33,8/\beta \quad \text{Eq. (III. 11)}$$

Or, nous avons vu au paragraphe III.1 que  $\gamma_{LV} = 24,1 \text{ dyne/cm}$  et  $\gamma_{AB} = 0,9 \text{ dyne/cm}$ . Le membre de gauche peut donc être estimé à 3,9 et nous obtenons

$$\beta = 1,26$$

Par conséquent en accord avec la théorie, nous observons que plus les disques sont petits, et plus ils sont comprimés latéralement par cette tension de ligne. Les bicouches sont bien des milieux 2D-compressibles qui s'épaississent pour respecter l'incompressibilité 3D du polymère.

Le second régime est isolé sur la Figure III. 47



**Figure III. 47 :** Evolution de l'épaisseur lamellaire des plots de PS-PBMA 63K à 160°C sous vide pendant 48h en fonction  $1/R > 1$ .

La Figure III. 47 correspond à  $1/R_M > 1$ . Nous observons pour des gouttes de faible taille, c'est à dire ayant des rayons moyens plus petits que  $R_{MC} \cong 1\mu m$ , une diminution très nette de l'épaisseur lamellaire avec  $1/R$ . Elle redevient même inférieure à l'épaisseur lamellaire  $L_\infty$  quand le rayon des gouttes passe sous le tiers de micron. Cette variation peut être ajustée par

une droite. Cette évolution est qualitativement conforme à l'explication avancée au paragraphe IV.2.2 selon laquelle l'épaisseur observée est celle d'une « micelle écrasée », c'est-à-dire d'un embryon de bicouche fortement influencé par le profil de relaxation de la boucle de dislocation.

La variation de  $L$  avec  $1/R$  dans ce régime contient probablement de précieuses informations sur le profil de relaxation de la bicouche depuis la dislocation. Nous avons cependant choisi de ne pas nous y attarder.

### V.3.1.2. Recuit sous vide à 170°C pendant 24h

A une température de recuit plus élevée (170°C sous vide au lieu de 160°C sous vide), nous constatons une légère diminution de l'épaisseur lamellaire moyenne pour les mêmes gouttes stratifiées. Ces résultats, obtenus avec la masse 63K, sont rapportés sur la Figure III. 48. Les résultats obtenus à 160°C sont rappelés sur la même figure. Les deux graphes sont des droites parallèles. Pour des nano-gouttes de rayons 1µm, l'épaisseur lamellaire atteint la valeur maximum de 33 nm.

La diminution de l'épaisseur lamellaire moyenne est en accord avec l'équation théorique qui relie  $L$  et la température : Eq. (II.17), selon laquelle  $L_0$  est proportionnelle à  $T^{-1/3}$

Cette équation entraîne  $\frac{dL_\infty}{L_\infty} = -\frac{1}{3} \frac{dT}{T} = +\frac{10}{3*342} \cong 1\%$ .

L'effet observé est plus important (quelques %). La reproductibilité de la calibration de l'AFM, susceptible d'affecter les mesures par séries, pourrait être en cause. Ces expériences mériteraient d'être affinées.

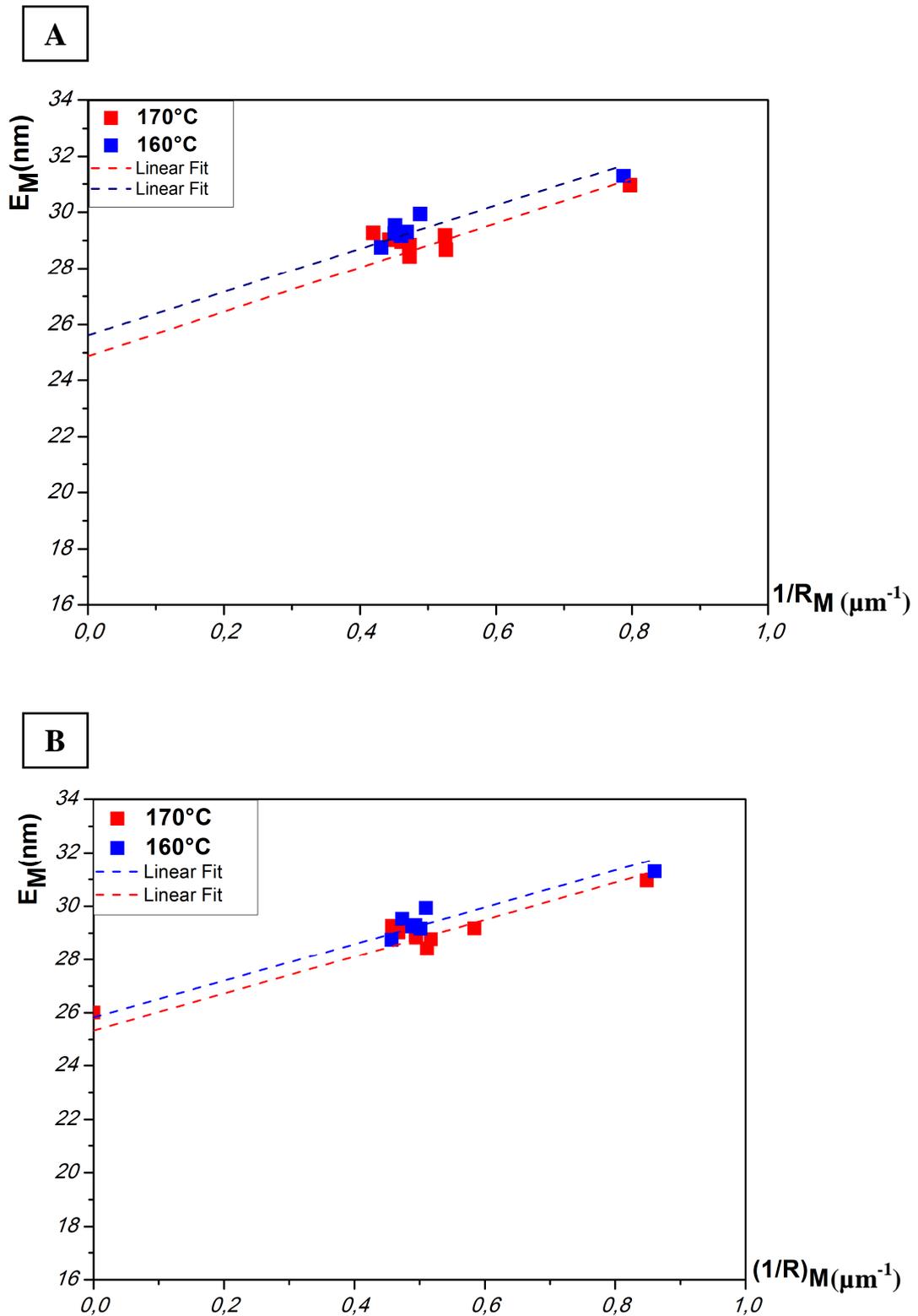


Figure III. 48 : Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 170°C et 160°C sous vide en fonction : A) de  $1/R_M < 1$ , B) de  $(1/R)_M < 1$

1. La variation de l'épaisseur lamellaire avec le rayon des gouttes présente deux régimes très différents séparés par un maximum en  $R_{MC} = 1\mu m$  pour  $Mn = 63K$ .
2. Au maximum, l'augmentation de l'épaisseur lamellaire, par rapport au système infini, atteint 22%.
3. La variation observée dans les expériences est en accord quantitatif avec la théorie, et permet d'estimer le coefficient  $\beta$  dans la relation  $\tau = \beta\gamma_{AB}L$ . Nous trouvons  $\beta = 1,26$
4. Pour des gouttes de rayon inférieur à  $1\mu m$ ,  $L$  devient inférieure à l'épaisseur lamellaire. Ce qui semble confirmer l'explication d'une « micelle écrasée »
5. D'autre part, nous remarquons une diminution de  $L$  quand la température augmente ce qui est en accord qualitatif avec la théorie.

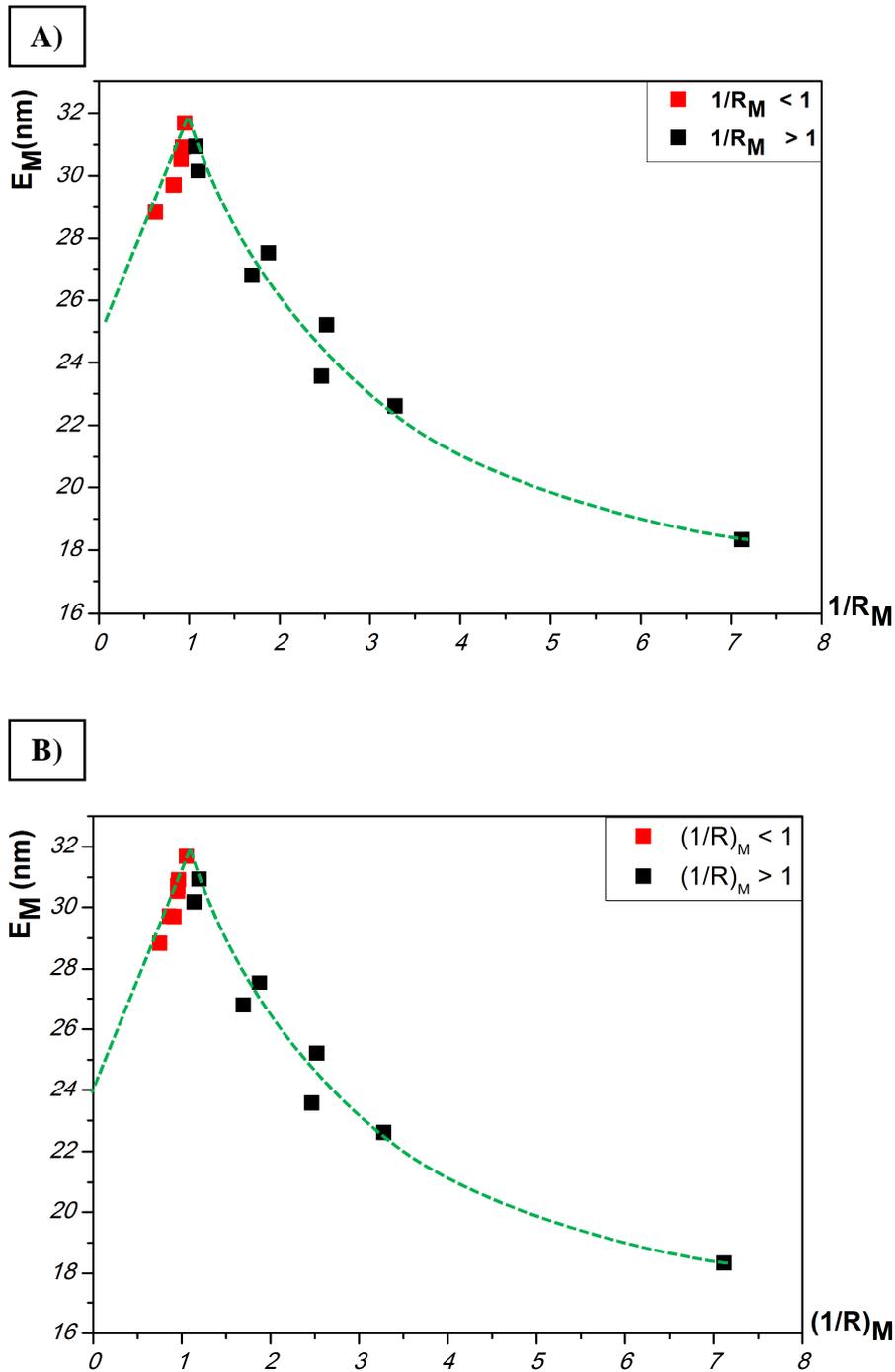
### V.3.2. Cas des gouttes élaborées à partir de substrats hydrophiles (coefficient d'étalement négatif, mouillage partiel)

Les nano-gouttes déposées sur des surfaces hydrophiles sont en contact direct avec la surface. Nous rappelons que dans ce cas, les nano-gouttes présentent un mouillage partiel.

#### V.3.2.1. Recuit sous Argon à 170°C pendant 24h

Nous présentons sur la Figure III. 49A l'évolution en fonction de  $1/R_M$  de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes pour des copolymères de masse 63K recuits sous argon à une température de 170°C pendant 24h. Les mêmes variations sont représentées sur la Figure III. 49B en fonction de  $(1/R)_M$ .

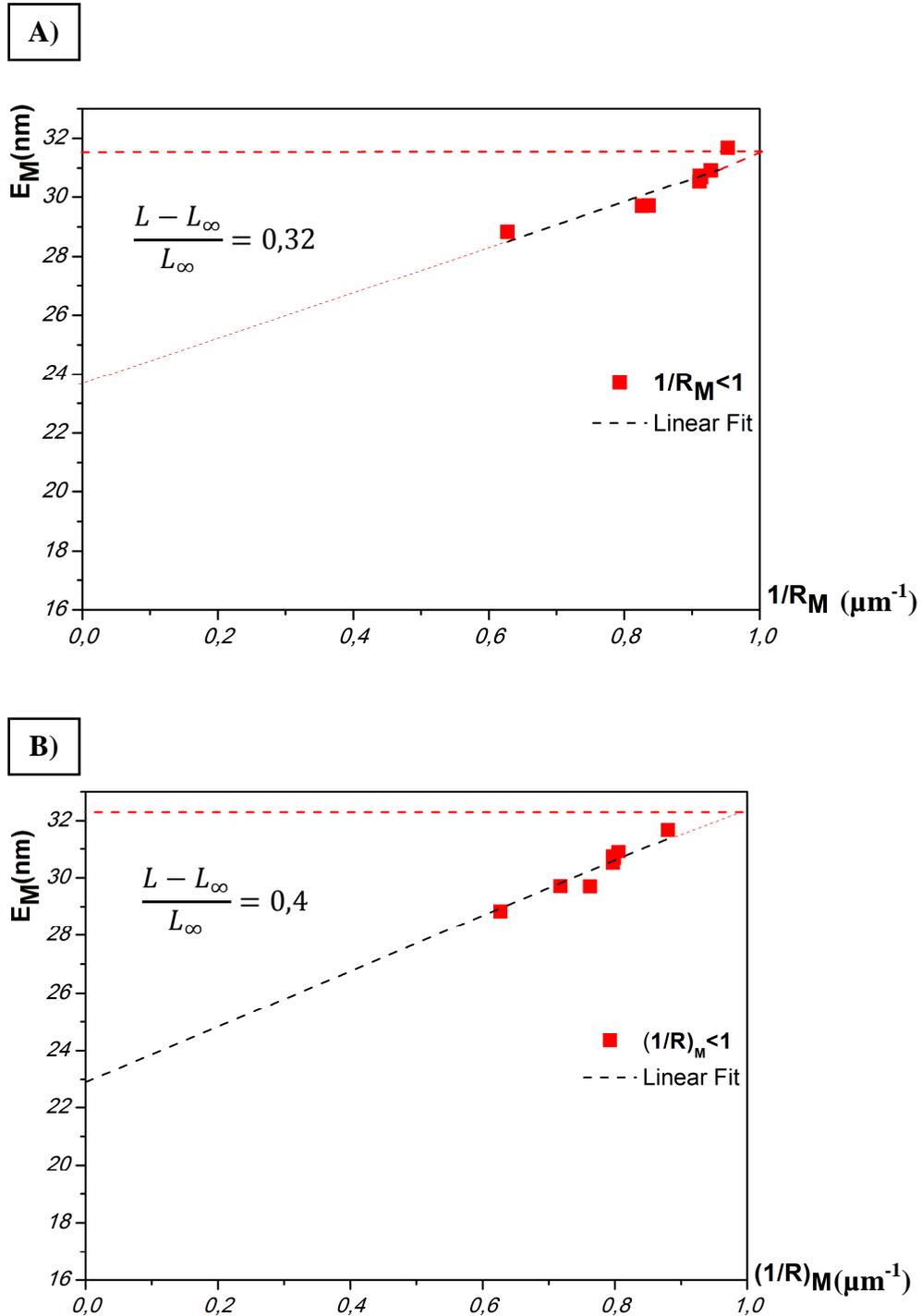
Nous observons comme précédemment la présence deux régimes très différents séparés par un maximum très pointu en  $\frac{1}{R_{MC}} \cong 1\mu m^{-1}$ .



**Figure III. 49:** Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 170°C sous argon en fonction : A) de  $1/R_M$ , B) de  $(1/R)_M$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux

Le premier régime correspond à  $1/R_M < 1$ . Il est représenté sur la Figure III. 50. L'épaisseur lamellaire  $L$  varie de  $L_\infty = 23,8$  nm pour un domaine d'étendue infinie à  $L = 31,5$  nm pour un rayon de goutte du diamètre de  $1 \mu\text{m}$ . Nous remarquons une augmentation plus importante que précédemment de l'épaisseur lamellaire  $L$ . Elle atteint 32%. Ce taux est plus important quand la variation est représentée en fonction de la moyenne  $(1/R)_M$  sur les potentiels chimiques. Elle est de l'ordre de 40%. Le même raisonnement que précédemment nous donne:

$\frac{S}{3\gamma_{AB}} = 8,5\%$ , soit  $S = 0,22$  dyne/cm. Contre toute attente, la situation interprétée initialement comme une situation de mouillage partiel correspond à  $S > 0$  ! La pente de la courbe nous donne ici :  $\beta = 1,52$



**Figure III. 50** : Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 170°C sous argon en fonction de : A)  $1/R_M < 1$ , B)  $(1/R)_M < 1$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux.

Sur la Figure III. 51, nous présentons le second régime qui correspond à  $1/R > 1$ . Nous constatons que pour des gouttes de faible taille, c'est à dire ayant des rayons moyens plus petits que  $R_{MC} \cong 1\mu\text{m}$ , une diminution très nette de l'épaisseur lamellaire moyenne avec  $1/R$ . Elle redevient même inférieure à l'épaisseur lamellaire  $L_\infty$  quand le rayon des gouttes passe sous le tiers de micron. Cette variation n'est plus linéaire, elle est proche d'une exponentielle.

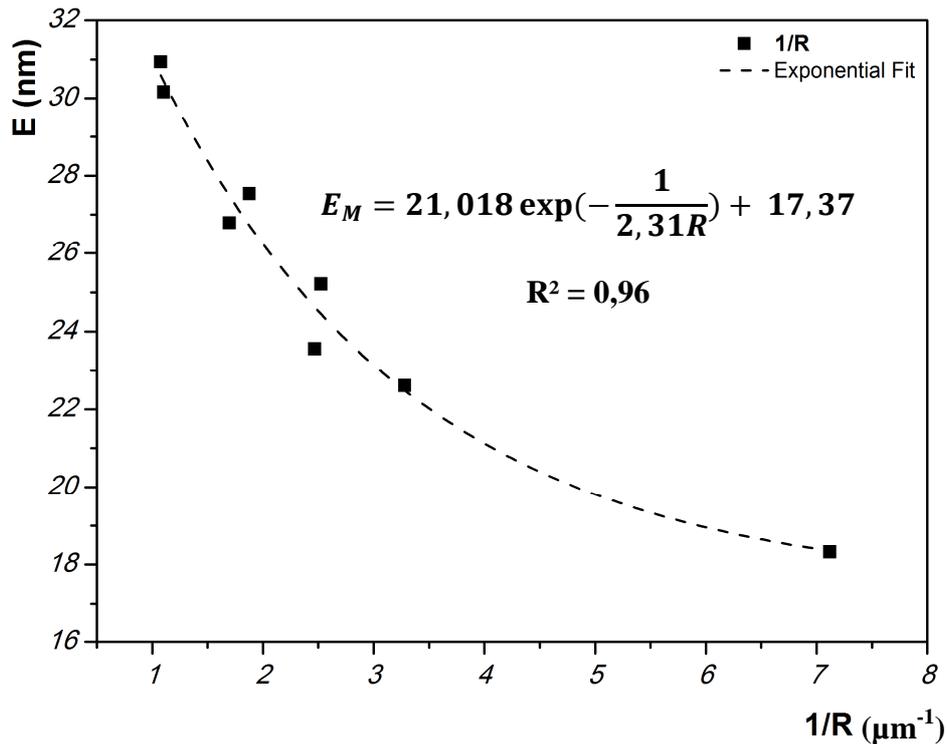
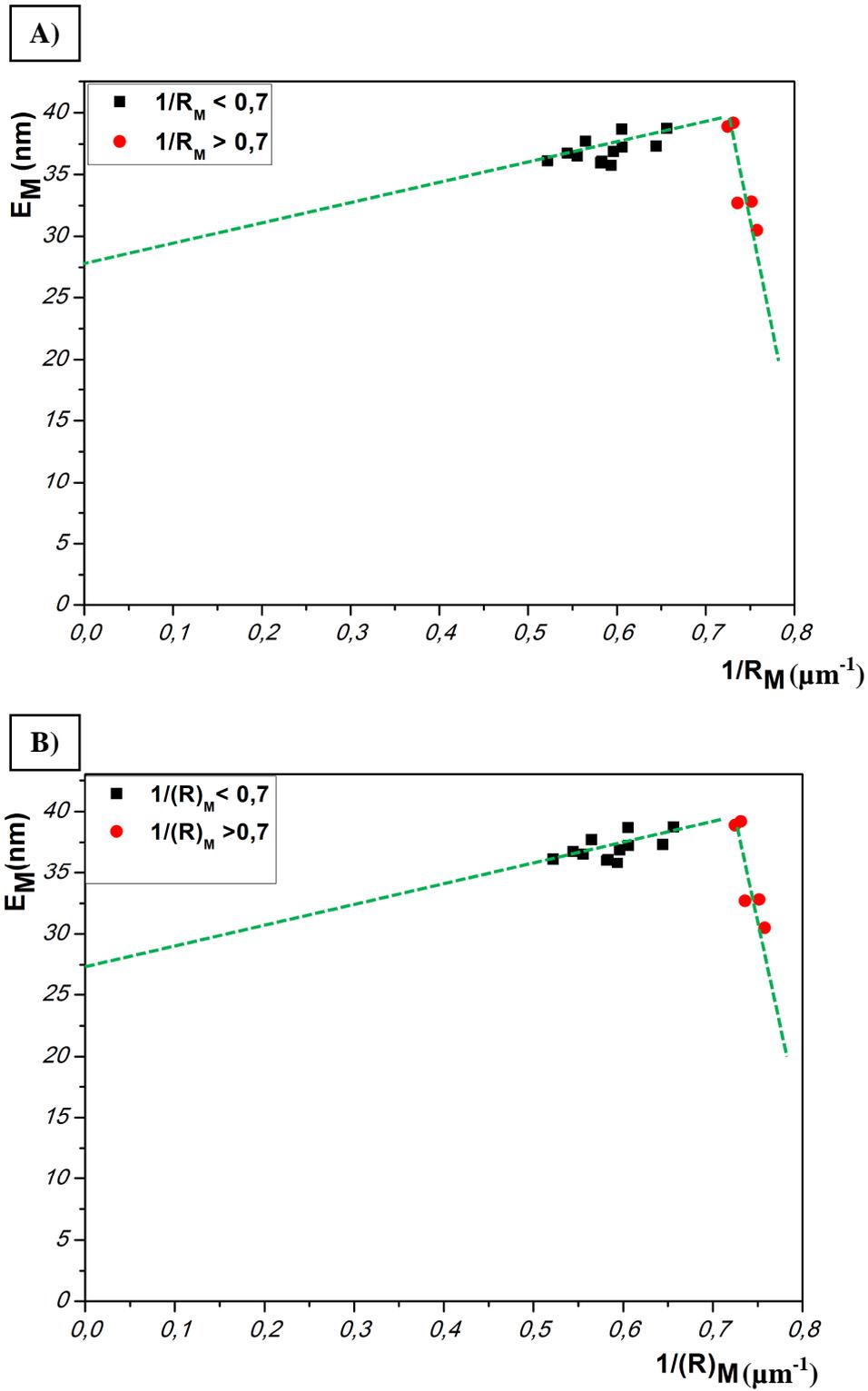


Figure III. 51: Evolution de l'épaisseur lamellaire des plots de PS-PBMA 63K à 170°C sous argon en fonction de  $1/R > 1$

1. La variation de l'épaisseur lamellaire de gouttes déposée sur des surfaces très hydrophiles et surfaces hydrophiles montre toujours la présence de deux régimes séparés par  $R_{MC} = 1\mu\text{m}$  pour le copolymère de masse 63K.
2. Sur support hydrophile, nous trouvons un paramètre  $S > 0$ , alors que sur support plus hydrophile nous avons trouvé  $S \cong 0$ . Cette anomalie résulte de la formation dans le deuxième cas du socle bicouche.
3. La situation que nous avons abordée comme une situation de mouillage partiel correspond en fait à  $S > 0$ . Ainsi, la condition de mouillage total pour un liquide smectique ne serait plus  $S > 0$  comme pour un liquide simple.
4. La variation de  $L$  avec  $1/R$  est conforme à la théorie.
5. Cette nouvelle expérience nous donne  $\beta = 1,52$

#### V.3.2.2. Effet de masse molaire sur substrat hydrophile

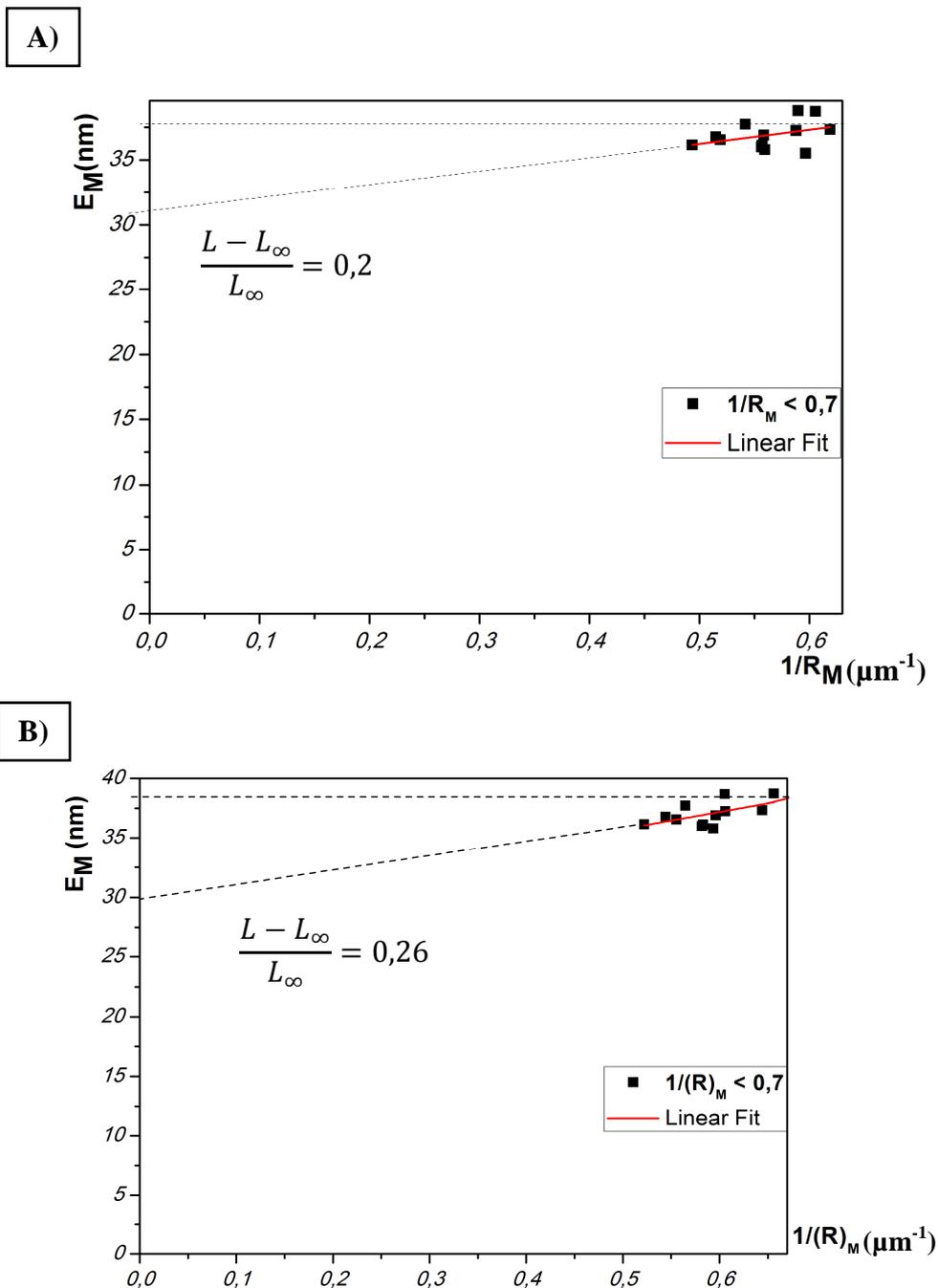
Pour des nano-gouttes de masse moléculaire plus élevée (82K) recuites sous vide pour à  $T=170^\circ\text{C}$  pendant 24h, nous remarquons comme pour le 63K la présence de deux régimes séparés par un maximum de  $L$  pour  $\frac{1}{R_{MC}} \cong 0,7\mu\text{m}^{-1}$  (cf. Figure III. 52), ce qui est plus faible que dans le cas du 63K. La valeur critique de  $R_{MC}$  de  $1,4\mu\text{m}$  est la distance de relaxation du profil partant de la dislocation.



**Figure III. 52 :** Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide en fonction : A) de  $1/R_M$ , B) de  $1/(R)_M$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux

Le premier régime, qui correspond à  $\frac{1}{R_M} < \frac{1}{R_{MC}}$ , est présenté sur la Figure III. 53

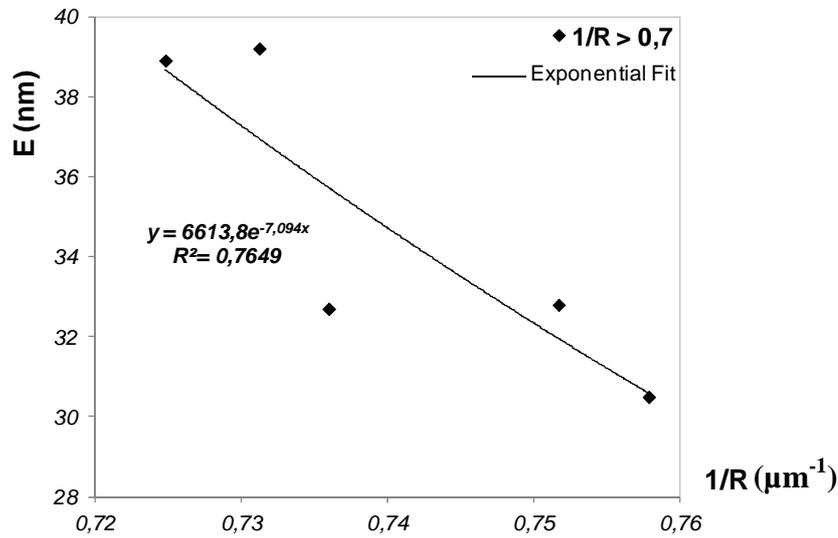
L'épaisseur lamellaire  $L$  varie de  $L_\infty = 31$  nm pour un domaine infini (à partir de la prolongation de l'ajustement linéaire) à  $L=37,5$  nm pour un rayon de goutte de diamètre de  $1,4\mu\text{m}$ . La valeur de  $L_\infty$  est équivalente à la valeur de l'épaisseur lamellaire donnée dans la littérature pour un film infini du même copolymère, ou  $L\sim 30$  nm. La variation de l'épaisseur lamellaire  $L$  est donc de 25%.



**Figure III. 53 :** Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à  $170^\circ\text{C}$  sous vide en fonction de : A)  $1/R_M < 0,77\mu\text{m}^{-1}$ ; B) pour  $(1/R)_M < 0,7\mu\text{m}^{-1}$

Nous retrouvons donc des résultats conformes aux précédents, avec  $\beta = 1,33$

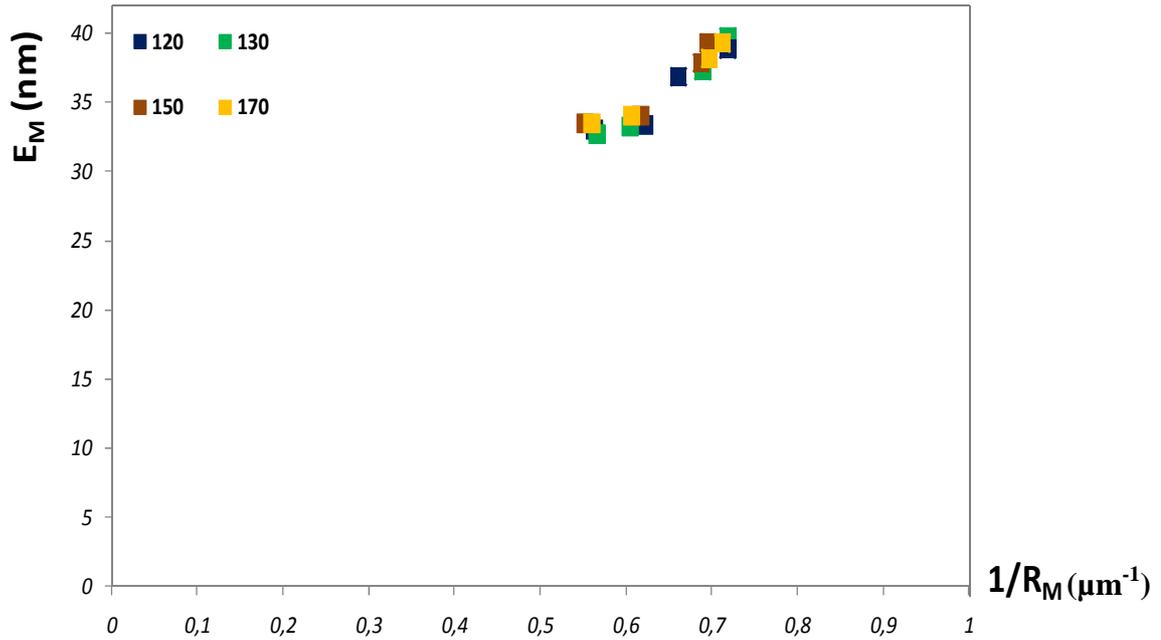
Le second régime, pour  $1/R_M > 0,7$ ; c'est à dire pour des plots ayant des rayons plus petits que  $R_{MC} \cong 1,4 \mu\text{m}$ , est présenté sur la Figure III. 54. Nous observons une diminution de l'épaisseur lamellaire avec  $1/R$  pour des nano-gouttes de faible taille.



**Figure III. 54:** Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide en fonction de  $1/R < 0,7$

### V.3.2.3. Effet de la température de recuit (sur le 82K)

La variation de l'épaisseur lamellaire moyenne  $E_M$  en fonction de  $1/R_M$ , pour les mêmes nano-gouttes à différentes températures de recuit allant de 120°C à 170°C, est illustrée sur la Figure III. 55. Cette variation est indépendante de la température de recuit.



**Figure III. 55 :** Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K à différentes  $T^\circ$  sous vide en fonction de  $1/R_M$

1. La variation de l'épaisseur lamellaire avec la courbure moyenne de la goutte présente les mêmes caractéristiques avec le 82K qu'avec 63K.
2. Cette variation dépend peu de la température de recuit.
3. La valeur de  $\beta$  estimée par cette expérience est 1,33
4. La transition entre les deux régimes de la courbe  $L=f(1/R)$  se produit pour  $R_M c \approx 1,4 \mu m$ .
5. Nous en déduisons  $\xi(82K) = 1,4 * \xi(63K)$ . Il semble donc que la portée du profil de relaxation croisse plus vite avec  $N$  que l'épaisseur lamellaire.

Après avoir présenté le rôle de la pression de Laplace sur l'épaisseur lamellaire des bicouches d'étendue finie. Nous nous sommes intéressées à l'effet du rayon de ces gouttes sur leur angle de contact.

## VI. Conclusions générales

Le chapitre rapporte nos efforts pour obtenir des bicouches uniques d'étendue finie et libres de se mouvoir sur le support solide, efforts vains, car nous n'avons réussi à obtenir que des gouttes stratifiées avec typiquement 2 à 5 étages.

Sur substrat hydrophile, nous suspectons que la bicouche en contact avec le substrat est ancrée, et que seuls les étages supérieurs restent vraiment libres de s'organiser.

Sur substrat très hydrophile, cette bicouche s'étend loin devant le reste de la goutte et la situation ressemble à celle d'un démouillage autophobe.

Sur les deux catégories de gouttes, nous avons pu démontrer que l'épaisseur du copolymère dépend comme  $1/R$  du rayon de la goutte, et nous avons pu ainsi préciser le lien entre tension de ligne et tension superficielle  $\gamma_{LV}$  du copolymère (c'est-à-dire du PBMA) jusqu'à donner le coefficient numérique  $\beta$  de la relation  $\tau = \beta\gamma_{LV}L$ .

Malgré nos difficultés à maîtriser la forme des domaines d'étendue finie, nous avons donc pu atteindre notre objectif puisque nous avons pu tirer des informations précises (valeur de  $B_e$ , valeur de  $\frac{\tau}{\gamma_{AB}}$ , valeur de  $\frac{S}{\gamma_{AB}}$ ) de l'observation comparée de domaines d'étendue finie et de taille variable. Cette étude confirme que la pression de Laplace (donner ici une estimation de  $\frac{\tau}{R}$  en fonction de  $\gamma_{AB}$ ) est un paramètre de contrôle thermodynamique intéressant à utiliser pour l'exploration des réponses thermodynamiques des systèmes bidimensionnels. De plus il apparaît que la conjugaison des paramètres  $S$  et  $1/R$  permet d'explorer de larges domaines des diagrammes de phase,  $S$  jouant le rôle d'un réglage grossier et  $1/R$  celui d'un réglage fin. L'écriture  $L(S, R)$  prend donc ainsi le sens d'une écriture quasi-décimale.

En marge de ces résultats principaux, ce chapitre démontre que la valeur de l'angle de contact des gouttes smectiques de copolymères reste toujours comprise entre 3 et 6 degrés tant que la goutte reste stratifiée. Ce chapitre montre aussi que les formes de gouttes, sont à la fois proches de formes coniques éventuellement facettées, et à la fois présentent presque toujours une courbure de leur profil (de leur enveloppe) latéral. Ces formes sont par ailleurs extrêmement fragiles, presque instables.

Enfin, la grande surprise de ce chapitre est qu'il faut associer des formes persistantes de gouttes stratifiées, avec des angles de contact non nuls, donc des formes typiques d'un

mouillage partiel, à des situations de paramètre d'étalement  $S$  nul ou même positif, ce qui est typique d'une situation de mouillage total. Il y a donc dans la mécanique des gouttes smectiques de bonnes raisons pour ne pas mouiller facilement les surfaces. Ces raisons, qui ne constituent pas directement notre préoccupation prioritaire, pourraient bien se trouver dans la compressibilité bidimensionnelle du système copolymère, dont nous avons démontré ici l'incontournable réalité.

## VII. Références bibliographiques

- [1] G.H. Fredrickson, *Macromolecules* 20/10 (1987) 2535.
- [2] B.L. Carvalho, E.L. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 73/24 (1994) 3321.
- [3] R. Limary, P.F. Green, *Langmuir* 15/17 (1999) 5617.
- [4] P.F. Green, R. Limary, *Adv. Colloid Interface Sci.* 94/1-3 (2001) 53.
- [5] J.U. Kim, M.W. Matsen, *Soft Matter* 5/15 (2009) 2889.
- [6] A.B. Croll, M.V. Massa, M.W. Matsen, K. Dalnoki-Veress, *Phys. Rev. Lett.* 97/20 (2006).
- [7] J. H. Rosedale, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen, G.D. Wignall, *Macromolecules* 28/5 (1995) 1429.
- [8] B. Collin, D. Chatenay, G. Coulon, D. Ausserre, Y. Gallot, *Macromolecules* 25/5 (1992) 1621.
- [9] C. Williams, *J. Phys. Colloques* 39/C2 (1978) C2.
- [10] Y. Liu, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, S.A. Schwarz, S. Bahal, *Macromolecules* 29/3 (1996) 899.
- [11] D. Ausserre, A.M. Picard, L. Leger, *Phys. Rev. Lett.* 57/21 (1986) 2671.
- [12] E. Perez, E. Schaffer, U. Steiner, *Journal of Colloid and Interface Science* 234/1 (2001) 178.
- [13] D.R. Heine, G.S. Grest, E.B. Webb, *Physical Review E* 68/6 (2003).
- [14] A.B. Croll, K. Dalnoki-Veress, *European Physical Journal E* 29/2 (2009) 239.
- [15] M.D. Lelah, A. Marmur, *Journal of Colloid and Interface Science* 82/2 (1981) 518.
- [16] L.H. Tanner, *Journal of Physics D-Applied Physics* 12/9 (1979) 1473.
- [17] F. Heslot, N. Fraysse, A.M. Cazabat, *Nature* 338/6217 (1989) 640.
- [18] S. Betelu, B.M. Law, C.C. Huang, *Physical Review E* 59/6 (1999) 6699.
- [19] J. Deconinck, U. Dortona, J. Koplik, J.R. Banavar, *Phys. Rev. Lett.* 74/6 (1995) 928.
- [20] P. Oswald, L. Lejcek, *European Physical Journal E* 19/4 (2006) 441.
- [21] T.P. Russell, R.P. Hjelm, P.A. Seeger, *Macromolecules* 23/3 (1990) 890.
- [22] M.W. Matsen, *Journal of Physics-Condensed Matter* 14/2 (2002) R21.
- [23] Thèse A.-V. G. Ruzette, *Molecular design of ordering transitions in block copolymers*, Massachusetts institute of technology, 2000.
- [24] J.G. Spiro, J. Yang, J.-X. Zhang, M.A. Winnik, Y. Rharbi, J.D. Vavasour, M.D. Whitmore, R. Jérôme, *Macromolecules* 39/20 (2006) 7055.

- [25] T.E. Karis, T.P. Russell, Y. Gallot, A.M. Mayes, *Macromolecules* 28/4 (1995) 1129.
- [26] E.M. James, *Polymer Data Handbook* Oxford University Press, Inc., New York, 1999.
- [27] Y. Sakata, R. Toda, M.A. Uddin, A. Muto, *Proc Int Symp Feedstock Recycl Plast* 1 (1999) 181.
- [28] M.S. Dronet, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [29] H. Fischer, R. Weidisch, M. Stamm, H. Budde, S. HÄ¶ring, *Colloid & Polymer Science* 278/11 (2000) 1019.
- [30] S. Joly, Université du Maine, 1997.
- [31] M.S. Turner, M. Maaloum, D. Ausserre, J.F. Joanny, M. Kunz, *J. Phys. II* 4/4 (1994) 689.
- [32] G. Coulon, D. Ausserre, T.P. Russell, *Journal De Physique* 51/8 (1990) 777.
- [33] D. Ausserre, D. Chatenay, G. Coulon, B. Collin, *J. Phys. France* 51/22 (1990) 2571.
- [34] M. Maaloum, D. Ausserre, D. Chatenay, G. Coulon, Y. Gallot, *Phys. Rev. Lett.* 68/10 (1992) 1575.
- [35] D.W. Schubert, *Macromolecular Symposia* 149/1 (2000) 257.
- [36] D.W. Schubert, R. Weidisch, M. Stamm, G.H. Michler, *Macromolecules* 31/11 (1998) 3743.
- [37] A.N. Semenov, *Macromolecules* 26/24 (1993) 6617.
- [38] *Polymer*, source.
- [39] T. Hino, J.M. Prausnitz, *Macromolecules* 31/8 (1998) 2636.
- [40] P. Mansky, O.K.C. Tsui, T.P. Russell, Y. Gallot, *Macromolecules* 32/15 (1999) 4832.
- [41] V.M. Gun'ko, M.S. Vedamuthu, G.L. Henderson, J.P. Blitz, *Journal of Colloid and Interface Science* 228/1 (2000) 157.
- [42] J.B. Brzoska, I.B. Azouz, F. Rondelez, *Langmuir* 10/11 (1994) 4367.
- [43] T.H. Kim, J. Huh, C. Park, *Macromolecules* 43/12 (2010) 5352.
- [44] S.H. Kim, M.J. Misner, T. Xu, M. Kimura, T.P. Russell, *Advanced Materials* 16/3 (2004) 226.
- [45] T.H. Kim, J. Huh, J. Hwang, H.C. Kim, S.H. Kim, B.H. Sohn, C. Park, *Macromolecules* 42/17 (2009) 6688.
- [46] R.A. Farrell, N. Kehagias, M.T. Shaw, V. Reboud, M. Zelsmann, J.D. Holmes, C.M.S. Torres, M.A. Morris, *Acs Nano* 5/2 (2011) 1073.
- [47] A. Arceo, P.F. Green, *The Journal of Physical Chemistry B* 109/15 (2005) 6958.

- [48] O. Bénichou, M. Cachile, A.M. Cazabat, C. Poulard, M.P. Valignat, F. Vandenbrouck, D. Van Effenterre, *Adv. Colloid Interface Sci.* 100-102/0 (2003) 381.
- [49] I. Leizeron, S.G. Lipson, A.V. Lyushnin, *Langmuir* 20/2 (2003) 291.

Chapitre IV :  
Nano-gouttes de  
phospholipides

## Chapitre IV : Nano-gouttes de phospholipides

<b>I. Introduction .....</b>	<b>140</b>
<b>I.1. Définition .....</b>	<b>141</b>
<b>I.1.1. La structure membranaire .....</b>	<b>143</b>
<b>I.1.2. Séparation de phase.....</b>	<b>145</b>
<b>I.1.3. Les phases cristalline <math>L_c</math>, gel <math>L_\beta</math>, fluide <math>L_\alpha</math>, et ripple <math>P_\beta</math>.....</b>	<b>145</b>
<b>I.1.4. Radeaux lipidiques « Rafts ».....</b>	<b>148</b>
<b>II. Protocole expérimental .....</b>	<b>150</b>
<b>II.1. Composition de l'Egg-PC.....</b>	<b>150</b>
<b>II.2. Elaboration des gouttes de phospholipides .....</b>	<b>150</b>
<b>II.3. Contrôle de la température et de l'humidité.....</b>	<b>151</b>
<b>III. Résultats expérimentaux.....</b>	<b>152</b>
<b>III.1.Egg PC à température et humidité relative (RH) ambiantes. 152</b>	
<b>III.1.1. Etude d'une goutte de diamètre, 59 <math>\mu\text{m}</math> (ou de rayon 29,5<math>\mu\text{m}</math>) 156</b>	
<b>III.1.2. Etude d'une goutte de diamètre 78 <math>\mu\text{m}</math> (ou de rayon 39 <math>\mu\text{m}</math>) .. 165</b>	
<b>III.1.3. Diamètre de goutte =90 <math>\mu\text{m}</math> (R=45 <math>\mu\text{m}</math>)..... 171</b>	
<b>III.1.4. Etude d'une goutte de diamètre 116 <math>\mu\text{m}</math> (ou de rayon 58 <math>\mu\text{m}</math>) 176</b>	
<b>III.1.5. Etude d'une goutte de diamètre 150 <math>\mu\text{m}</math> (ou de rayon 75 <math>\mu\text{m}</math>) – Patches..... 179</b>	
<b>III.1.6. Taille des rafts en fonction du rayon de la bicouche .....</b>	<b>185</b>
<b>III.1.7. Etude d'une nano-goutte par AFM..... 187</b>	
<b>III.2.Egg PC à température ambiante (25°C) et HR 70% (Dépôt à sec) 196</b>	

<b>III.2.1. Etude d'une goutte de diamètre 73 <math>\mu\text{m}</math> (ou de rayon 36.5 <math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>196</b>
<b>III.2.2. Diamètre de goutte = 173 <math>\mu\text{m}</math> (R= 86.5 <math>\mu\text{m}</math>)</b> .....	<b>200</b>
<b>III.3.Egg PC à température ambiante et RH 70% (dépôt à 70%)</b>	<b>203</b>
<b>III.3.1. Diamètre de goutte = 100 <math>\mu\text{m}</math></b> .....	<b>203</b>
<b>III.3.2. Diamètre de goutte = 190 <math>\mu\text{m}</math></b> .....	<b>207</b>
<b>III.3.3. Diamètre de goutte &gt; 200 <math>\mu\text{m}</math></b> .....	<b>210</b>
<b>III.3.4. Evolution de la monocouche</b> .....	<b>213</b>
<b>III.3.5. Discussion</b> .....	<b>218</b>
<b>IV. Références bibliographiques</b> .....	<b>225</b>

## I. Introduction

Les bicouches lipidiques ont une importance considérable pour la biologie puisqu'elles sont le principal composant des membranes cellulaires. Elles font donc l'objet d'un très grand nombre d'études [1]. L'utilisation de membranes cellulaires supportées est de plus en plus répandue en biophysique, par exemple pour étudier les interactions membrane/membrane ou membrane/protéine. Elles sont donc logiquement importantes pour des applications biotechnologiques du type bio-senseur. Elles peuvent se présenter sous forme libre dans les vésicules, ou sous forme de film supporté, parfois multi-lamellaire (smectique). Le fait de les déposer sur un substrat rend leur étude plus facile mais implique de prendre en compte les modifications de comportement induites par les interactions substrat/bicouche. Bien qu'étant principalement gênantes, ces interactions sont aussi potentiellement intéressantes puisqu'elles permettent d'exacerber l'influence de certains paramètres pour mieux en comprendre l'effet [2-4] ou en vue d'une application donnée [5-7].

Notre démarche est toujours de constituer des mono ou bicouches formées de molécules amphiphiles, d'étendue finie. Nous y parviendrons avec des monocouches à la fin du chapitre, mais ces couches seront sensibles à nos paramètres de contrôle. Cependant, nous rapporterons d'autres effets spectaculaires dus à la pression de Laplace sur des bicouches transitoires. Le système que nous avons choisi d'étudier est composé d'un mélange de phospholipides naturels provenant du jaune de l'œuf et dénommé Egg-PC. Ce système présente à priori des similitudes avec les copolymères puisqu'il s'agit encore de molécules amphiphiles. Mais ces molécules ont une partie hydrophile, ce qui les rend très sensibles à l'humidité relative de leur environnement. Ce paramètre est donc susceptible de jouer un rôle sur la structure et la dynamique de la goutte de phospholipides. Les bicouches composées d'un mélange particulier de phospholipides sont connues pour former des domaines dans la bicouche que nous détaillerons par la suite, appelés rafts. Ces rafts jouent un rôle primordial dans les mécanismes biologiques et apparaissent dans des conditions en température et d'humidité particulières. Nous observons sur l'Egg PC des domaines très similaires.

Sur le plan des techniques d'observation, l'AFM permet d'obtenir des profils aux échelles nanométriques avec une très bonne résolution latérale pour des temps donnés, mais l'interaction entre la pointe et la goutte de phospholipide peut perturber le système. Par contre la technique SEEC permet des observations non destructives de la structure et de la

dynamique des films de phospholipides mais la résolution latérale reste limitée à celle du microscope optique. La combinaison des deux techniques apporte des informations complémentaires.

Ce chapitre est organisé comme suit :

- Dans une première partie, nous rappelons quelques caractéristiques de la structure membranaire.
- Dans une seconde partie, nous détaillons le protocole expérimental de l'élaboration de nano-gouttes de phospholipides.
- Dans une troisième partie, nous présentons les effets de la taille des nano-gouttes à différentes températures et humidité relative.
- Enfin, nous amorçons une discussion de nos résultats expérimentaux dans la dernière partie.

## I.1. Définition

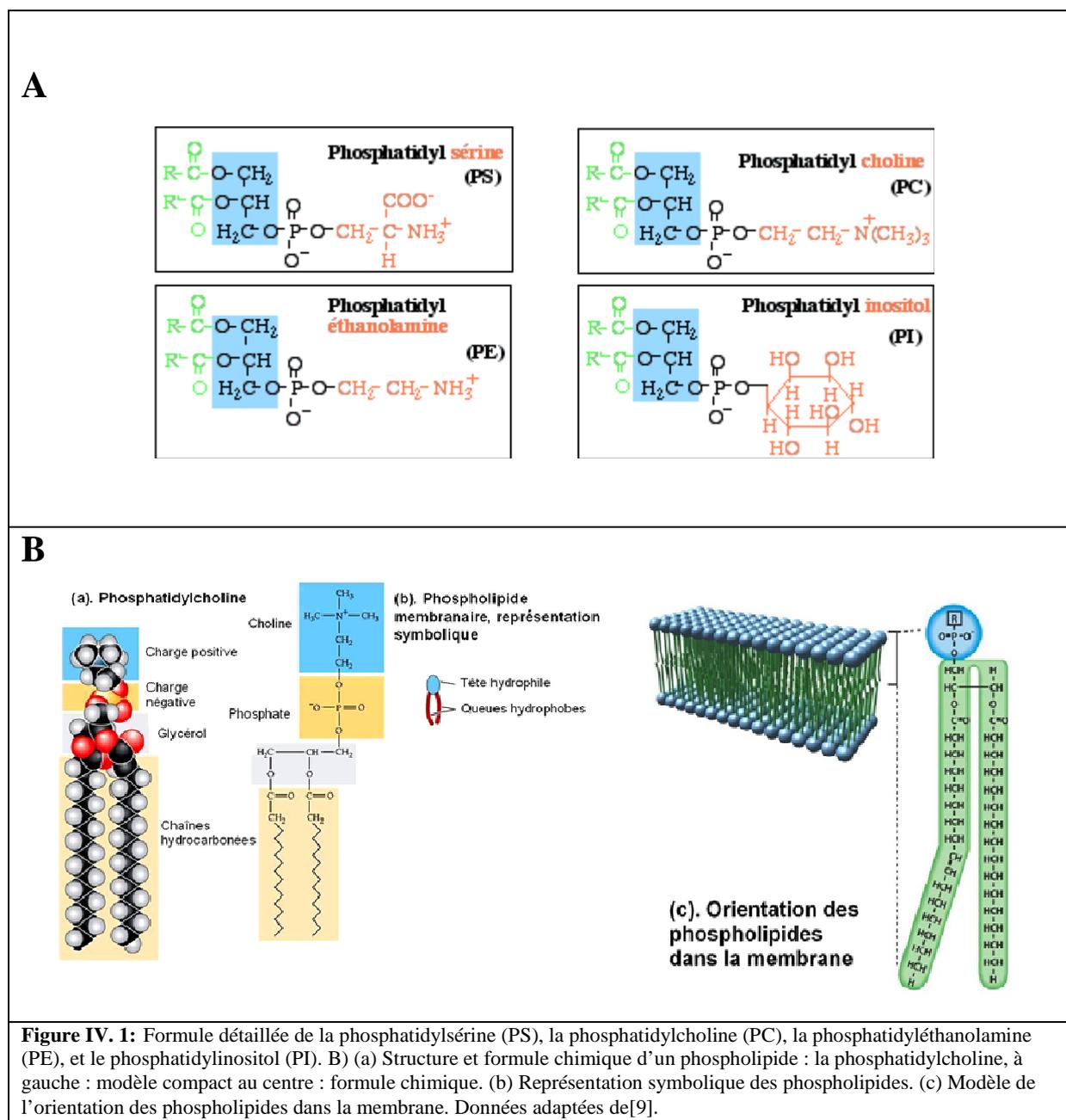
Les glycérophospholipides constituent la famille de lipides la plus répandue dans les membranes biologiques. Ils sont composés d'une partie hydrophobe constituée de deux courtes chaînes hydrocarbonées, et d'une partie hydrophile caractérisée par la présence d'une tête polaire. Dans une membrane auto-assemblée, la surface moyenne par molécule est typiquement de 50 Å<sup>2</sup>.

La structure plus détaillée consiste en un squelette de base glycérol, sur lequel deux des fonctions alcool sont estérifiées par des acides gras, constituant les chaînes hydrocarbonées de longueurs différentes, dont l'une porte une ou plusieurs doubles liaisons. La longueur moyenne de ces chaînes est de l'ordre de 2 ou 3 nm.

La tête polaire est constituée d'un groupement phosphate, substituant la troisième fonction alcool du squelette glycérol. Le phosphate est suivi par un groupement alcool déterminant la classe du glycérophospholipide. Il s'agit classiquement de la choline, l'éthanolamine, la sérine, ou l'inositol.

Parmi les membranes animales naturelles, on trouve principalement deux types de têtes polaires, les *phosphatidylcholines* (PC) ou les *phosphatidyléthanolamines* (PE). Notre étude porte sur la phosphatidylcholine (PC) qui représente 50% des lipides cellulaires [8].

La formule chimique des glycérophospholipides les plus communs est indiquée sur la Figure IV. 1A et Figure IV. 1B (a, b). Une illustration de l'orientation des phospholipides dans la membrane est présentée sur la Figure IV. 1B(c).



### I.1.1. La structure membranaire

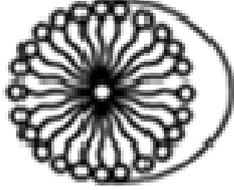
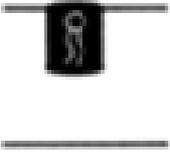
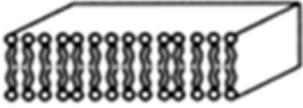
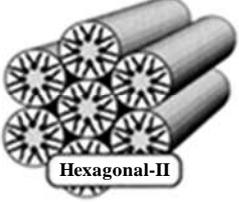
La membrane lipidique est une structure formée de deux couches superposées de lipides, dont l'assemblage est dicté principalement par des interactions hydrophobes et des interactions de Van der Waals. Les lipides s'arrangent spontanément de manière à minimiser les contacts de leur partie hydrophobe avec le milieu aqueux. Suivant la structure du lipide considéré, les conditions de température et le degré d'hydratation, les arrangements lipidiques peuvent être très variés. Ces arrangements se distinguent par la dynamique des lipides qui les constituent ou par l'organisation des chaînes acyles<sup>i</sup> hydrophobes [10].

La phase adoptée par un lipide est imposée par sa composition moléculaire, c'est-à-dire par l'importance relative de ses parties hydrophobe et hydrophile. Lorsque les parties hydrophobe et hydrophile s'équilibrent, les lipides peuvent être représentés comme des cylindres moléculaires et la phase adoptée est la phase lamellaire ( $L_{\alpha}$ ) qui correspond à un empilement de bicouches phospholipidiques espacées par des couches aqueuses. Par contre, si la partie hydrophobe du lipide est plus importante que la partie hydrophile, la molécule prend une forme conique avec la tête polaire au sommet du cône, et une phase hexagonale est préférentiellement adoptée. Enfin, si c'est la partie hydrophile du lipide qui est la plus importante, la phase adoptée est micellaire, et le lipide est représenté par un cône dit inversé avec la tête polaire à la base du cône. La

Figure IV. 2 représente les différentes formes lipidiques et les phases adoptées par ces lipides en fonction de leur forme moléculaire.

---

<sup>i</sup> La chaîne acyle est composée d'une chaîne hydrocarbonée liée à un groupe carbonyle (CO) sur lequel à lieu la liaison ester.

Lipid Species	Molecular Shape	Lipid phase
Lysophospholipids Detergents	Type I  Inveted cone/ wedge	 Micellar
Phosphatidilicholine Shingomyelin Phosphatidylserine Phosphatidylinositol Phosphatidylglycerol	Bilayer-preferring  Cylinder	 Bilayer
Phosphatidylethanolamine Cl + Ca <sup>2+</sup> Mongalactosyldiglyceride Phosphatidic acid (PA) Unsaturated fatty acids Ceramide Diacylglycerol Cholesterol	Type II  Cone	 Hexagonal-II

**Figure IV. 2:** Différentes formes possibles des lipides membranaires et les structures d'auto-assemblage qui leur correspondent. Adapté de [11].

La membrane lipidique n'est pas une structure rigide. Les molécules lipidiques peuvent effectuer différents mouvements. Une molécule lipidique peut diffuser très rapidement de manière latérale, avec un coefficient de diffusion atteignant  $1\mu\text{m}^2/\text{s}$ . La molécule peut aussi diffuser transversalement, c'est-à-dire sauter d'une couche à l'autre, en effectuant un « flip-flop » [10, 12]. Elle peut aussi entrer ou sortir de la bicouche lipidique dans des échanges entre la membrane et l'extérieur. Enfin, une molécule peut tourner autour de son axe (diffusion rotationnelle). Ces diffusions donnent à la bicouche la fluidité d'un liquide, mais c'est un liquide particulier puisque ses molécules et notamment leurs chaînes hydrophobes, restent parallèles entre elles et perpendiculaires à la surface membranaire. Cet ordre est celui qu'on trouve dans un cristal liquide smectique, mais limité à une seule bicouche moléculaire.

### I.1.2. Séparation de phase

Dans une bicouche composée de deux lipides différents, il y a au moins deux types d'immiscibilité :

a) les différents lipides d'une seule monocouche peuvent se rassembler (séparation de phase latérale), engendrant la formation de domaines, ces domaines pouvant eux-mêmes être dans un état liquide ou solide. Parmi ces domaines, on définira une classe particulière appelée « rafts »

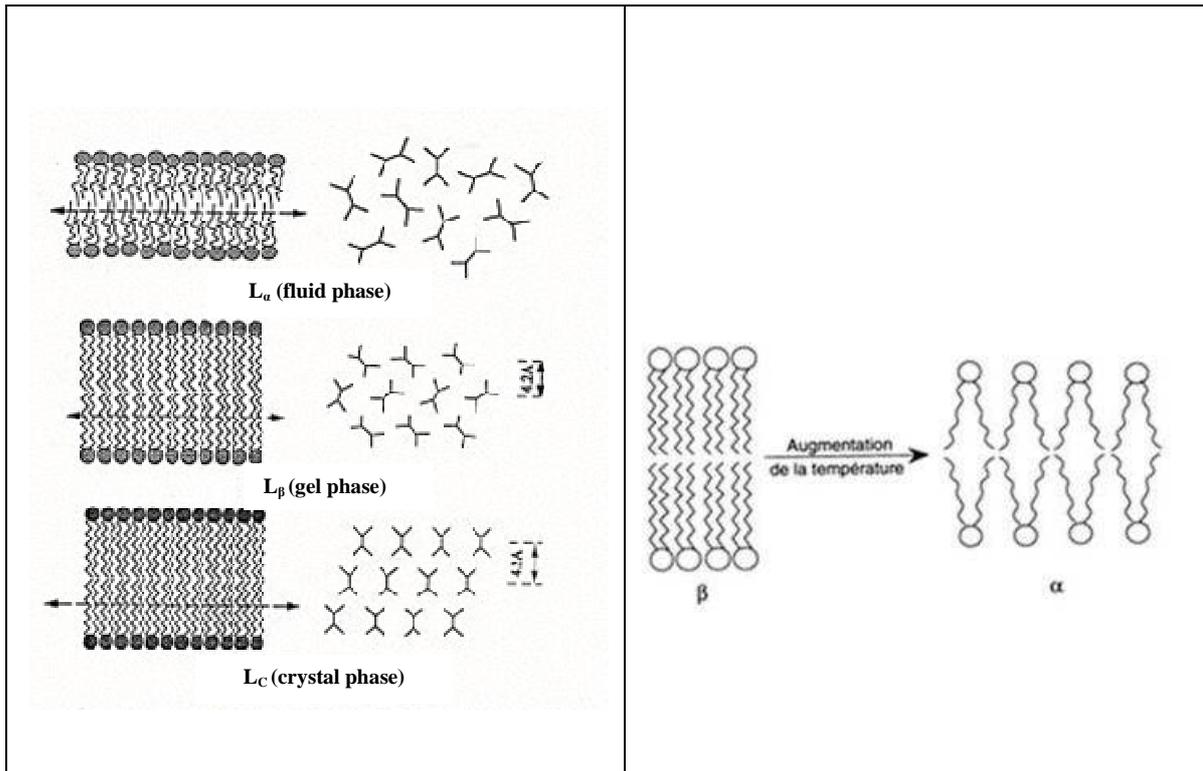
b) les monocouches opposées d'une bicouche peuvent avoir des compositions différentes (ségrégation de phase verticale) [13].

Ces deux processus, qui se produisent dans les systèmes naturels (cellules) et synthétiques (vésicules), peuvent être couplés entre eux ou se produire séparément. Si plus de deux lipides sont impliqués, le mécanisme de formation des domaines/rafts peut devenir bien plus complexe en raison des interactions moléculaires multiples. La formation d'un domaine ressemble à un processus de ségrégation (séparation de phase) qui est déclenché par des stimuli externes comme un changement de température, du degré d'hydratation, ou de la pression latérale [13].

### I.1.3. Les phases cristalline $L_c$ , gel $L_\beta$ , fluide $L_\alpha$ , et ripple $P_\beta$

En fonction de la température, on distingue plusieurs phases [14] (Figure IV. 3) :

- Une phase cristalline  $L_c$ , à très basse température. Les molécules sont dans un état ordonné. La diffusion transversale des lipides y est quasi inexistante.
- Une phase gel  $L_\beta$ . Les interactions de Van der Waals entre les chaînes d'acides gras sont dominantes et la diffusion translationnelle est très faible, mais l'arrangement des molécules reste désordonné.
- Une phase fluide  $L_\alpha$  à plus haute température. La structure est bidimensionnellement fluide, le niveau d'entropie des chaînes d'acide gras et leur coefficient de diffusion translationnel sont élevés [15].



**Figure IV. 3:** Représentation des différentes phases d'une bicouche lipidique. Schématisation de la phase lamellaire gel ( $L_\beta$ ) et de la phase lamellaire fluide ( $L_\alpha$ ). La partie droite de la colonne de gauche représente une vue de dessus de la section indiquée par la double flèche. (D'après Schechter E., «Biochimie et biophysique des membranes», 2nd édition, Masson, 1997).

La température de transition entre la phase gel  $L_\beta$  et la phase fluide  $L_\alpha$  est appelée température de transition principale gel-fluide (notée  $T_m$  pour melting Temperature). C'est la température pour laquelle la perte d'enthalpie est contrebalancée par le gain d'entropie généré principalement par le désordre des chaînes ( $\Delta H = T_m \Delta S$ ). Elle rend compte de la quantité d'énergie nécessaire à maintenir les molécules dans des positions relatives particulières. Cette cohésion est assurée par des liaisons de faible énergie tant au niveau des chaînes hydrophobes (liaisons de Van der Waals) que des parties polaires (liaisons hydrogènes, attractions électrostatiques) [16].

La température de transition  $T_m$  varie en fonction de la longueur et du degré d'insaturation des chaînes d'acide gras, ainsi que de la nature du groupement polaire. Pour les lipides ayant une même tête polaire,  $T_m$  augmente avec la longueur des chaînes (le nombre de carbones) car les interactions de Van der Waals augmentent. La température  $T_m$  augmente en fonction de la longueur des chaînes avec le même incrément pour les phosphatidylcholines et les phosphatidyléthanolamines, montrant bien que la transition en température est principalement

déterminée par la cohésion des chaînes hydrocarbonées. La présence d'insaturations, qui défavorise les interactions entre chaînes, abaisse donc  $T_m$ .

Pour les mélanges de lipides miscibles, la température de transition du système est intermédiaire entre celles des lipides purs.

Certains lipides possèdent une phase intermédiaire entre les phases gel et fluide, nommée phase *ripple*  $P_\beta$  [17]. Cette pré-transition est liée à la formation d'ondulations périodiques de la surface membranaire.

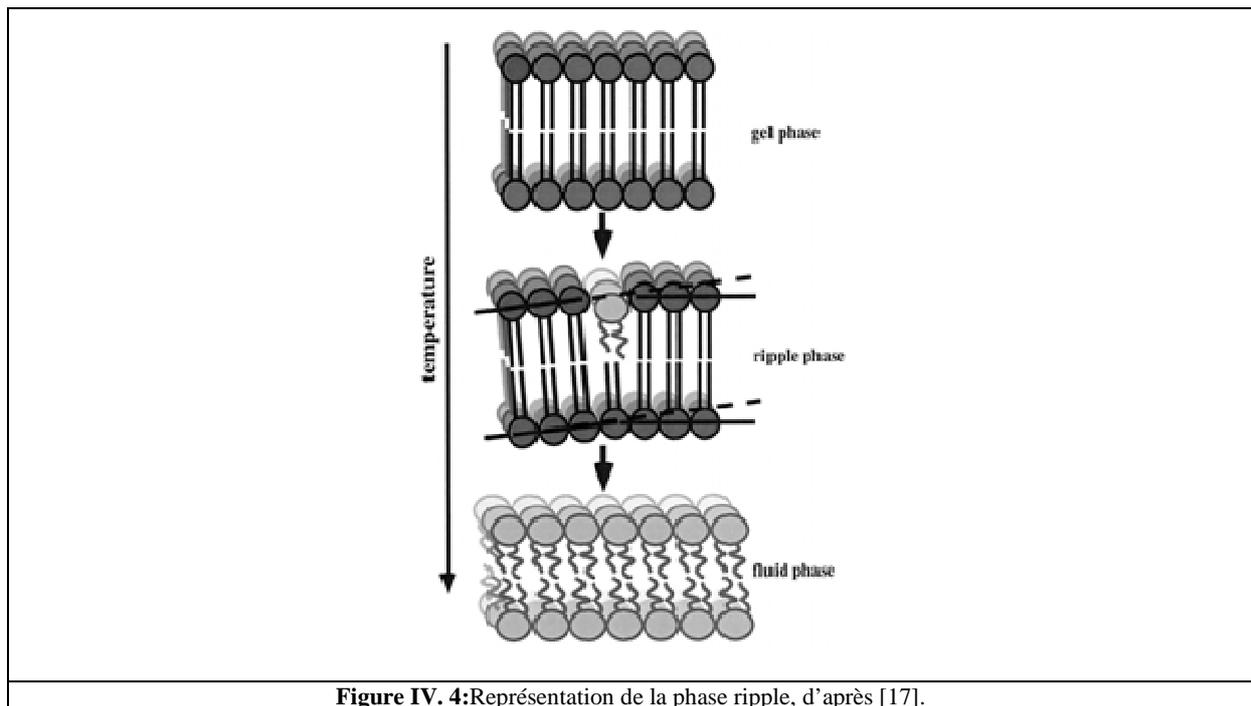


Figure IV. 4: Représentation de la phase ripple, d'après [17].

Ces ondulations sont une conséquence des interactions stériques et des contraintes géométriques inter-monocouches. Donc, une monocouche isolée ne présente pas d'ondulation. C'est la raison pour laquelle la formation d'ondulations n'existe pas dans le film de Langmuir<sup>ii</sup> [17].

L'étude de la phase *ripple* est normalement effectuée sur des systèmes multi-lamellaires [18]. Quelques études ont montré l'existence de cette phase dans le cas de vésicules uni-lamellaires

<sup>ii</sup> Les films de Langmuir représentent l'un des rares systèmes bidimensionnels permettant de tester les prédictions de la physique en deux dimensions. Ils sont constitués de molécules amphiphiles, ancrées à la surface de l'eau, car elles possèdent une partie hydrophile (un groupement ionique ou polaire, appelé "tête") et une partie hydrophobe, suffisamment longue pour que la molécule soit insoluble dans l'eau (une ou deux chaînes aliphatiques, appelées "queue").

[19, 20], mais l'ondulation est moins importante dans ce cas [21]. Pour des systèmes multi-lamellaires [22], l'ondulation à la surface membranaire est reliée à la distance inter-lamellaire. La formation d'un réseau est facilement détectée dans un édifice multi-lamellaire par les techniques de diffraction, mais les ondulations dans des simples bicouches sont additionnées d'une manière incohérente, et sont donc difficiles à mettre en évidence.

#### I.1.4. Radeaux lipidiques « Rafts »

Si la membrane est composée de deux lipides ou plus, les lipides peuvent s'agréger ensemble pour former des agrégats ou domaines. Le terme domaine [13, 23] est utilisé pour décrire ces agrégats dans le plan des membranes lipidiques composées d'un seul lipide (à l'équilibre solide/liquide) ou d'un mélange de plusieurs lipides (séparation de phase des lipides). Cette définition est utilisée pour tous les types d'agrégats assemblés dans une bicouche / monocouche lipidique. La taille des domaines peut varier de plusieurs nanomètres à quelques dizaines de micromètres.

Le terme « Rafts » est utilisé pour définir des microdomaines particuliers présents dans la membrane plasmique. Ils résultent de l'association non covalente de sphingolipides<sup>iii</sup> et de cholestérol en présence de phospholipides associés à des protéines [24, 25]. Les rafts jouent un rôle important dans le processus cellulaire, incluant la transduction du signal (transmission synaptique) et la fluidité membranaire [25, 26] et également dans l'adhésion et la migration des cellules et l'organisation du cytosquelette. Ils sont insolubles dans des détergents non ioniques, d'où l'autre nom technique parfois utilisé : *detergent-resistant membrane* [27]. Les rafts sont étudiés en laboratoire à partir de membranes artificielles composées d'un mélange d'un phospholipide à chaînes d'acide gras insaturées<sup>iv</sup> (Par exemple la DOPC<sup>v</sup> ou DLPC<sup>vi</sup>) et d'un sphingolipide à chaînes d'acide gras plus longues et saturées et de cholestérol dans des proportions égales en poids.

---

<sup>iii</sup> Les sphingolipides sont constitués d'un acide gras et d'un alcool aminé, la sphingosine, ainsi que, dans certains cas, d'un substituant qui peut être de la choline ou un groupement de nature glucidique. Ils sont caractérisés par une liaison amide formée suite à la réaction entre le groupement aminé de la sphingosine et le groupement carboxyle de l'acide gras. Les sphingolipides sont, tout comme les glycérophospholipides, des constituants des membranes biologiques, mais dans une moindre mesure.

<sup>iv</sup> Ne contient pas des doubles liaisons

<sup>v</sup> DOPC : 1,2-dioléoyl-sn-glycero-3-phosphocholine

<sup>vi</sup> DLPC : 1,2-dilauroyl-sn-glycero-3-phosphocholine

#### *1.1.4.1. Description et propriétés des « Rafts »*

Les rafts sont des microdomaines de taille comprise entre 10 nm et 200 nm [28, 29] résultant de l'agrégation de sphingolipides et de cholestérol. Ces micro-domaines se trouvent dans une phase appelée  $L_o$  (liquide ordonné ou phase intermédiaire entre la phase gel et cristal liquide) très comparable à la phase  $L_\beta$  pour laquelle les mouvements inter et intra moléculaires sont très réduits. Ils baignent dans une phase nommée  $L_d$  (liquide désordonné), très comparable à la phase  $L_\alpha$  dans laquelle la mobilité inter et intra moléculaire est possible [30].

Chaque raft est constitué d'un ensemble de domaines hétérogènes qui diffèrent par leur composition en protéines et en lipides ainsi que par leur stabilité temporelle [31-33]. Ils sont sensibles à la teneur en cholestérol [34, 35] ou aux proportions des autres constituants et aux conditions environnementales telles que la température [36], l'humidité relative, ou la pression [37, 38]. L'observation des rafts n'est pas aisée, car la plupart des techniques pouvant atteindre des résolutions suffisantes pour les observer nécessitent des modifications du système (par exemple, en fluorescence, le greffage de fonctions fluorescentes sur les lipides, ou en tracking par des particules d'or, la nécessité de greffer des particules et l'incorporation de molécules favorisant la ségrégation des rafts (ajout de GPI<sup>vii</sup>-anchored proteins). Ces modifications du système induisent des modifications des propriétés physiques et chimiques de ces rafts. D'autre part, les rafts synthétisés sur des surfaces ne semblent pas se comporter comme les rafts *in vivo*. C'est pourquoi on les appelle parfois pseudo-rafts. L'AFM semble être la technique de choix pour l'étude de ces rafts mais suppose un support pour leur étude [33].

Les études réalisées à partir de membranes artificielles pour l'observation des pseudo-rafts montrent que ces pseudo-rafts ont une taille qui augmente lorsque la température diminue [35, 39] et avec la teneur en cholestérol et avec le temps. Pour ce dernier, l'augmentation est sans doute le résultat de phénomènes d'agrégation des différents rafts. Il est probable que ces résultats sont différents de ceux qu'on obtiendrait avec des membranes sans support telles les GUVs<sup>viii</sup>. De plus, la croissance des phases lors d'une démixtion est lente [40], ce qui nous amène à penser que les domaines ne sont pas toujours des structures d'équilibre. Tout ceci nous incite à rester très prudents sur la notion de rafts.

---

<sup>vii</sup> GPI : Glycosylphosphatidylinositol

<sup>viii</sup> GUVs : Vésicules unilamellaires gigantes sont constituées d'une bicouche sphérique fermée qui sépare un compartiment intérieur de l'extérieur.

## II. Protocole expérimental

### II.1. Composition de l'Egg-PC

L'Egg-PC (fournie par Avanti) que nous avons utilisé dans cette étude est un mélange de phosphatidylcholine avec une chaîne carbonée de l'acide gras<sup>ix</sup> différente. (cf. Figure IV. 1)

Les formules brutes des chaînes carbonées sont résumées dans le

Tableau IV. 1:

Composition	Proportions
C14:0	0,2%
C16:0	32,7%,
C18:0	12,3%,
C16:1	1,1%,
C18:1	32%
C18:2	17,1%,
C20:2	0,2%
C20:3	0,3%
C20:4	2,7%
C22:6	0,4%
<b>Poids moléculaire : 770,123 g/mol</b>	

**Tableau IV. 1:** Formule brute des acides gras et leur proportion dans l'Egg PC de notre étude. Ils sont nommés  $C_n : m$ , où  $n$  représente le nombre d'atomes de carbone et  $m$  le nombre de doubles liaisons.

### II.2. Elaboration des gouttes de phospholipides

Les nano-gouttes de phospholipides ont été déposées sur des supports solides. Le support utilisé est un surf (cf. Chapitre III) qui permet l'observation par la technique SEEC. Avant le

<sup>ix</sup> Les acides gras sont des acides carboxyliques à chaîne aliphatique hydrophobe, saturés ou non saturés (insaturés) selon qu'ils contiennent ou pas des doubles liaisons. Ils sont nommés  $C_n : m$ , où  $n$  représente le nombre d'atomes de carbone et  $m$  le nombre de doubles liaisons

dépôt du phospholipide, ces supports sont nettoyés à l'aide d'un traitement UV-Ozone pendant 10 minutes afin d'enlever toute contamination résiduelle.

L'Egg PC pur est ensuite déposé manuellement sur cette surface au moyen d'une fine aiguille et d'un dispositif simple, illustré sur la Figure IV. 5. L'aiguille est une aiguille de tungstène dont l'apex a un rayon de 1  $\mu\text{m}$ . Elle est nettoyée auparavant à l'isopropanol, puis rincée à l'acétone et enfin passée aux ultrasons.

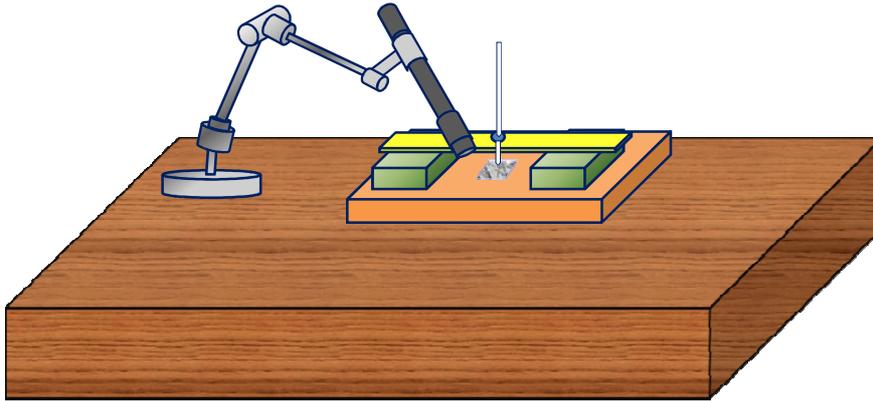


Figure IV. 5: Dispositif expérimentale pour le dépôt de la nano-goutte

Le volume de la goutte déposée sur la surface est de quelques nano-litres. C'est pour cela que nous l'appellerons « nano-goutte ».

### II.3. Contrôle de la température et de l'humidité

L'Egg-PC est très sensible à deux paramètres qu'il s'agit de contrôler pendant l'expérience : la température et l'humidité. La température est contrôlée à l'aide d'une platine chauffante « Linkam » sur laquelle est déposé le surf. Pour le contrôle de l'humidité, nous avons utilisé des solutions salines saturées (*cf.*

Tableau IV. 2). L'échantillon est enfermé dans un sac à gants dans lequel l'humidité est maintenue relativement constante à une valeur précise au cours de chaque expérience.

Sels	Acétate de potassium	Carbonate de potassium	Bromure de sodium	Chlorure de sodium	Chlorure de potassium
Formule chimique	KOOCCH <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	NaBr	NaCl	KCl
% HR	22	43	57	75	85

**Tableau IV. 2:** %HR en fonction de la nature du sel à T=25°C [41]

Les images du microscope sont enregistrées à l'aide d'une caméra CCD AxioCam HRC pilotée par le logiciel AxioVision avec un temps d'exposition de l'ordre de la seconde.

### III. Résultats expérimentaux

Les études présentées ici portent sur des nano-gouttes déposées et observées à la température ambiante dans deux conditions d'humidité différentes : RH = 30% et RH = 70%. On s'intéresse à chaque fois aux changements de structure et de comportement induits par les variations de taille de la goutte.

Selon la taille de la goutte déposée, on observe initialement soit directement une tricouche (très petite goutte), soit une goutte avec davantage de strates au milieu (plus grande goutte). Dans le dernier cas, ces strates se vident progressivement dans la tricouche qui s'étale. Cette situation est illustrée sur la Figure IV. 6.

#### III.1. *Egg PC à température et humidité relative (RH) ambiantes*

La Figure IV. 6 est une séquence d'images montrant l'évolution d'une goutte d'Egg PC déposée sur une surface de silicium oxydé, à température et humidité ambiantes. La goutte forme très rapidement (i.e. en moins d'une minute) un édifice de multi-strates constitué d'un étage inférieur très large et très régulier et d'étages supérieurs au centre, moins bien définis et d'un diamètre beaucoup plus faible. Puis, les étages supérieurs se vident un à un dans la couche la plus basse, dont le diamètre augmente (Figure IV. 6b). Après 3 minutes, toutes les couches supérieures ont disparu (Figure IV. 6c). Le diamètre de la couche unique est alors de

156  $\mu\text{m}$ . Cette couche continue encore à s'étaler, pour atteindre 158  $\mu\text{m}$  après 26 minutes (Figure IV. 6d). Nous précisons que pour cette dernière image il y a eu un problème de fluctuation d'éclairage, d'où cette différence de coloration avec les images précédentes.

Nous supposons que la structure de cette couche unique correspond à une tricouche, comme illustré sur la Figure IV. 7. Cette hypothèse a été vérifiée par la suite en comparant les variations d'intensité lumineuse entre deux couches successives avec celles obtenues sur des systèmes dont les caractéristiques topologiques sont connues, les cristaux liquides [42] étudiés par la technique SEEC. Par la suite, l'hypothèse de l'existence d'une tricouche sera également vérifiée par AFM sur une autre goutte de phospholipides (*cf.* paragraphe III.1.7).

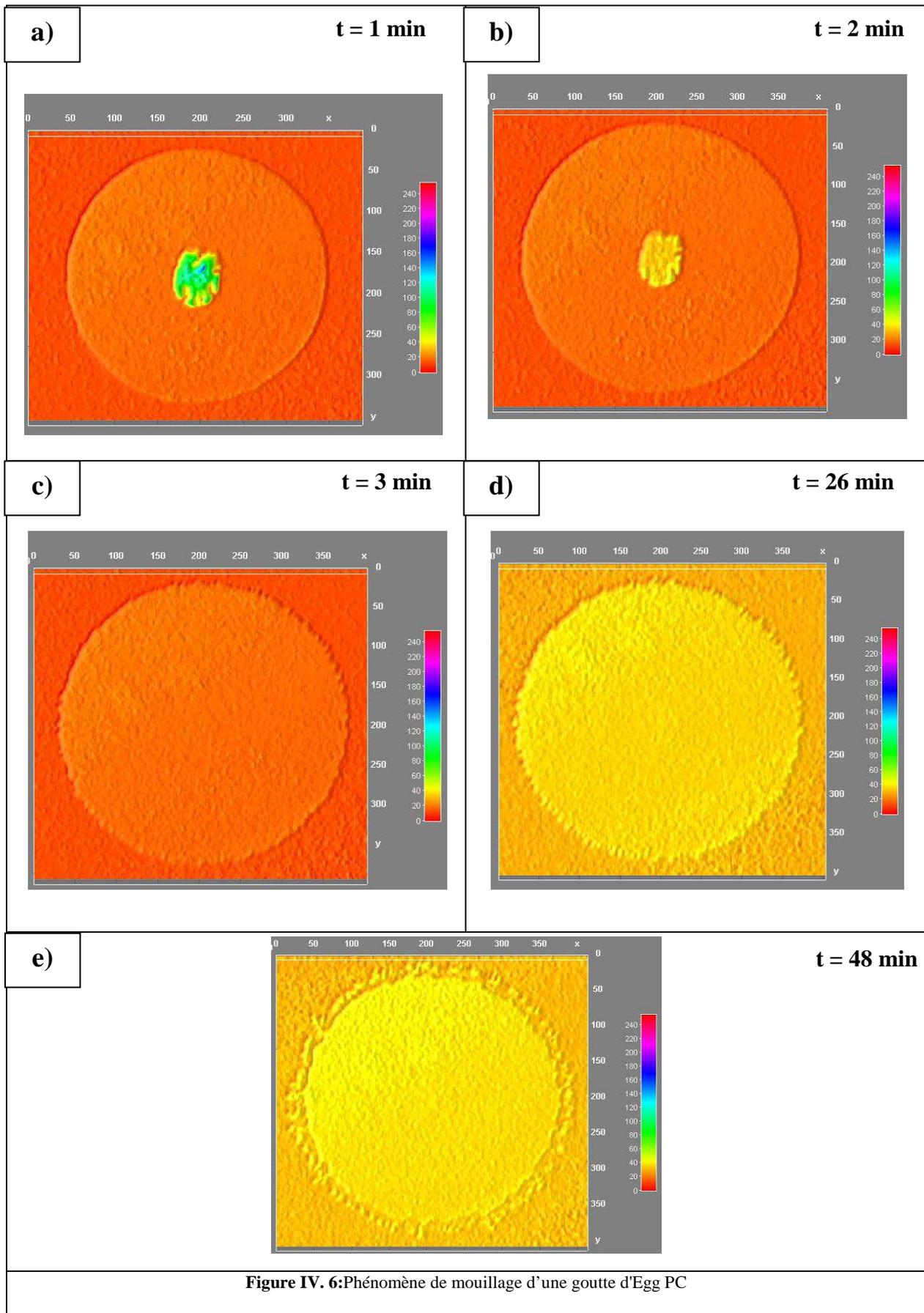


Figure IV. 6: Phénomène de mouillage d'une goutte d'Egg PC

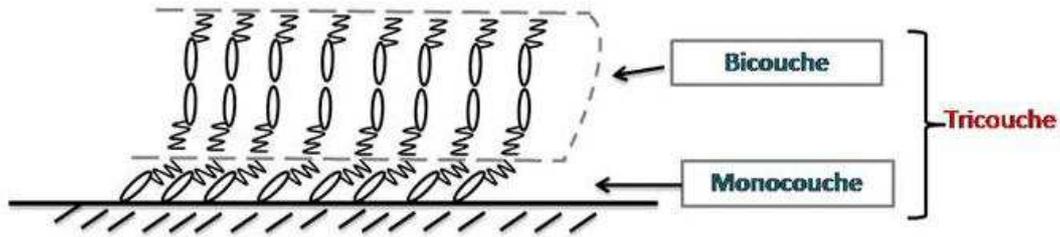


Figure IV. 7 : Tricouche moléculaire

Après 48 minutes (Figure IV. 6e), cette couche unique se scinde en deux couches concentriques indépendantes, qui correspondent respectivement à une monocouche et à une bicouche, et la bicouche commence à se rétracter. Cette rétraction traduit un phénomène de démouillage qui s'apparente au démouillage autophobe décrit dans les références [43, 44]. La monocouche est l'empreinte de la tricouche à son diamètre maximum. Sur la Figure IV. 7, nous avons arbitrairement postulé que la bicouche surmonte la monocouche, mais l'inverse est également possible.

Dans les paragraphes suivants, nous nous intéressons à l'évolution de ces nano-gouttes à partir du moment où la strate supérieure de la goutte se réduit à une simple tricouche. Le temps indiqué sur les figures est compté à partir de la séparation entre mono et bicouche. Les nano-gouttes observées ont les diamètres suivants : 59, 78, 90, 116 et 150 $\mu\text{m}$ .

Les nano-gouttes qui suivent sont traitées par le logiciel « Mountains » (Digital Surf). Pour chaque goutte, nous avons accès à:

1. La topographie.
2. L'aire de la tricouche  $A_2$ . Cette mesure est réalisée en détectant le bord de la tricouche) et son rayon effectif  $R_{2\text{eff}} = \sqrt{\frac{A_2}{\pi}}$ . L'évolution de la monocouche est obtenue en superposant deux images successives.
3. Les profils d'intensité d'une section arbitraire de chaque nano-goutte. A partir de ces profils, nous avons mesuré les diamètres  $D_1$  de la monocouche et  $D_2$  de la bicouche.
4. La taille caractéristique des patches

### III.1.1. Etude d'une goutte de diamètre, 59 $\mu\text{m}$ (ou de rayon, 29,5 $\mu\text{m}$ )

Les Figure IV. 8, Figure IV. 9, Figure IV. 10 et Figure IV. 11 représentent les différentes étapes de l'évolution de cette goutte au cours du temps. Les étapes d'étalement ne sont pas mentionnées. Le temps  $t = 0$  correspond au décrochage de la bicouche.

**1<sup>ère</sup> étape :** Rétraction de la bicouche sur fond de monocouche et formation des patches (Figure IV. 8).

Cette rétraction se traduit par l'apparition de la monocouche qui se découvre à l'extérieur. Le film qui se rétracte est donc une bicouche. Le phénomène de séparation de la tricouche en une monocouche et une bicouche s'accompagne de la formation de domaines solides, que nous serions tentés d'appeler des rafts par analogie à des problématiques actuelles très présentes dans la littérature, mais que nous appellerons plus prudemment des « patches », car les rafts ont une composition particulière (Phospholipides :Sphingolipides :Cholestérol en égales proportions) qu'on ne trouve pas ici. A priori, les domaines devraient plutôt résulter d'une démixtion entre les constituants du mélange ou d'un changement d'état entre une phase  $L_\alpha$  et une phase  $L_\beta$ .

Sur cette goutte, ces patches apparaissent dès le décrochage de la bicouche et présentent un aspect granuleux dans la tricouche). Quelques heures plus tard, des patches plus larges, d'un diamètre proche de 8 $\mu\text{m}$ , bien séparés les uns des autres, se démarquent sur un fond encore granuleux. Nous verrons dans le paragraphe III.1.7 que ces patches sont des domaines en surépaisseur.

**2<sup>ème</sup> étape :** Apparition des étages supérieurs. (Figure IV. 9)

Au bout de 843 min, soit 14h et 3 min, des îlots constitués d'étages supérieurs nucléent à deux endroits différents de la bicouche. Ces îlots grossissent, s'élargissent et se stratifient avec le temps, comme il est montré sur la Figure IV. 12. Pendant que la bicouche se rétracte, les patches s'élargissent, s'homogénéisent et se resserrent les uns contre les autres, jusqu'à couvrir très majoritairement la surface, et à être séparés les uns des autres seulement par des vallées d'une largeur typique d'un demi micron ( $t = 4523$  min, soit 3 jours).

La forme de ces patches est irrégulière, granuleuse, et stable comme s'ils étaient solides mais leur contour ne présente pas de facettes. Il s'agit donc d'un arrangement amorphe.

**3<sup>ème</sup> étape :** Restructuration des patches. (Figure IV. 10)

Quand la bicouche se rétracte encore, les patches se densifient progressivement ( $t = 11\,273$  min  $\approx$  1 semaine), devenant de plus en plus nets. Entre  $t = 4523$  min et  $t = 23191$  min, les patches immobiles semblent se vider progressivement en leur centre pour former des sortes d'anneaux, tandis que les îlots multi-strates prennent du volume.

**4<sup>ème</sup> étape :** Déstructuration de la bicouche. (Figure IV. 11)

Après 28 000 min, soit à peu près 3 semaines, le démouillage de la bicouche s'accélère, la bicouche se déstructure et disparaît pour laisser place à des îlots qui se transforment en toutes petites gouttes (liquide désordonné), d'un diamètre apparent de l'ordre du demi-micron, sur un fond de monocouche (Figure IV. 11). La position de ces petites gouttes correspond à celle des grains qui étaient précédemment apparents dans les patches comme si les bords des gouttes étaient déjà inscrits sur la première étape. Ces patches formés de grains ne sont pas sans rappeler la structure des rafts décrite dans la littérature [31-33].

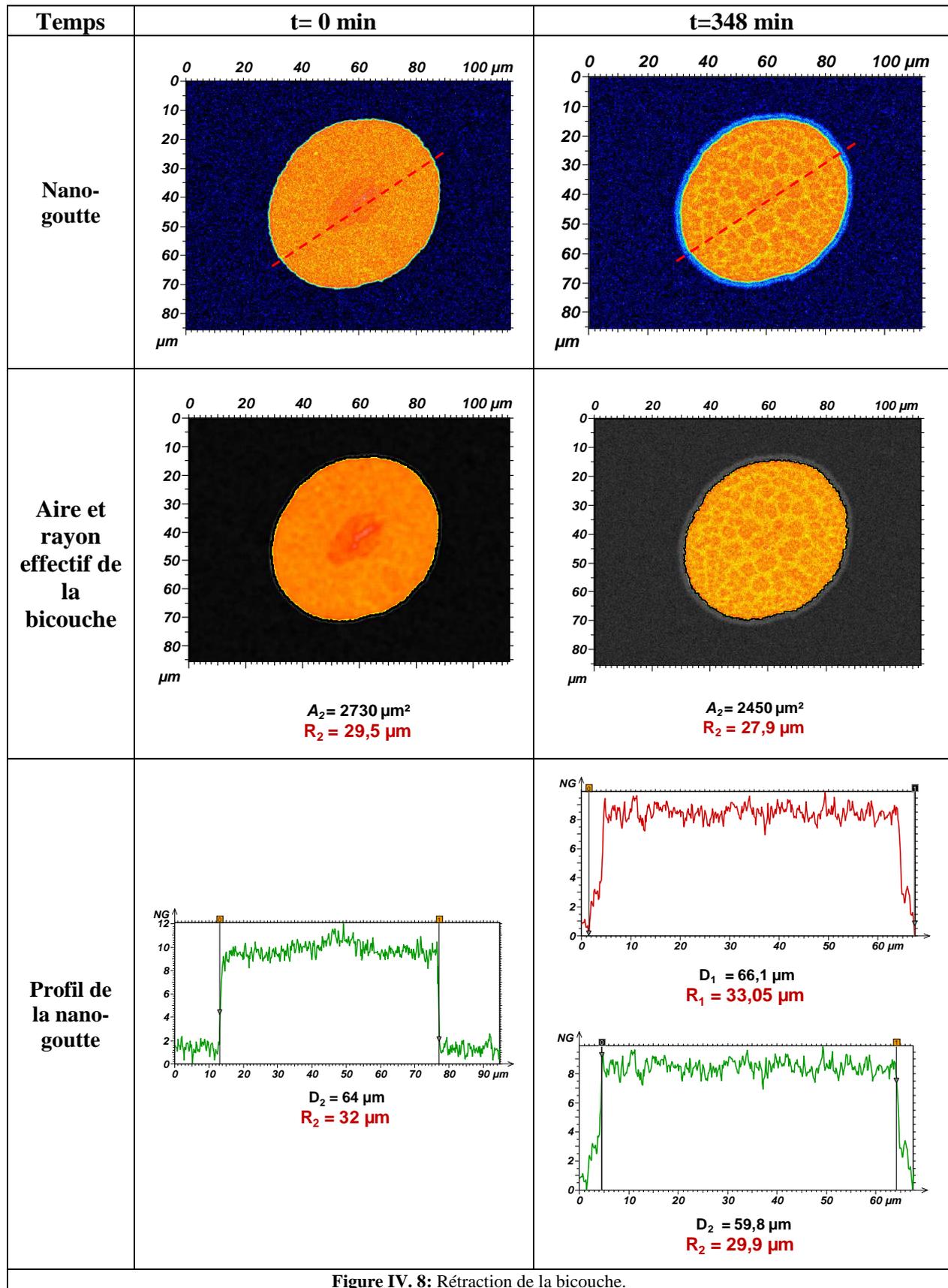


Figure IV. 8: Rétraction de la bicouche.

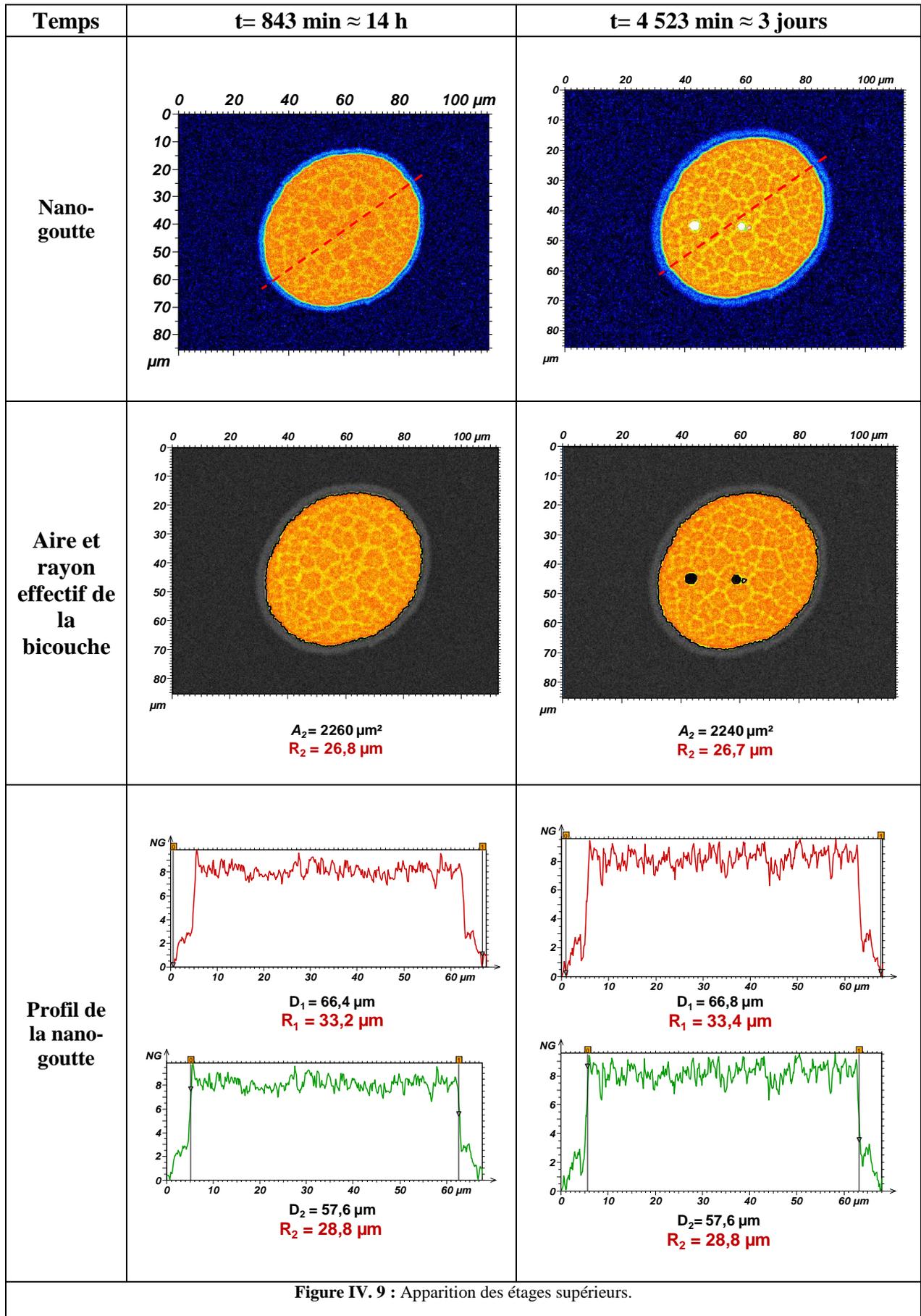


Figure IV. 9 : Apparition des étages supérieurs.

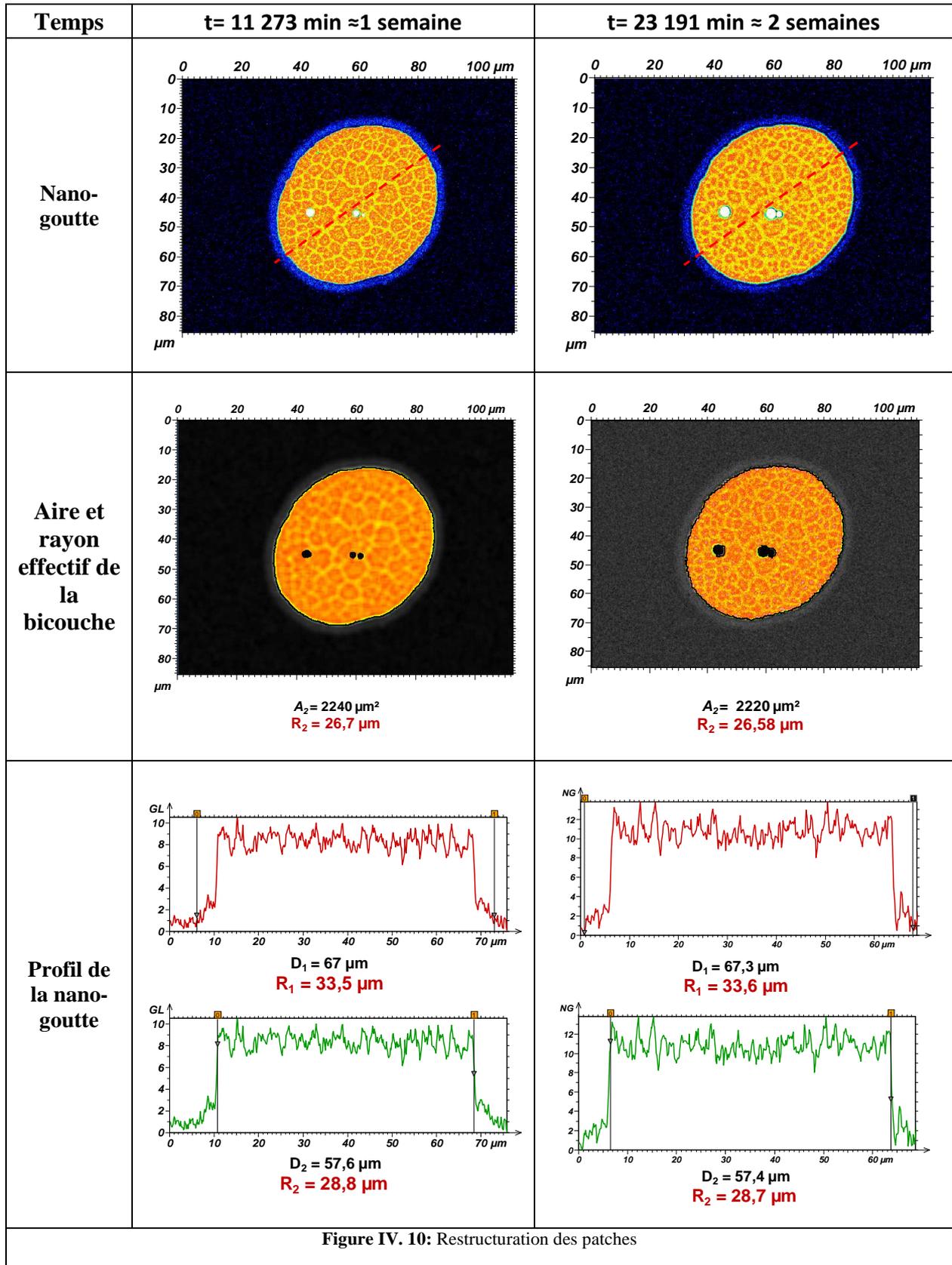


Figure IV. 10: Restructuration des patches

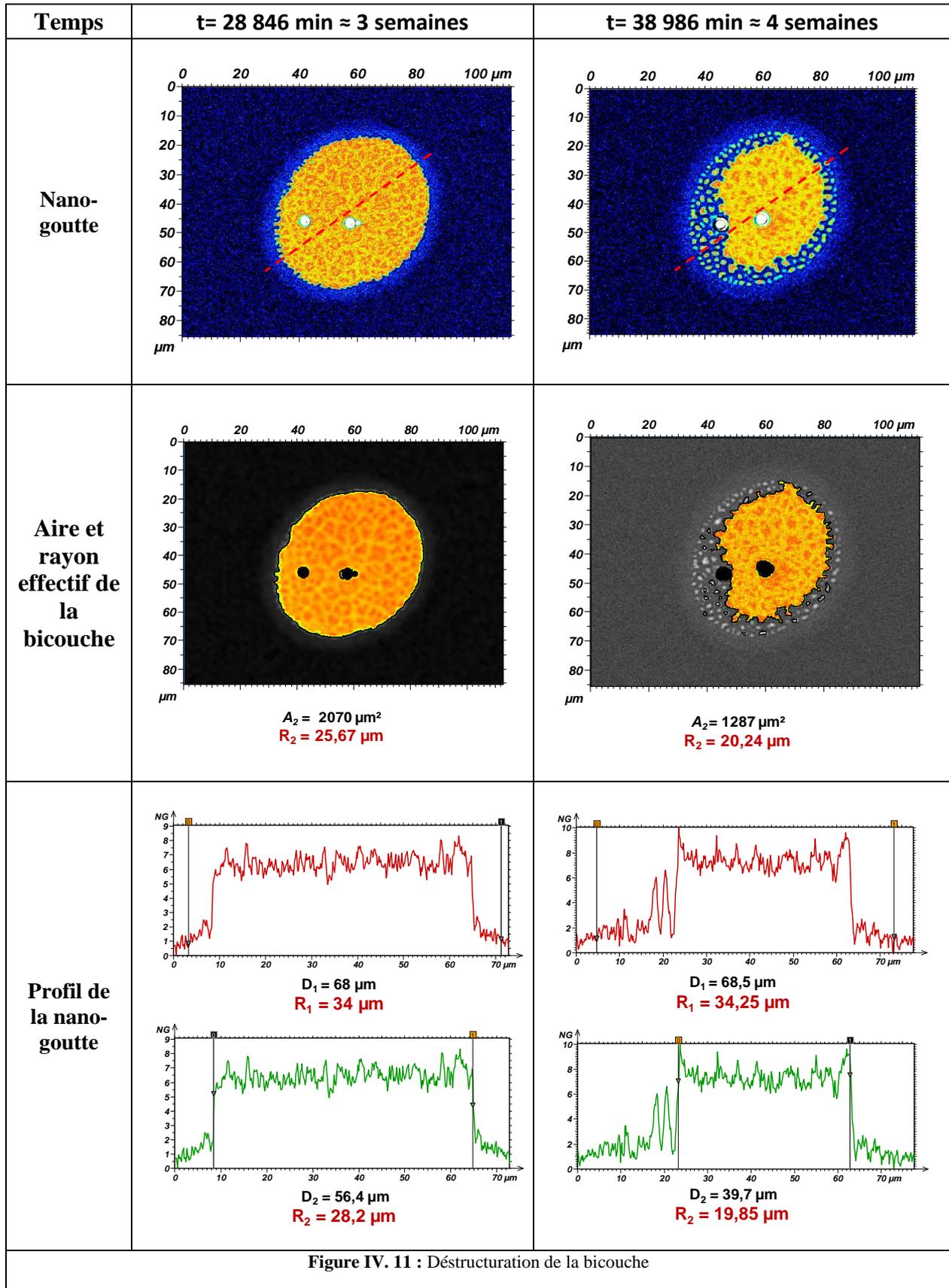
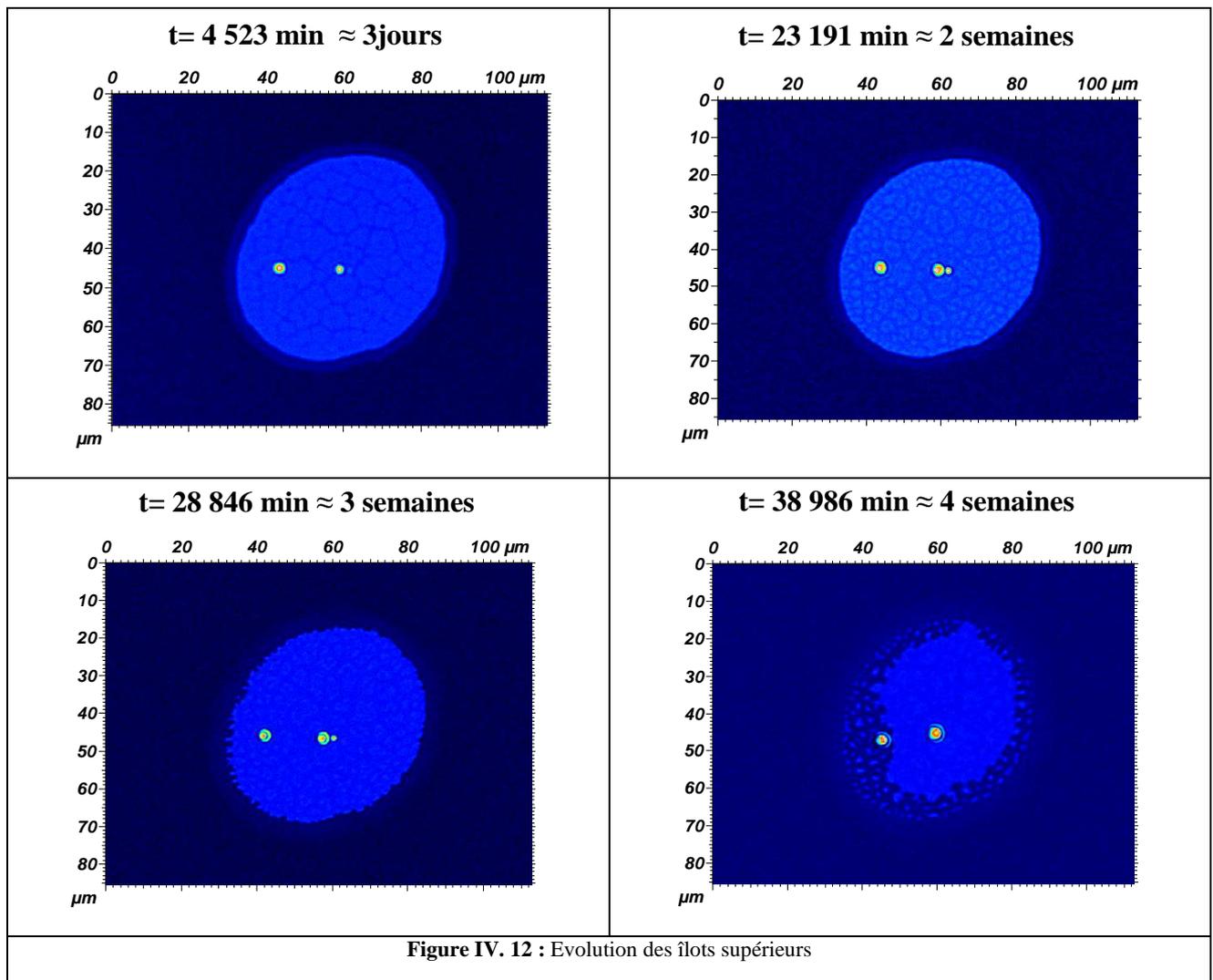


Figure IV. 11 : Déstructuration de la bicouche

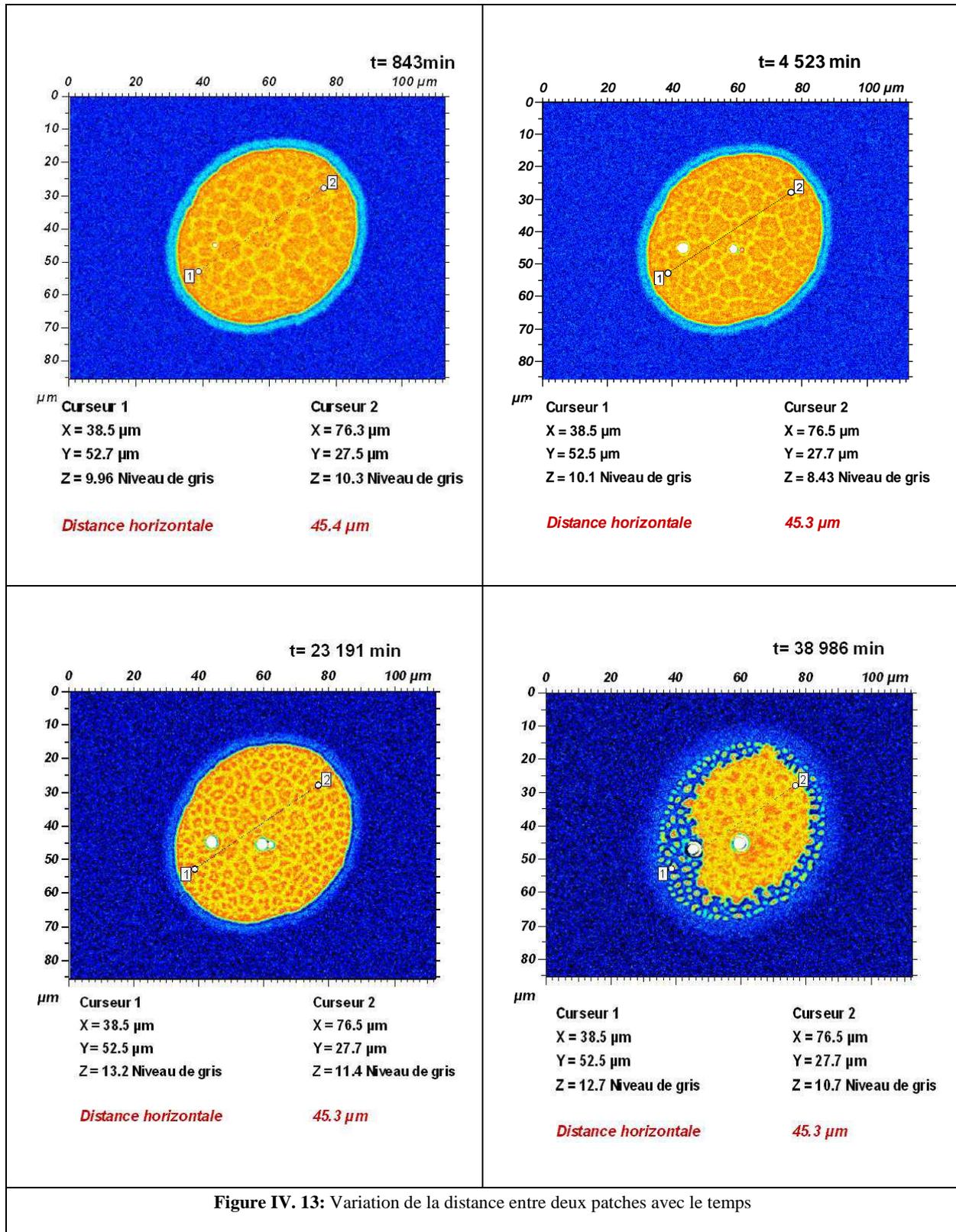
Nous avons suivi l'évolution des diamètres de la monocouche et de la bicouche au cours de cette cinétique. Cette étude est illustrée sur les figures précédentes (Figure IV. 8, Figure IV. 9, Figure IV. 10 et Figure IV. 11)

Nous pouvons observer une légère croissance du diamètre de la monocouche et une diminution du diamètre de la bicouche. En effet, à 348 min, le rayon de la monocouche est estimé à 33,05  $\mu\text{m}$  et celui de la bicouche à 27,9  $\mu\text{m}$ , tandis qu'à 23 191 min le rayon de la monocouche est de 33,5  $\mu\text{m}$  et celui de la bicouche de 26,76  $\mu\text{m}$ , ce qui montre une extension faible mais réelle de la monocouche et une rétraction significative de la bicouche.

La Figure IV. 12 présente l'évolution des îlots supérieurs de la même goutte. Ces îlots grossissent, s'élargissent et se transforment en gouttelettes (liquide désordonné).



D'autre part, pour vérifier si les patches se sont déplacés ou non pendant toute cette évolution, nous avons mesuré la distance entre deux domaines éloignés pendant toute la cinétique. (Figure IV. 13). Cette distance reste stable au dixième de micron près.



La forme des domaines évolue beaucoup, mais leur position est stable. Les patches évoluent sur place.

La Figure IV. 14 illustre une mesure de la taille caractéristique des domaines.

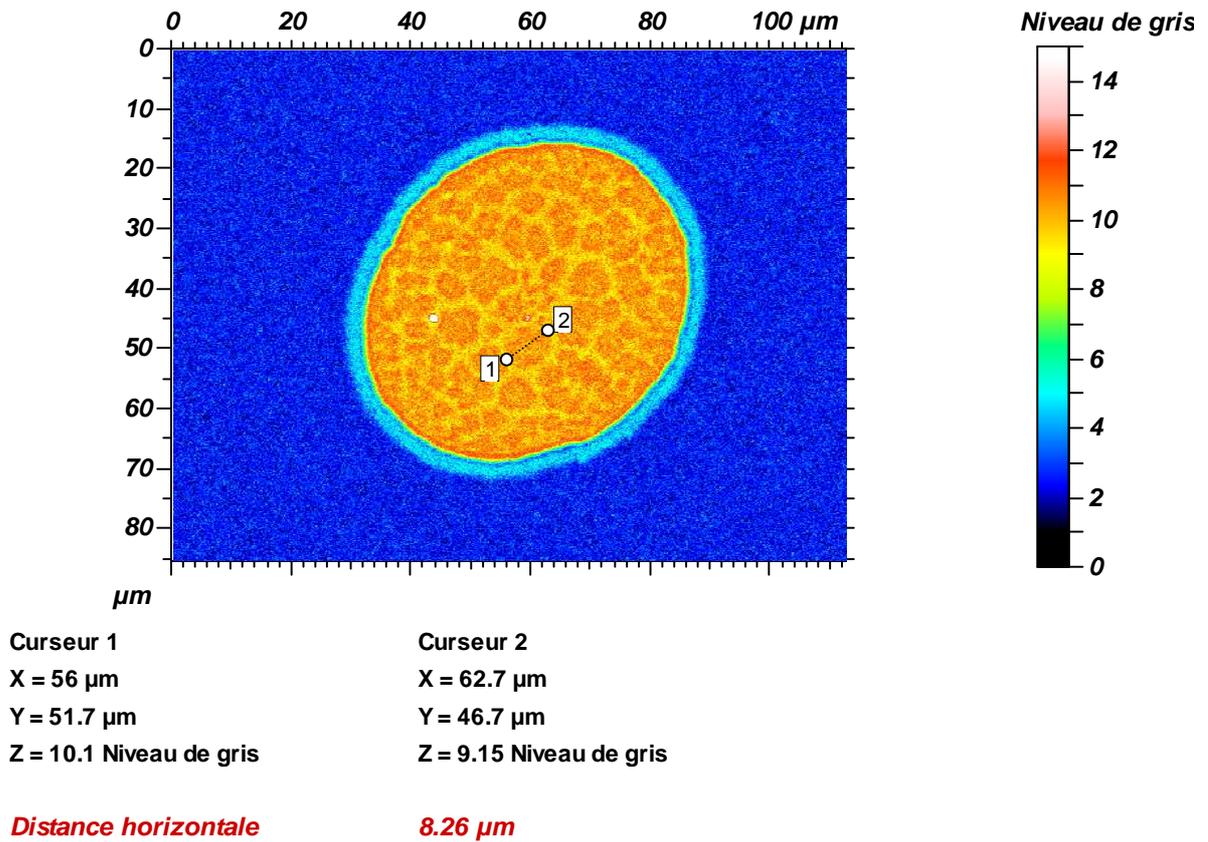


Figure IV. 14 : Mesure de la taille caractéristique des patches d avec Mountains.

### III.1.2. Etude d'une goutte de diamètre 78 $\mu\text{m}$ (ou de rayon 39 $\mu\text{m}$ )

La goutte est déposée et observée dans les mêmes conditions que précédemment (T et RH identiques). Les figures IV.14 à 16 montrent que l'évolution de cette goutte est comparable à la précédente. Nous reconnaissons les étapes suivantes :

1. Le décrochage de la bicouche (séparation de la tricouche en monocouche et une bicouche) et l'apparition des patches au bout de 90 min illustrée un peu plus tard (120 min) par la Figure IV. 15. Le diamètre de la bicouche décroît fortement au cours du temps tandis que le diamètre de la monocouche augmente légèrement comme cela avait été observé pour la goutte précédente.
2. La formation des îlots à  $t = 330$  min. Les étages supérieurs (*cf.* étude AFM au paragraphe III.1.7) grossissent et se stratifient, et sont accompagnés d'un fort resserrement des patches.
- 3.
4. Le début de la dissolution des patches Figure IV. 17 au bout d'une semaine. La bicouche devient granuleuse.

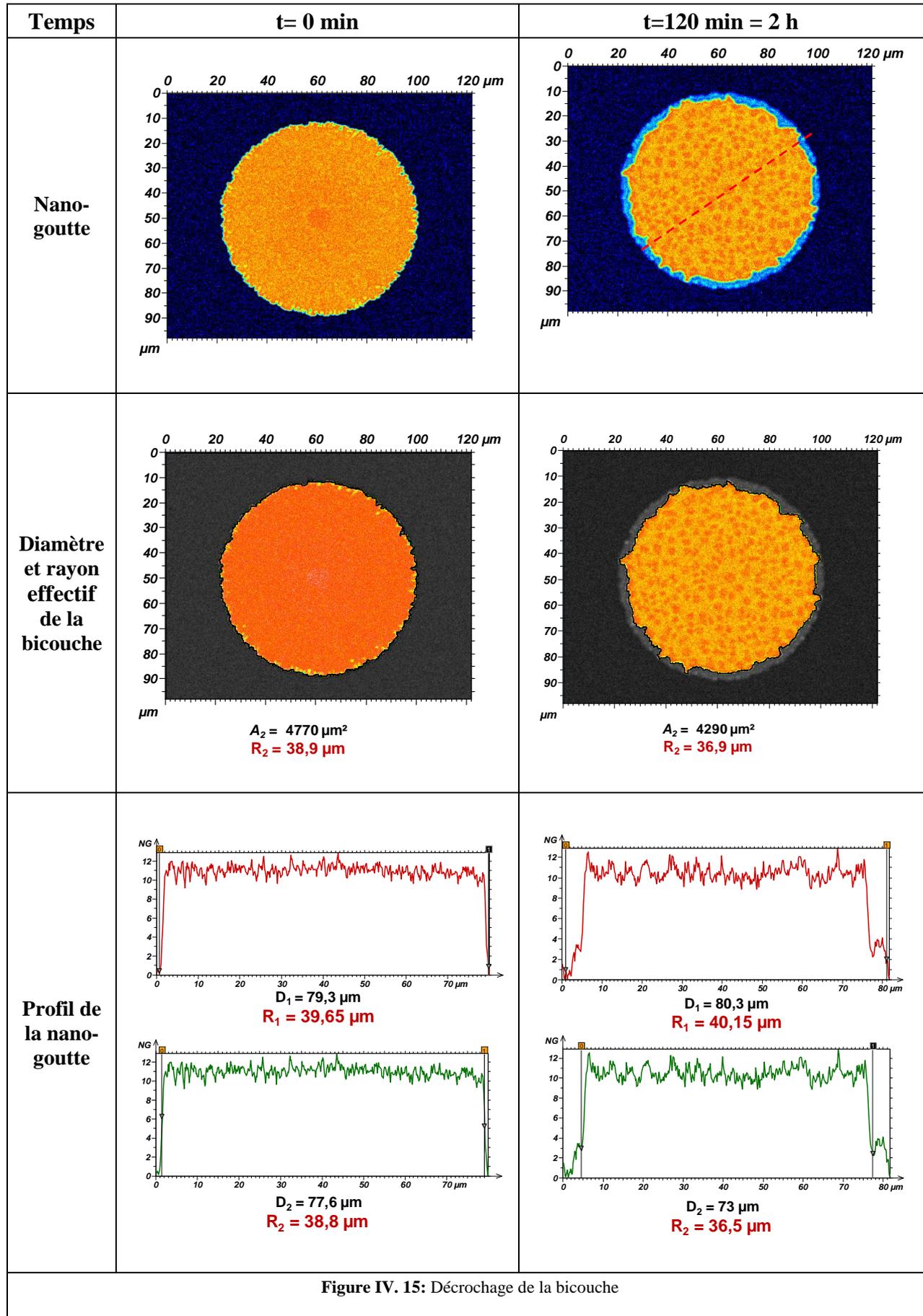


Figure IV. 15: Décrochage de la bicouche

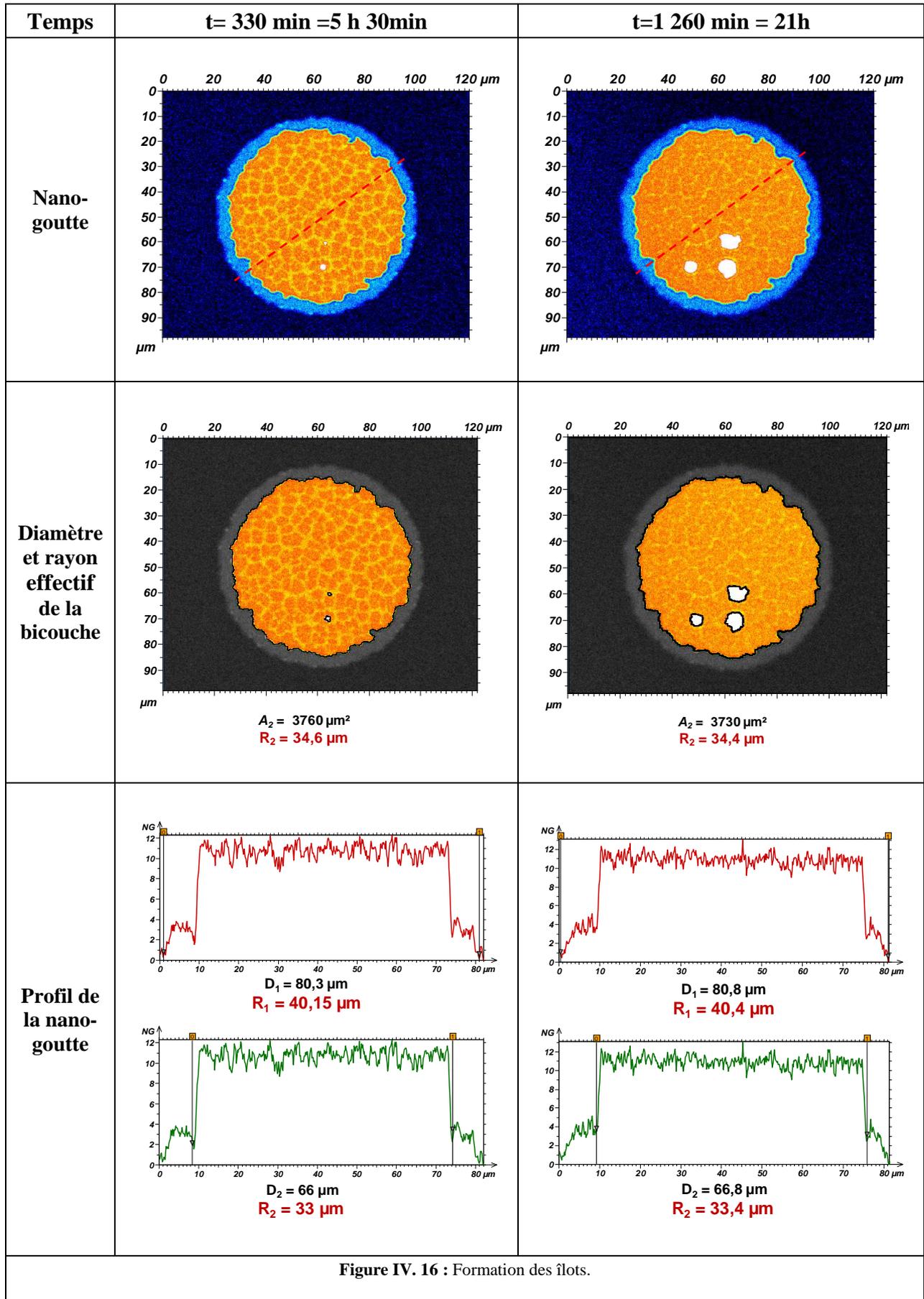


Figure IV. 16 : Formation des îlots.

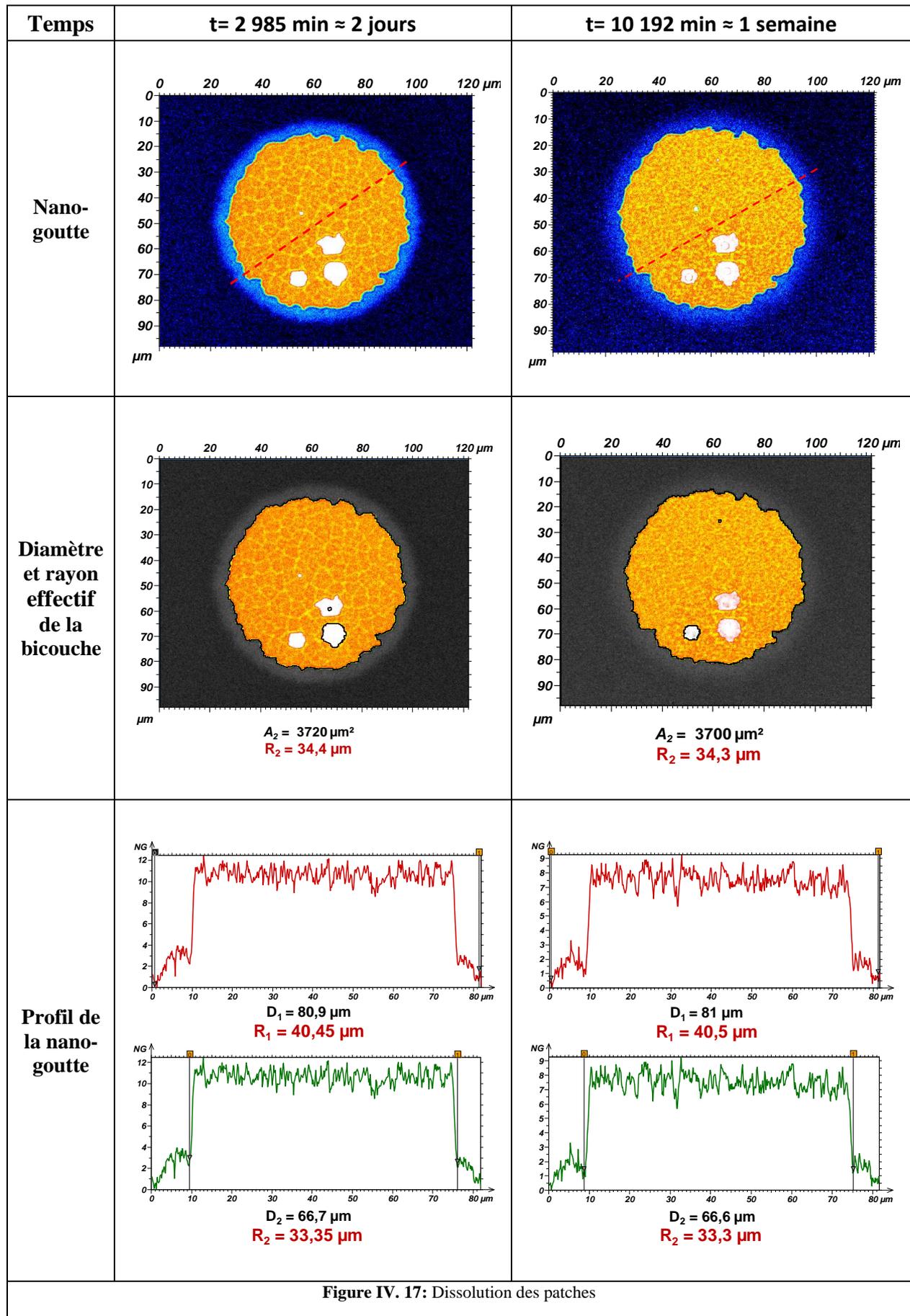
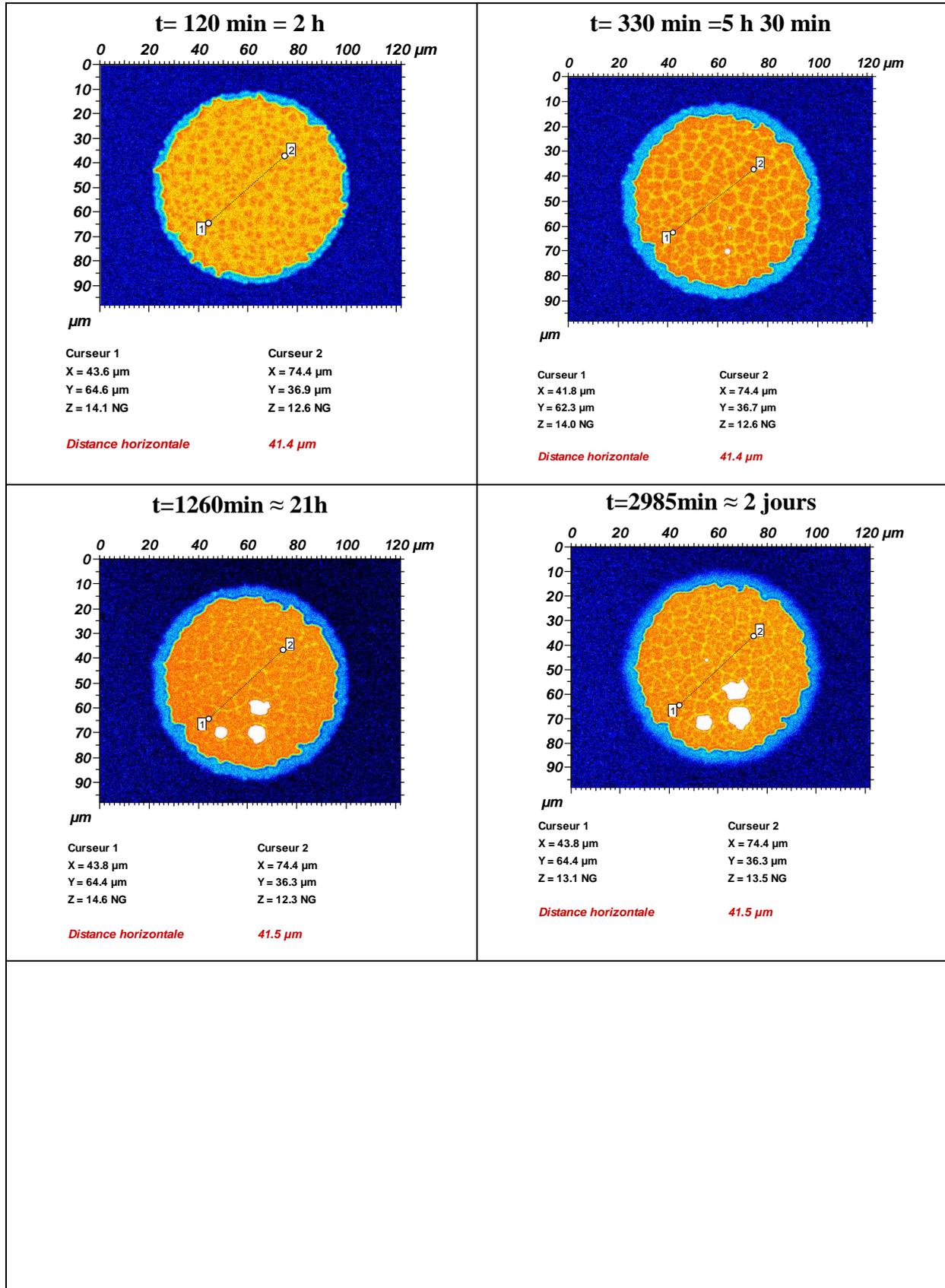
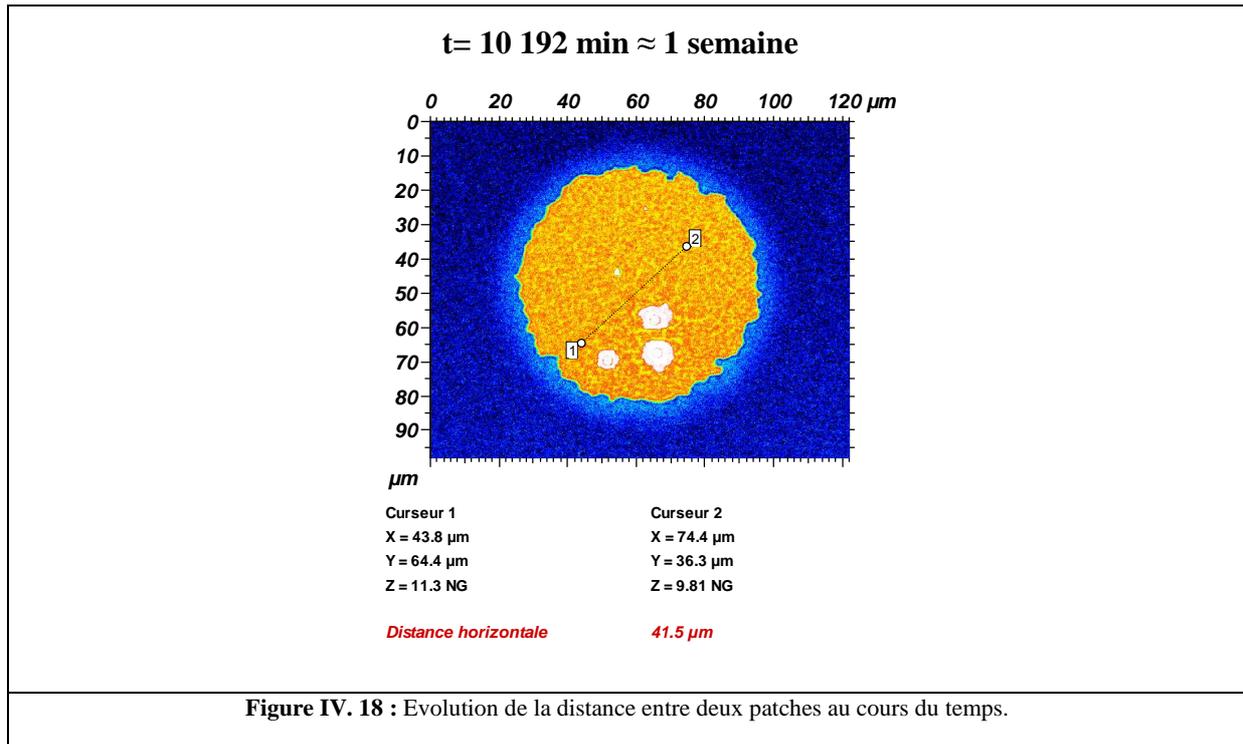


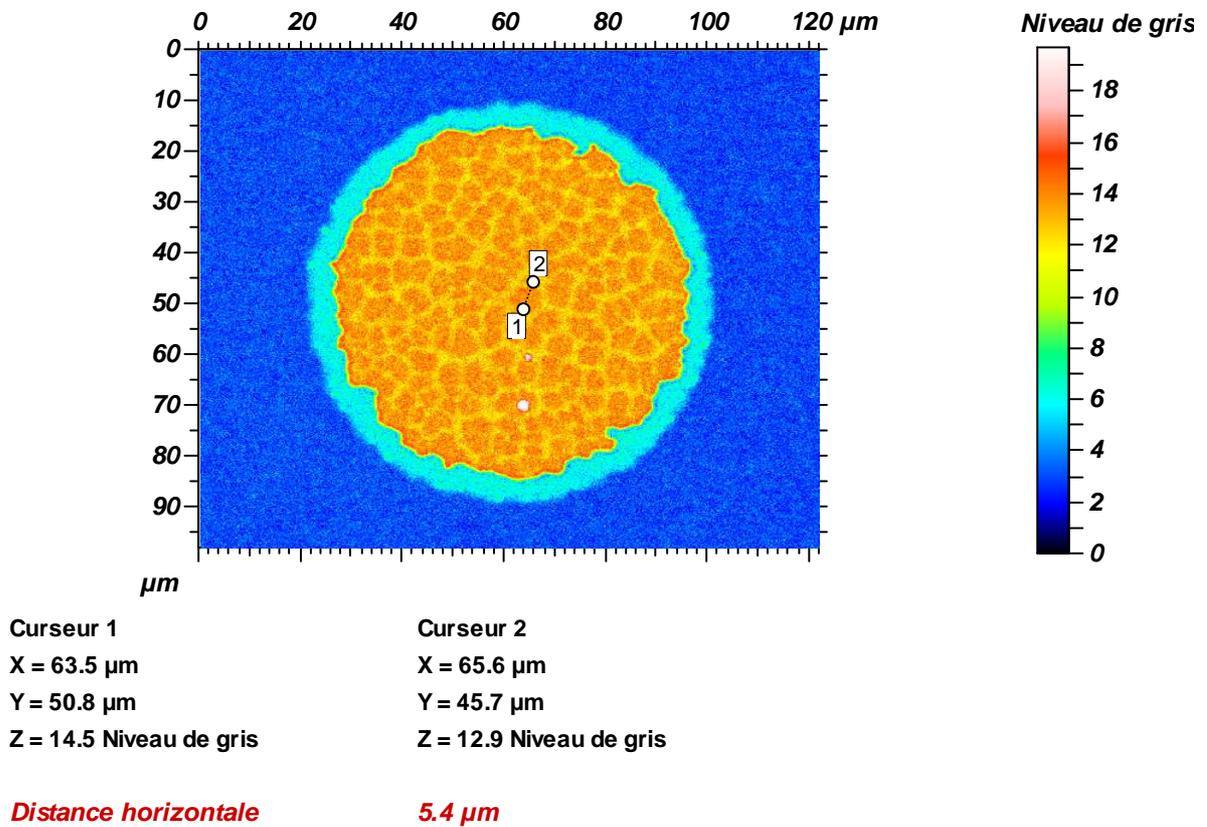
Figure IV. 17: Dissolution des patches

La Figure IV. 18 montre que la distance entre deux patches reste constante au cours du temps, malgré le processus d'évolution des patches et la formation des étages.





- *Taille caractéristique d des patches*



*Sur les deux séries d'images correspondant aux deux diamètres de bicouche différents, la fraction de surface couverte par les patches augmente avec le temps. Cette remarque exclut la possibilité qu'ils résultent d'une démixtion des constituants du mélange. Dans les deux cas, l'apparition des étages supérieurs s'accompagne d'une déstructuration, presque d'une dissolution des patches. L'explication la plus naturelle de la présence de ces patches est une transition liquide-solide au sein de la bicouche (cf. paragraphe I.1.4.1). Il faut noter que les patches ne sont jamais observés dans la monocouche (la couronne extérieure).*

*La différence essentielle entre les comportements observés pour les gouttes de diamètres différents est la taille des patches. Dans la bicouche de diamètre  $59\mu\text{m}$ , leur taille caractéristique était de  $8,25\mu\text{m}$ . Dans la bicouche de diamètre  $78\mu\text{m}$ , leur taille caractéristique descend à  $5,4\mu\text{m}$ . Une autre différence est l'apparition d'irrégularités au bord de la bicouche avec la goutte plus grande.*

### **III.1.3. Diamètre de goutte = $90\mu\text{m}$ ( $R=45\mu\text{m}$ )**

Avec une nano-goutte encore plus grande, dont l'évolution est illustrée par les Figure IV. 19 (la rétraction de la bicouche) et la Figure IV. 20 (croissance des étages supérieurs), nous observons :

1. L'étalement de la tricouche suivi par la rétraction de la bicouche (étape 1). Les patches ne deviennent bien visibles au microscope qu'à  $t=14\,848\text{ s}$ , soit après 4 h. La taille caractéristique de ces patches diminue encore. Elle est maintenant typiquement de  $3\mu\text{m}$ .
2. Au bout de  $81\,995\text{ s}$ , soit 23 h, des étages supérieurs apparaissent (étape 2) et la bicouche devient plus lisse. Les patches qui se déstructurent (étape 4) redeviennent petits comparés à la résolution optique du microscope.

Notons enfin que les instabilités du bord de la monocouche sont de plus en plus importantes. Leur origine semble se situer dans l'étalement initial de la tricouche et non dans le décrochage de la bicouche.

La tache observée en haut à gauche de la tricouche dans cette série d'image n'est pas à prendre en compte pour cette étude. Elle est due à la présence d'une poussière dans le microscope.

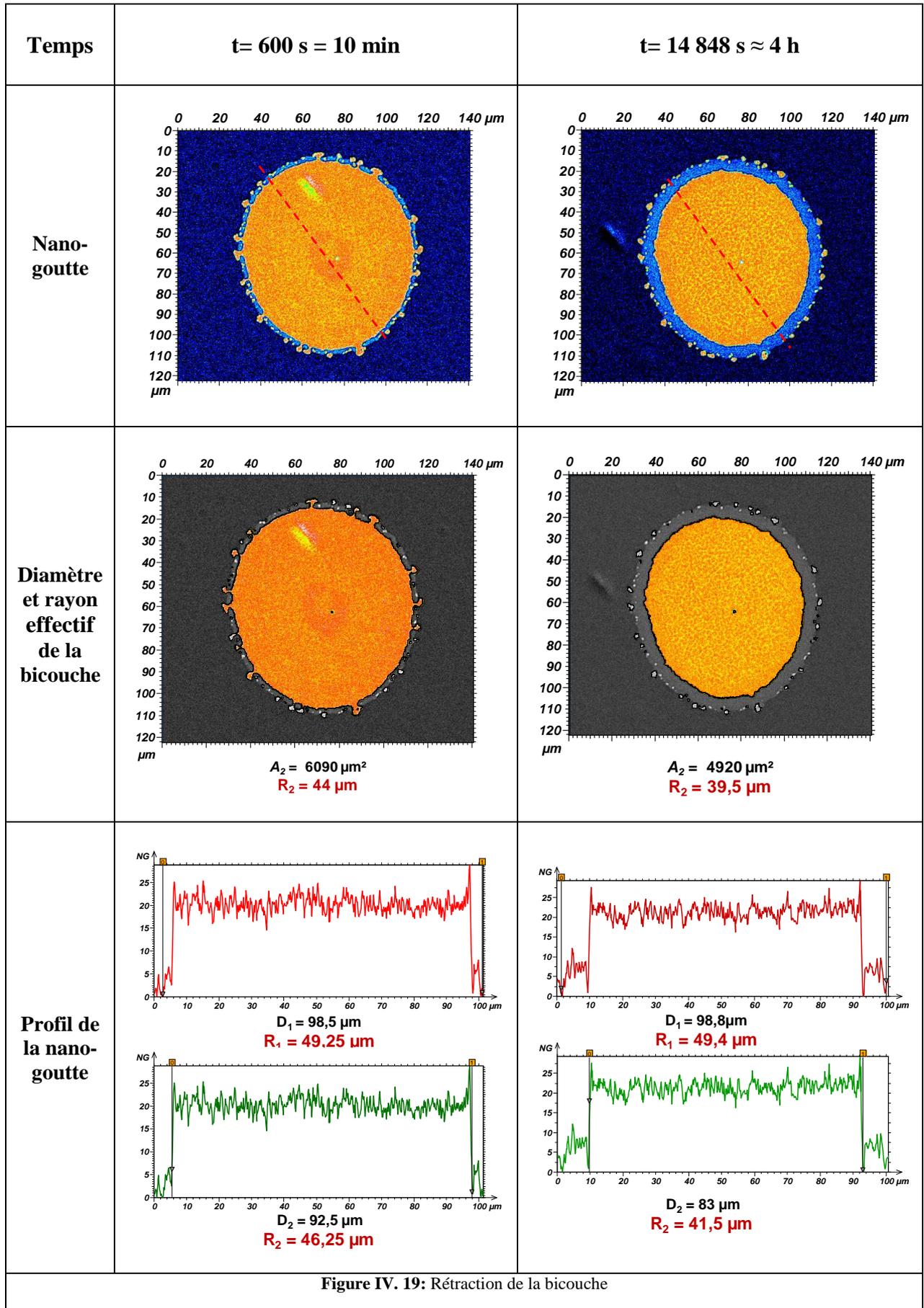


Figure IV. 19: Rétraction de la bicouche

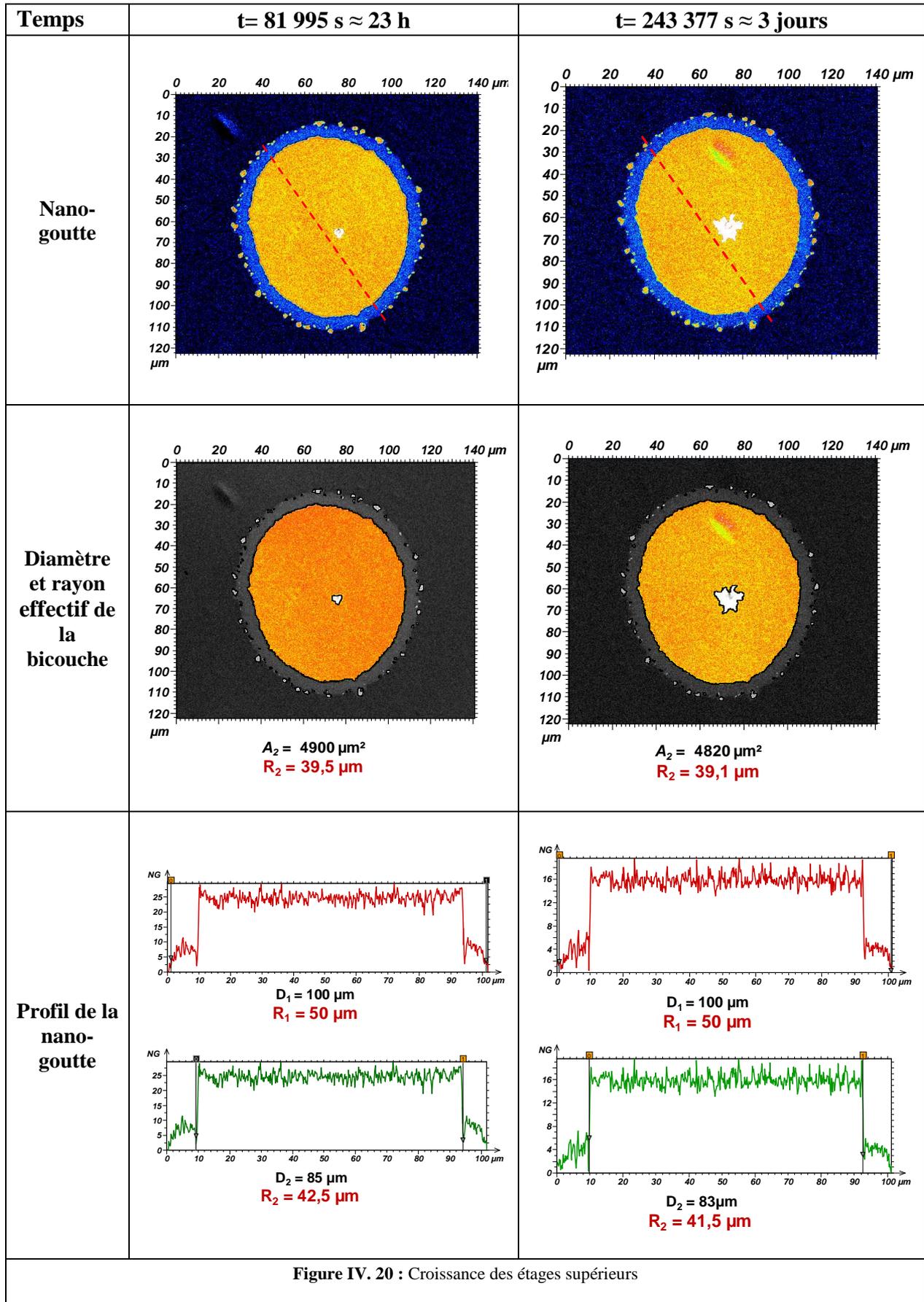
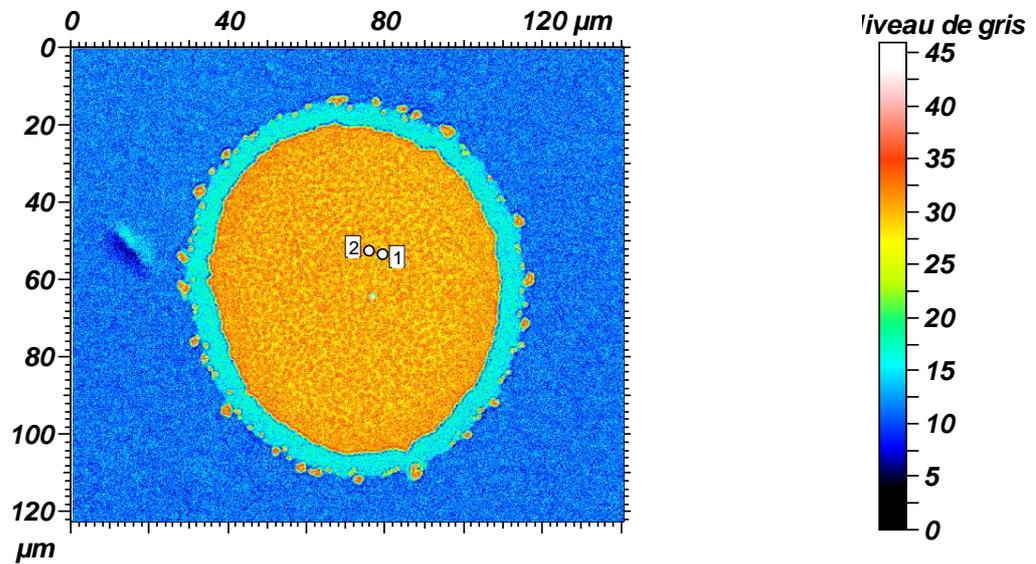


Figure IV. 20 : Croissance des étages supérieurs

- *Taille caractéristique d d'un patch*



Curseur 1  
X = 79  $\mu\text{m}$   
Y = 53.1  $\mu\text{m}$   
Z = 32.3 Niveau de gris

Curseur 2  
X = 75.9  $\mu\text{m}$   
Y = 52.3  $\mu\text{m}$   
Z = 25.3 Niveau de gris

**Distance horizontale**

**3.25  $\mu\text{m}$**

En résumé, quand la goutte devient plus grande :

1. Les patches deviennent plus petits
2. Ils apparaissent plus tardivement
3. Des irrégularités apparaissent pendant l'étalement sur les bords de la tricouche. Elles deviennent ensuite des points d'ancrage sur la bicouche.

### III.1.4. Etude d'une goutte de diamètre 116 $\mu\text{m}$ (ou de rayon 58 $\mu\text{m}$ )

Nous présentons sur la Figure IV. 21 le décrochage de la bicouche d'une goutte de taille plus importante que précédemment et sur la Figure IV. 22, la croissance des étages supérieurs sur cette goutte.

Nous observons que les patches apparaissent à partir de  $t = 2$  h. La taille des patches devient comparable à la résolution latérale du microscope soit 0,5  $\mu\text{m}$ . Avec cette taille de goutte plus grande, nous constatons une augmentation des irrégularités sur les bords de gouttes. Ces irrégularités deviennent clairement des points d'ancrage de la bicouche sur le bord de la monocouche, au point de fixer des morceaux de la bicouche lors de son décrochage. Pourtant, ces irrégularités ne sont pas dues au décrochage de la bicouche, car elles sont apparues préalablement, lors de l'étalement de la tricouche.

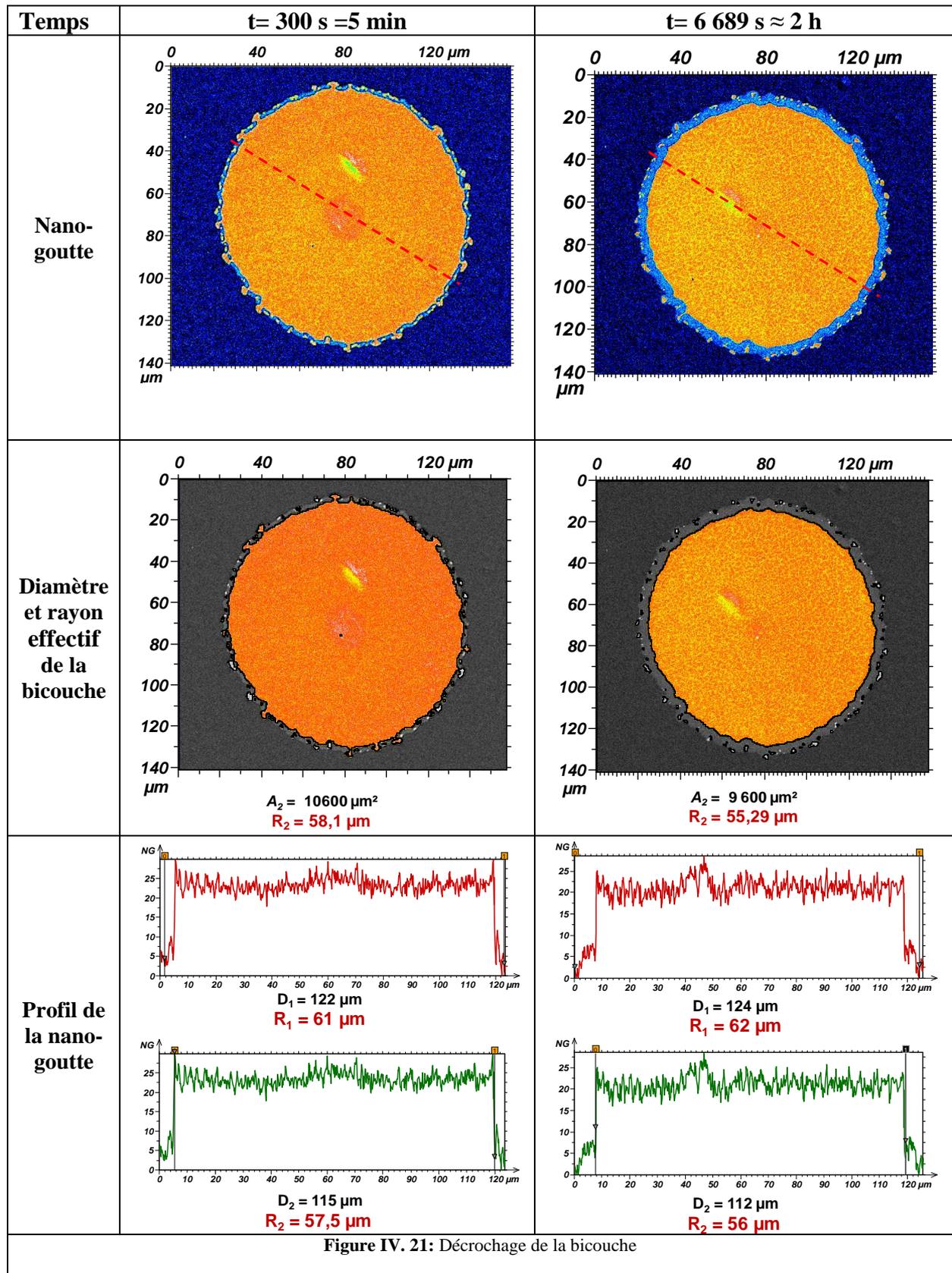


Figure IV. 21: Décrochage de la bicouche

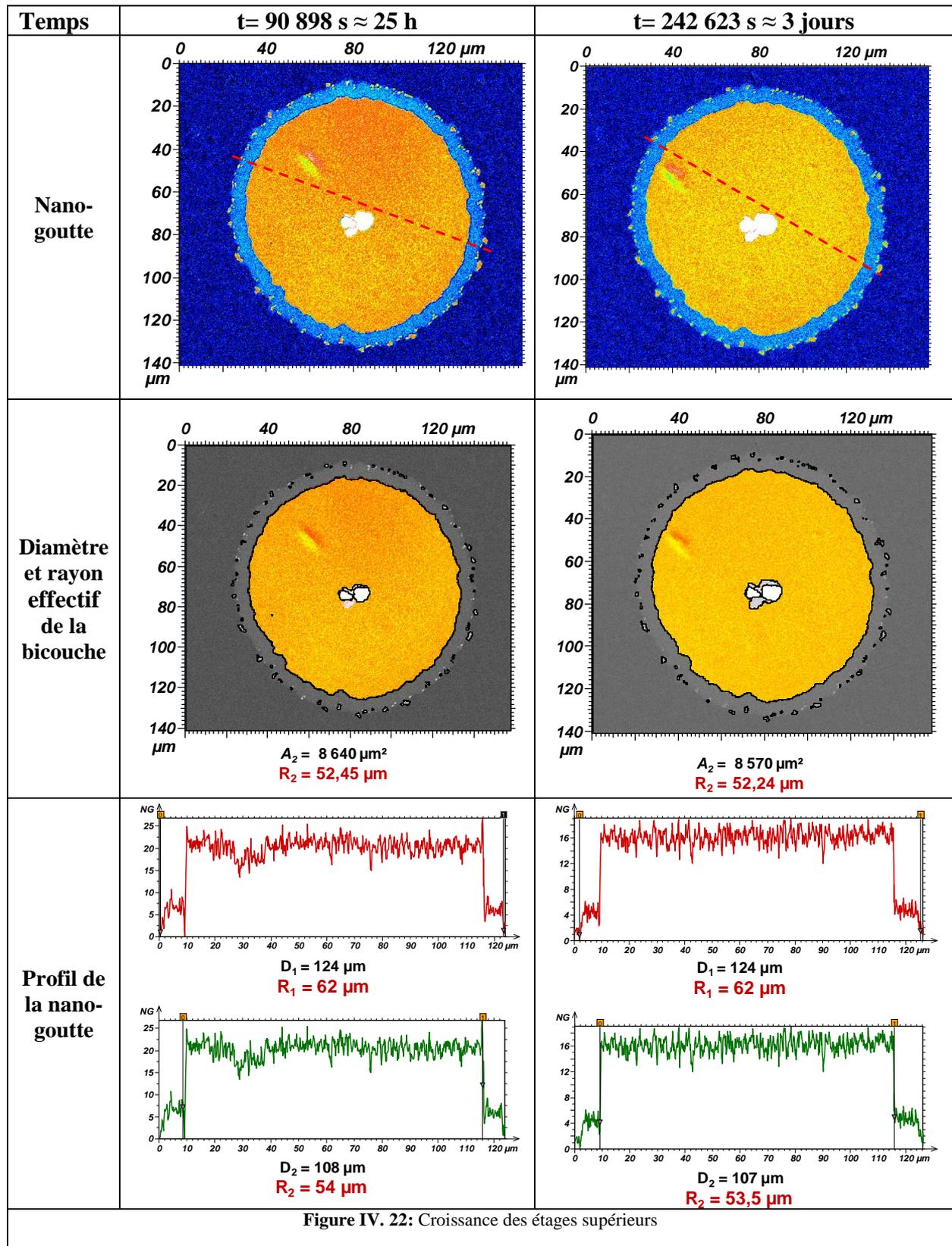
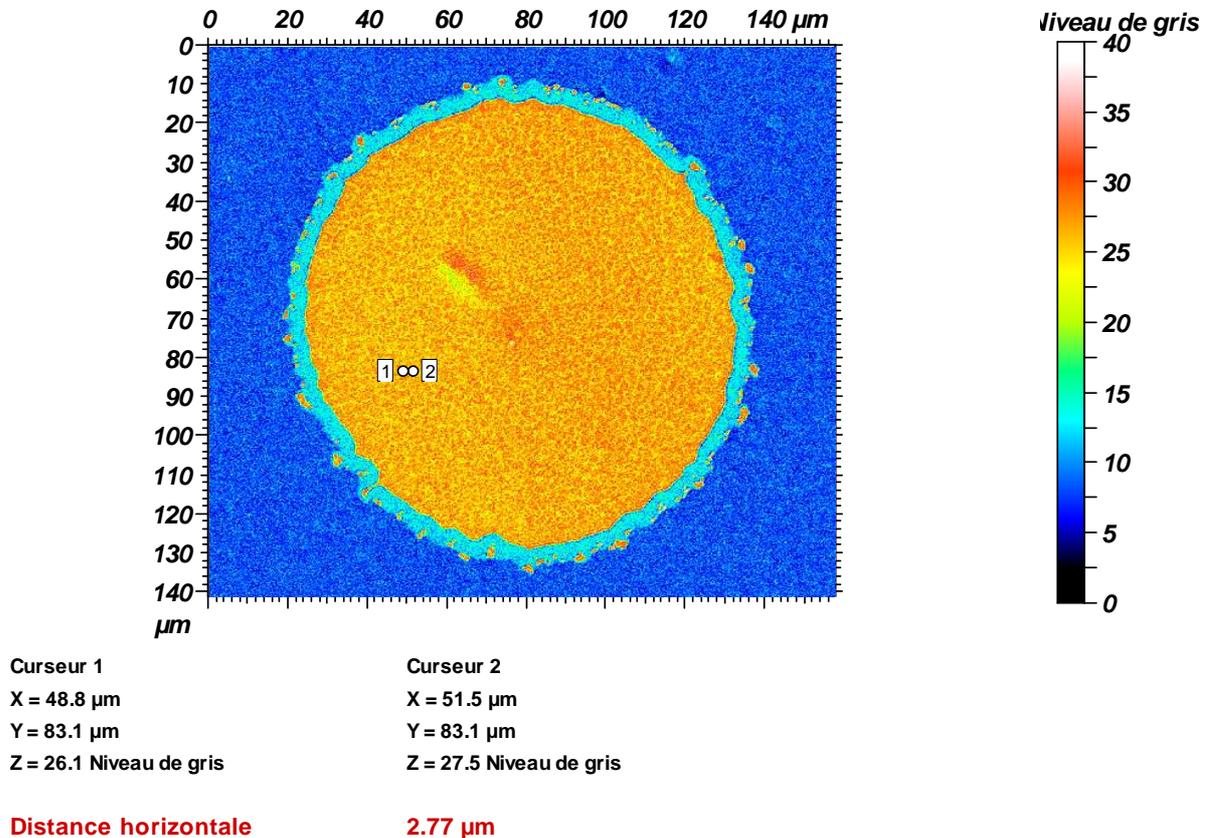


Figure IV. 22: Croissance des étages supérieurs

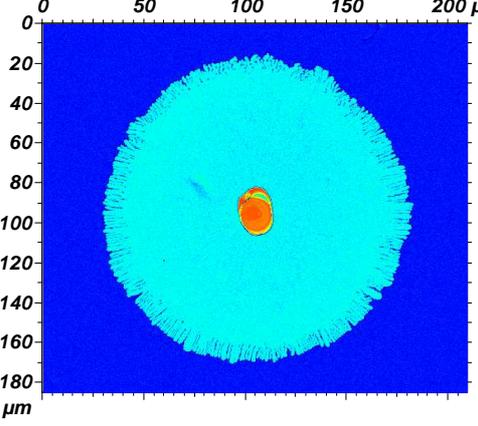
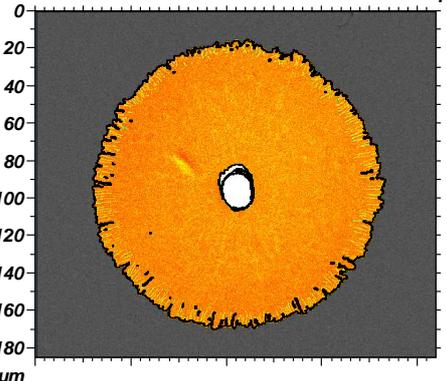
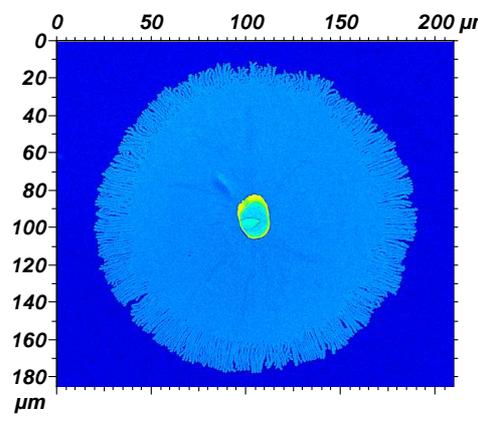
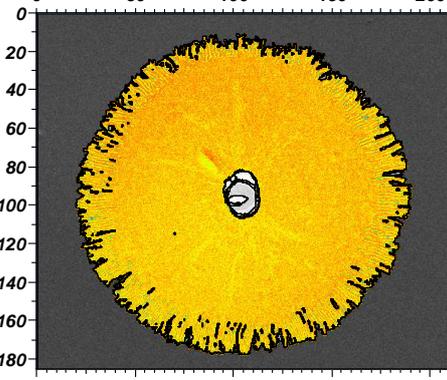
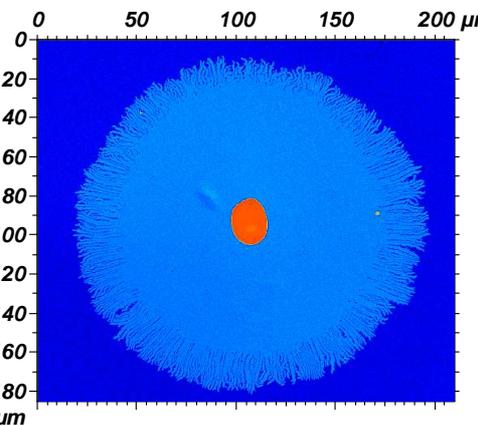
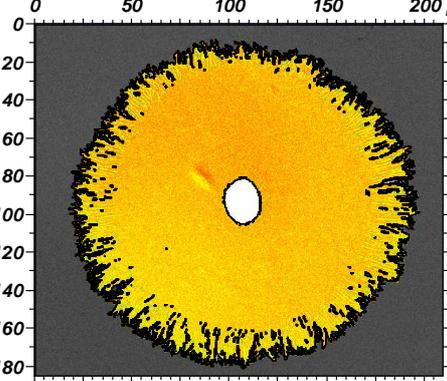
- *Taille caractéristique d des patches*

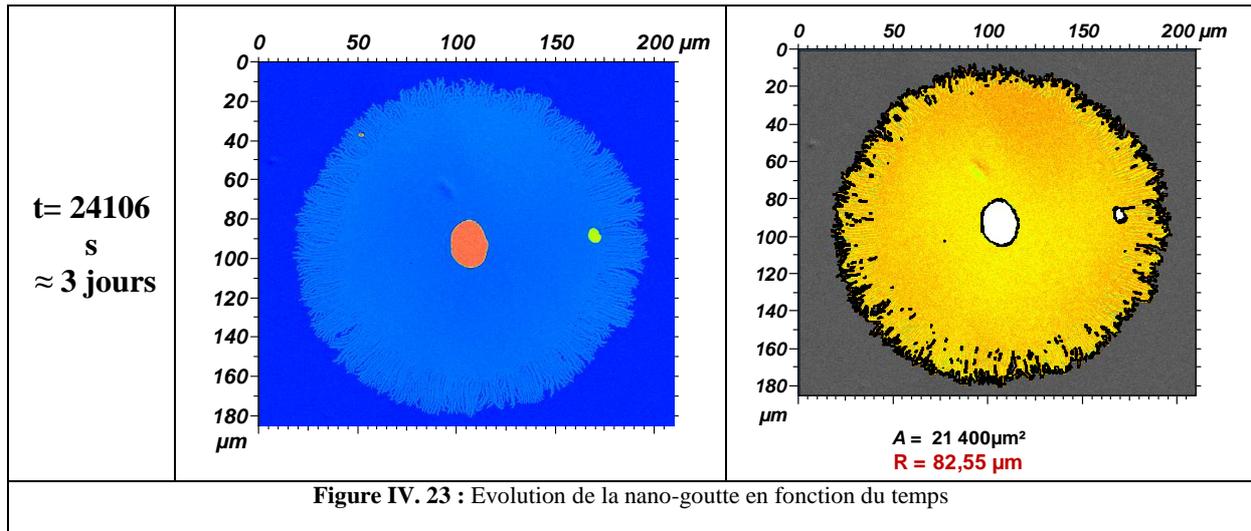


### III.1.5. Etude d'une goutte de diamètre 150 μm (ou de rayon 75 μm) – Patches

Cette goutte (cf. Figure IV. 23) présente trois particularités par rapport aux précédentes :

1. Dans cette série, on ne voit jamais les étages supérieurs disparaître. En effet, un domaine constitué de tels étages apparaît loin du centre et commence à croître alors que les strates centrales n'ont pas encore fini de se vider. La goutte ne se réduit donc jamais à une tricouche. Du coup, il n'y a plus aucune raison qu'une bicouche décroche. Cela fait une différence énorme avec les cas précédents.
2. Les patches n'apparaissent plus ou bien ne sont plus visibles parce que trop petits.
3. Les irrégularités du bord prennent une ampleur spectaculaire.

Temps	Nano-goutte	Aire et diamètre effectif
<p><math>t = 0\text{s}</math></p>		 <p> <math>A = 17\,400\mu\text{m}^2</math>  <math>R = 74,44\ \mu\text{m}</math> </p>
<p><math>t = 4\,332\ \text{s}</math> <math>\approx 1\ \text{h}</math></p>		 <p> <math>A = 20\,500\mu\text{m}^2</math>  <math>R = 80,88\ \mu\text{m}</math> </p>
<p><math>t = 84\,124\ \text{s}</math> <math>\approx 23\ \text{h}</math></p>		 <p> <math>A = 21\,100\mu\text{m}^2</math>  <math>R = 81,97\ \mu\text{m}</math> </p>



### III.1.5.1. Etude d'une goutte de $150\mu\text{m}$ ( $R=75\mu\text{m}$ ) - Bords

Afin de mieux comprendre les instabilités de bords, que nous appellerons dès maintenant des cheveux de Pelé pour des raisons que nous apparaitront plus claires par la suite, nous avons réalisé une étude par AFM. La Figure IV. 24 représente la topographie de l'extrémité de la tricouche avec la présence de ces structures filamenteuses qui restent remarquablement indépendantes les unes des autres (qui ne fusionnent pas).

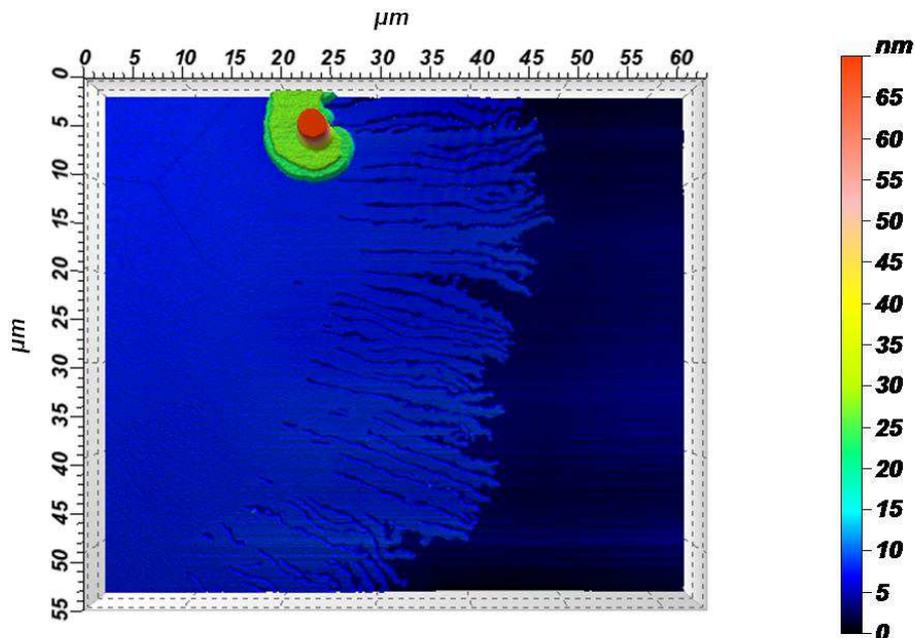
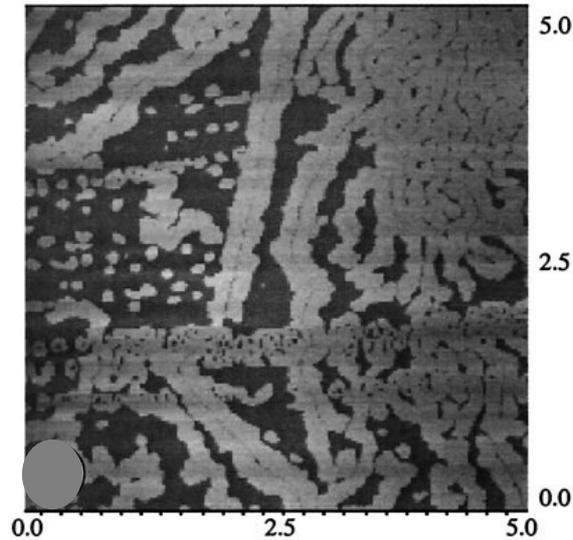


Figure IV. 24 : Image topographique AFM du bord de la nano-goutte

Des structures similaires [45] ont été observées sur des images AFM d'une monocouche de SPM (N-Palmitoyl-D-sphingomyelin) déposée sur le mica à une pression de 10 mN/m. Les auteurs ont interprété ces structures comme étant un mélange de deux phases de liquide expansé (phase  $L_d$ ) et de liquide condensé (phase  $L_o$ ). Dans notre cas, il s'agit très clairement de domaines bicouches en surépaisseur sur un fond de monocouche.



**Figure IV. 25** : Monocouche de SPM déposée sur mica à une pression de 10 mN/m [45]. Taille de l'image ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ), échelle en z, 5nm. [45].

Afin d'approfondir la structure des cheveux de Pelé, nous avons zoomé (Figure IV. 26) sur l'extrémité de la tricouche. Ces expériences AFM sont difficiles et nous devons nous contenter d'images de piètre qualité, sur lesquelles on distingue cependant très bien la monocouche et la bicouche en surépaisseur.

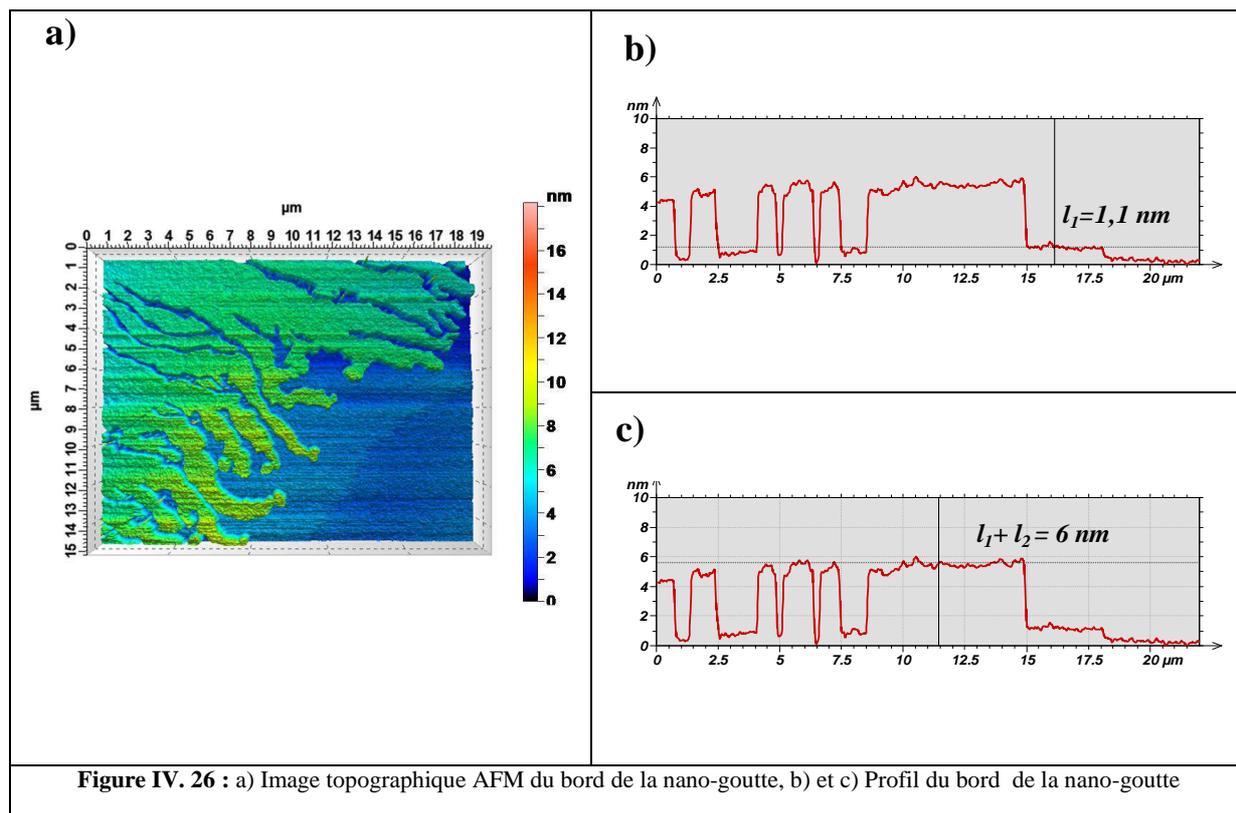


Figure IV. 26 : a) Image topographique AFM du bord de la nano-goutte, b) et c) Profil du bord de la nano-goutte

A partir du profil (Figure IV. 26c), nous mesurons l'épaisseur de la tricouche ( $l_3$ ) qui vaut 5,63nm. Cette tricouche est formée d'une monocouche d'épaisseur  $l_1 = 1,1 \text{ nm}$  et d'une bicouche d'épaisseur  $l_2 = 4,9 \text{ nm}$ . Selon ces estimations, on aurait donc  $l_2 \neq 2 l_1$  (Figure IV. 26b). Plus précisément, on trouve  $\frac{l_1}{l_2} = 0,44$ , ce qui correspond à un angle de tilt des molécules de 63 degrés dans la première couche.

La largeur typique des cheveux est située entre le micron et la demi-micron et leur largeur minimum est de 0,3 μm. De façon très claire, les cheveux croissent par leur extrémité et ne fusionnent que très rarement. Ils restent séparés les uns des autres en respectant un écart assez homogène entre eux d'environ 0,1 μm sur l'ensemble de l'extrémité de la bicouche.

Nous observons aussi la présence de petits plots dispersés entre les cheveux (*cf.* Figure IV. 27). Ces plots ont la même épaisseur que la bicouche. Ils sont étonnamment monodisperses et leur diamètre à mi-hauteur est de 100nm. En imaginant que ce diamètre « naturel » correspond à deux fois la portée latérale  $\xi$  de la déformation d'une bicouche induite par la ligne de dislocation qui la borde, on déduit que cette portée est typiquement de 50nm, soit à peu près 10 fois l'épaisseur d'une bicouche. Ce facteur est le même qu'avec les copolymères du chapitre précédent. Parmi les 4 plots de la Figure IV. 27, l'un a un diamètre plus petit. Ce

plot est aussi moins haut. On retrouve donc le comportement observé avec les copolymères di-blocs (régime de recouvrement des dislocations).

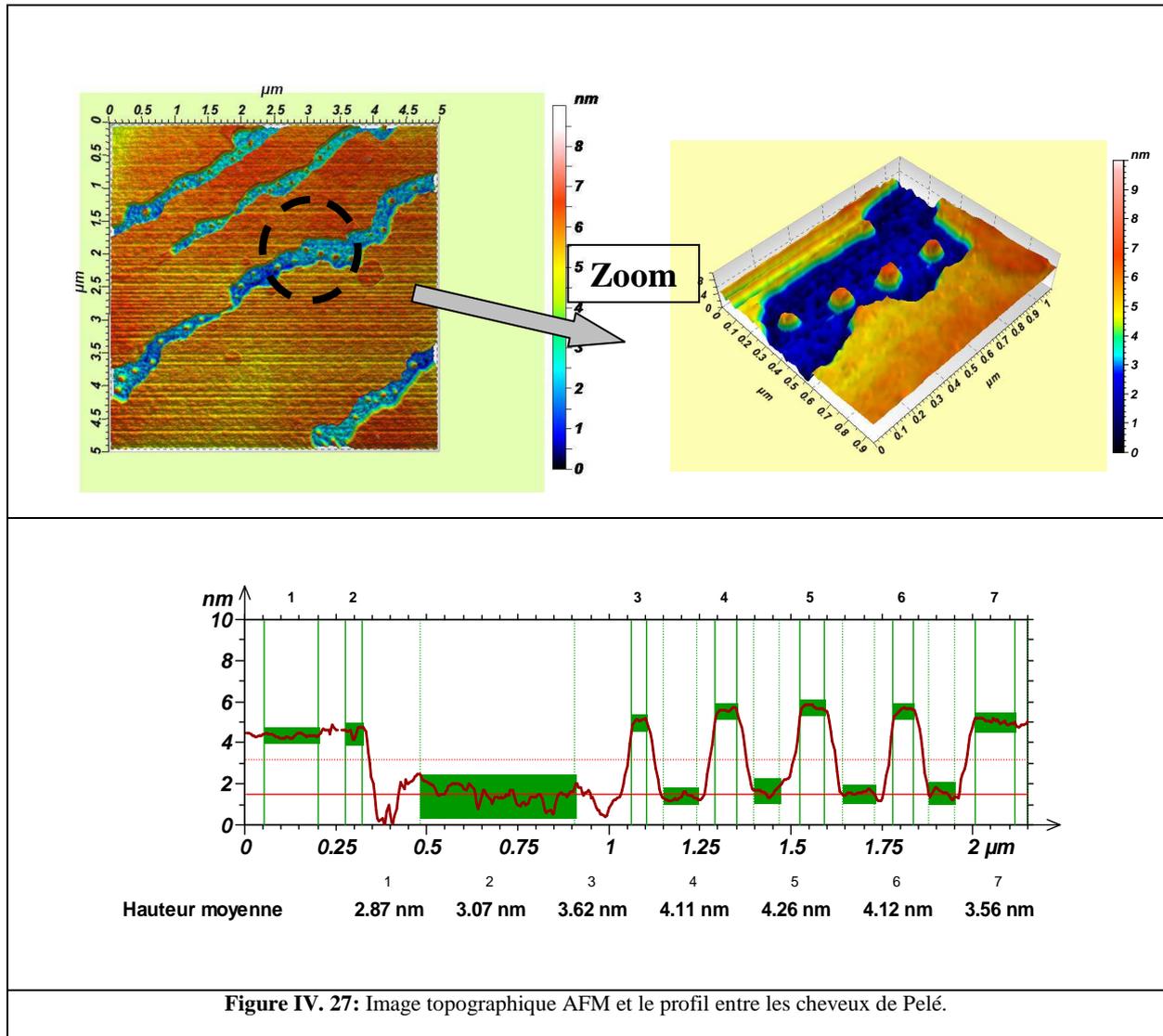


Figure IV. 27: Image topographique AFM et le profil entre les cheveux de Pelé.

### III.1.6. Taille des patches en fonction du rayon de la bicouche

La Figure IV. 28 rappelle la taille caractéristique ( $d$ ) des patches estimée précédemment en fonction de rayon  $R_2$  de la bicouche. Pour des raisons évidentes, nous avons représenté la même taille  $d$  en fonction de  $1/R_2$  sur la Figure IV. 29.

Nous remarquons une diminution de la taille  $d$  des patches quand la taille  $R$  des gouttes augmente. Cette diminution est expliquée par l'effet de la tension de ligne au bord de la goutte. Remarquons que la variation  $d(1/R)$  est à nouveau linéaire. L'intersection de cette droite avec l'axe  $1/R$  donne  $1/R_2 = 0,013 \mu\text{m}^{-1}$ , ou  $R_2 = 77 \mu\text{m}$ . Cela correspond à la suppression minimum nécessaire à déclencher la transition et donc probablement à un point proche de la binodale. A l'autre extrémité, la droite doit s'interrompre quand  $d = R_2$ , la bicouche n'étant alors plus formée que d'un seul domaine. En prolongeant la courbe de la Figure IV. 28, on évalue ce rayon particulier à  $10 \mu\text{m}$ . Rappelons que l'hypothèse qui nous semble la plus vraisemblable est que nous assistons à une transition de phase entre un état liquide et un état plus solide, cette transition étant déclenchée par le saut de pression qui accompagne le brusque retrait de la bicouche. La pression qui s'installe après ce saut satisfait la loi de Laplace. Elle est donc dépendante du rayon de la goutte.

Nous suivons donc la nucléation/croissance de la nouvelle phase à une pression fixe déterminée par ce rayon. Il semble tout à fait naturel que la taille des germes de la phase solide soit conditionnée par ce rayon.

Notons aussi que ces domaines (les patches) ont tendance à se dissoudre lorsque les étages supérieurs se forment. Or l'apparition des étages supérieurs est de nature à relaxer la pression dans la bicouche. Rappelons à ce propos que la pression dans la bicouche est la somme de la pression de Laplace et de l'opposé du paramètre d'étalement ( $-S$ ).

Le démouillage de la bicouche, puis de la goutte tout entière avec la formation des étages supérieurs, pose à nouveau la question de l'instabilité des films smectiques dans une situation où on attendrait  $S = 0$ . Ce  $S$  ne concernant que les forces à courte portée, l'explication la plus directe est d'invoquer les forces à longue portée entre les interfaces solide/liquide et liquide/air.

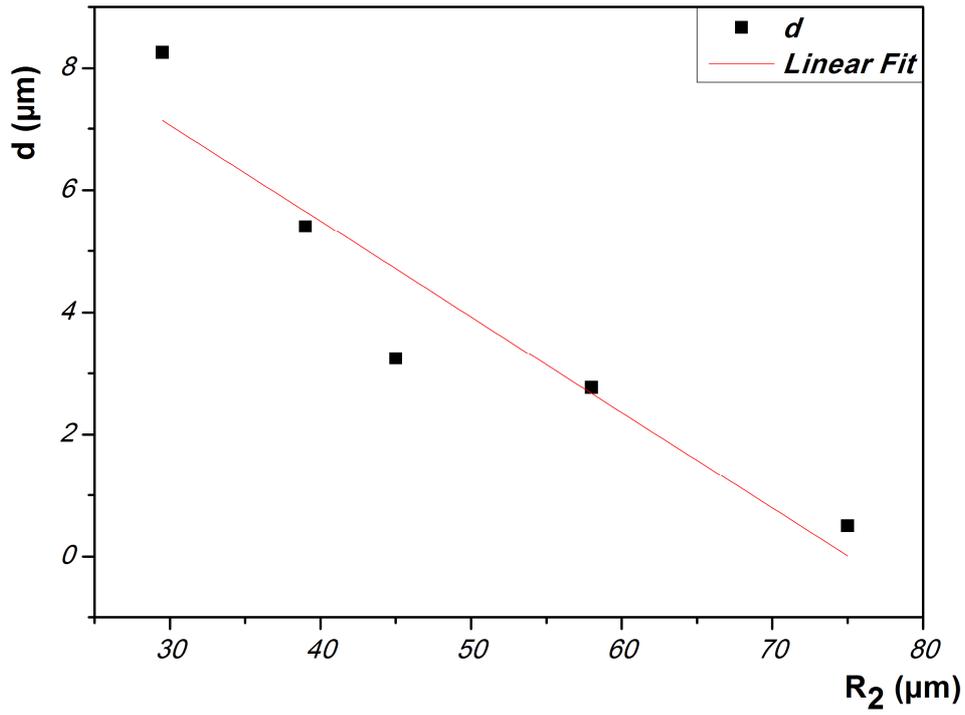


Figure IV. 28 : Taille caractéristique  $d$  des patches en fonction du rayon de la bicouche  $R_2$ .

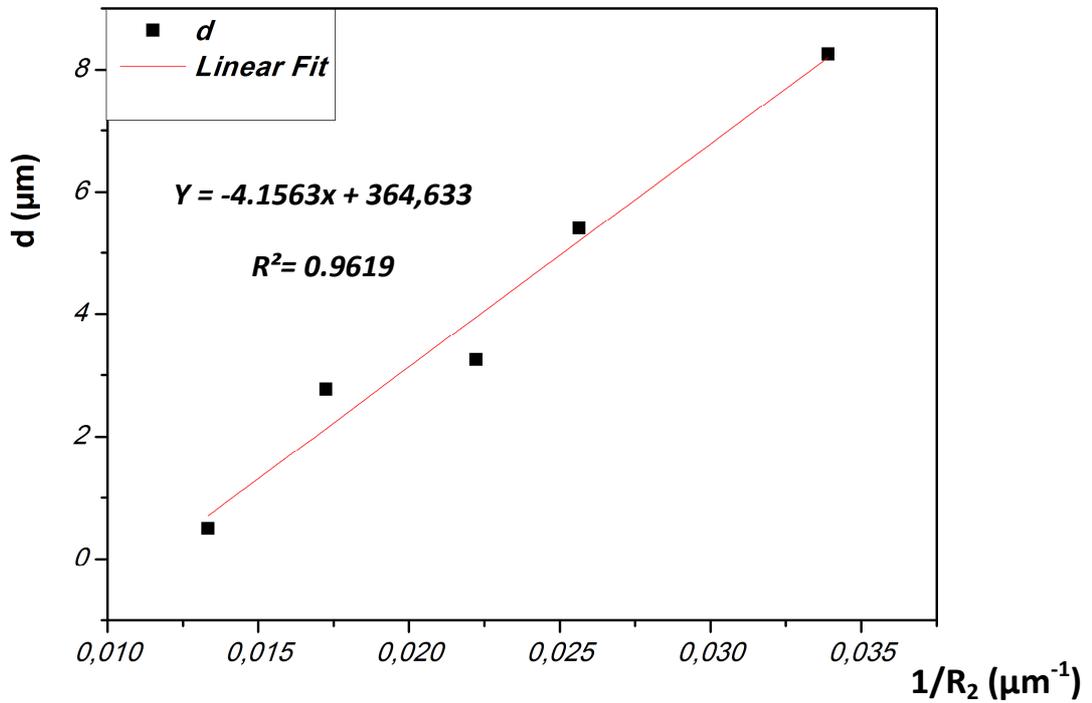


Figure IV. 29: Taille caractéristique  $d$  des patches en fonction  $1/R_2$

Cette étude sur des films supportés d'étendue finie est très similaire à celle qu'on aurait pu mener à la surface de l'eau dans une cuve de Langmuir en réglant la pression par la force d'appui d'une barrière en téflon contre le bord de la couche. Après la variation de l'épaisseur lamellaire du copolymère, la corrélation très forte entre la taille des rafts et le diamètre de la bicouche, c'est-à-dire le déplacement de la transition par le diamètre des gouttes est donc une seconde manifestation spectaculaire de l'influence de la pression de Laplace sur l'équilibre thermodynamique de la bicouche. Ainsi, la possibilité d'exploiter cette pression de Laplace pour sonder l'équation d'état d'un système moléculaire est à nouveau illustrée par cette expérience.

### **III.1.7. Etude d'une nano-goutte par AFM.**

L'évolution d'une nano-goutte de diamètre 54  $\mu\text{m}$  à une température d'environ 25°C et à humidité ambiante (21-23%), suivie par la technique SEEC jusqu'au décrochage de la bicouche est représentée sur la Figure IV. 30.

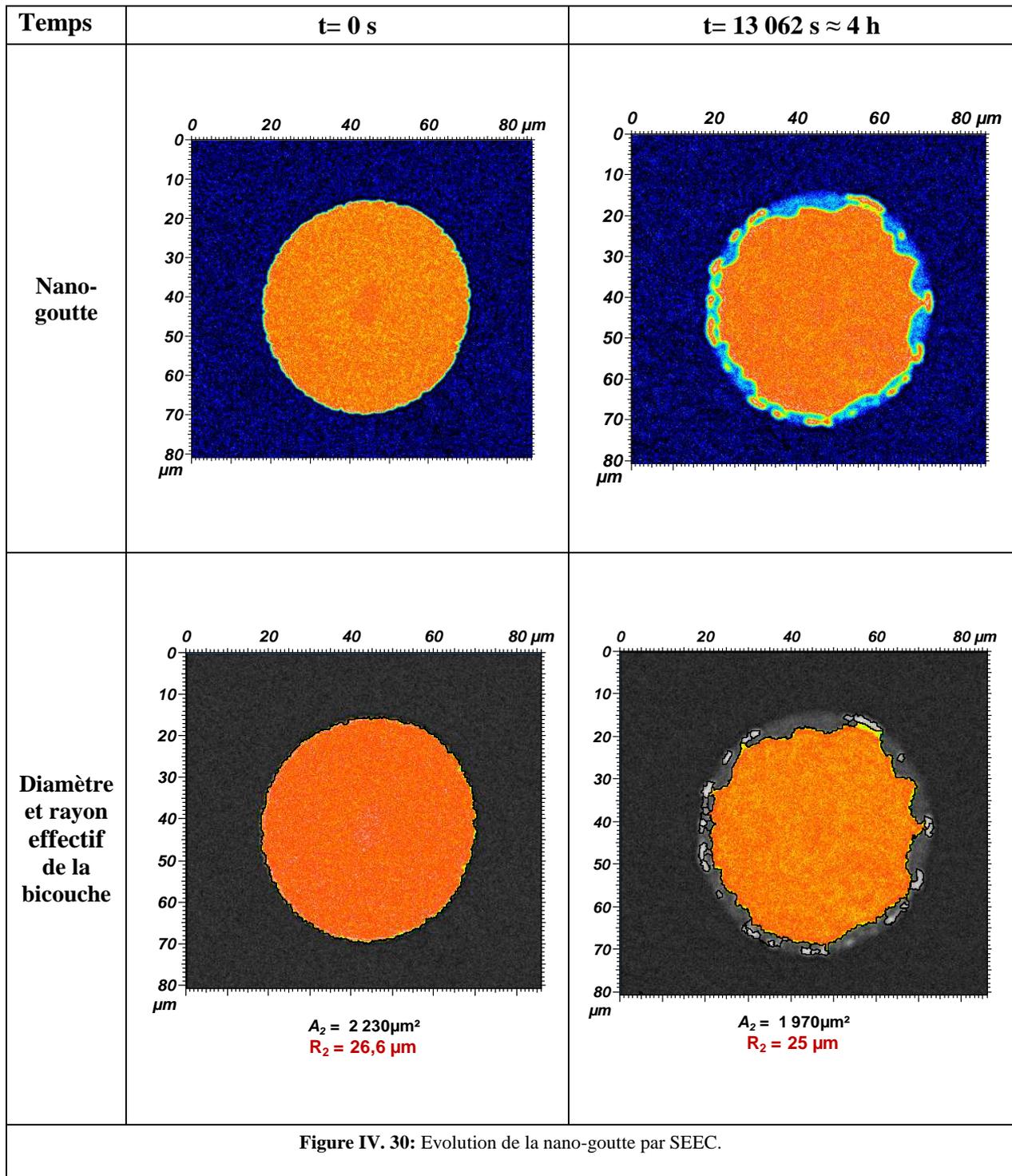
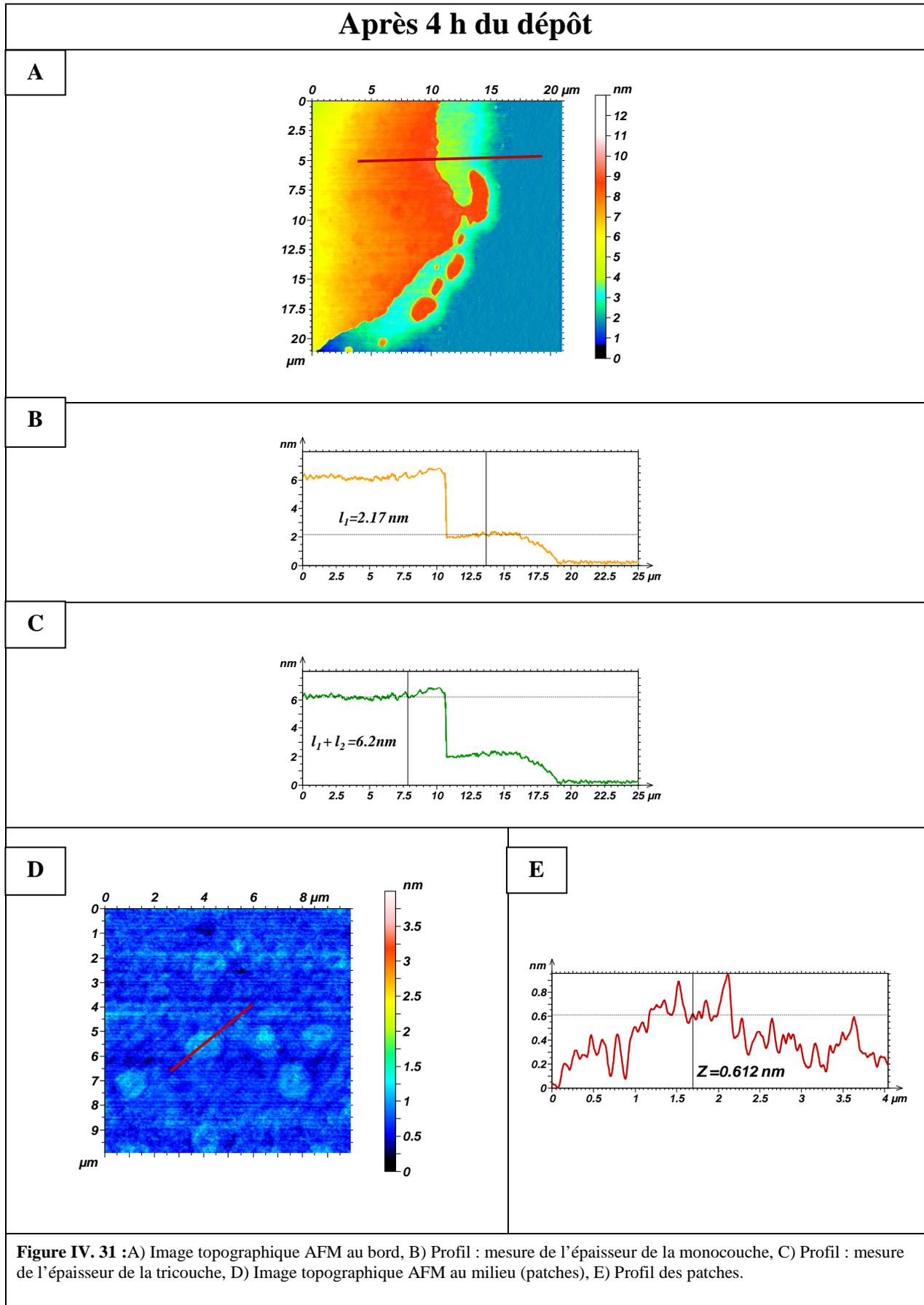


Figure IV. 30: Evolution de la nano-goutte par SEEC.

L'évolution des patches et des épaisseurs de la monocouche et de la bicouche dans les mêmes conditions expérimentales que précédemment est suivie par AFM. Les Figure IV. 31, Figure IV. 33, Figure IV. 34 et Figure IV.35 montrent des images AFM de la goutte obtenues respectivement 4h, 2 jours, 3 jours et 6 jours après dépôt. Nous signalons que les études par AFM sont très difficiles car, d'une part, la pointe détériore l'échantillon [46] et, d'autre part, le transport de l'échantillon d'un microscope à l'autre est délicat.

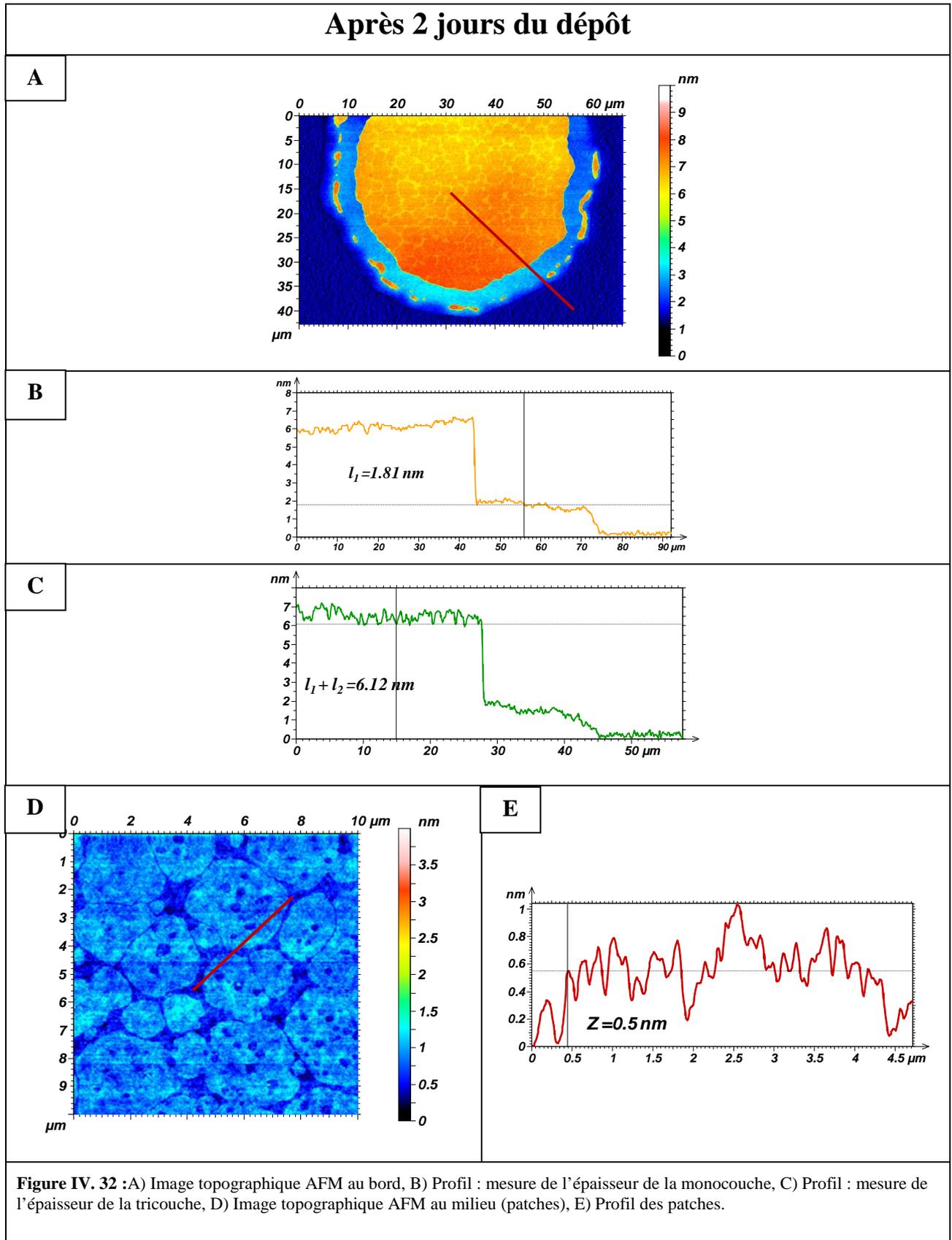


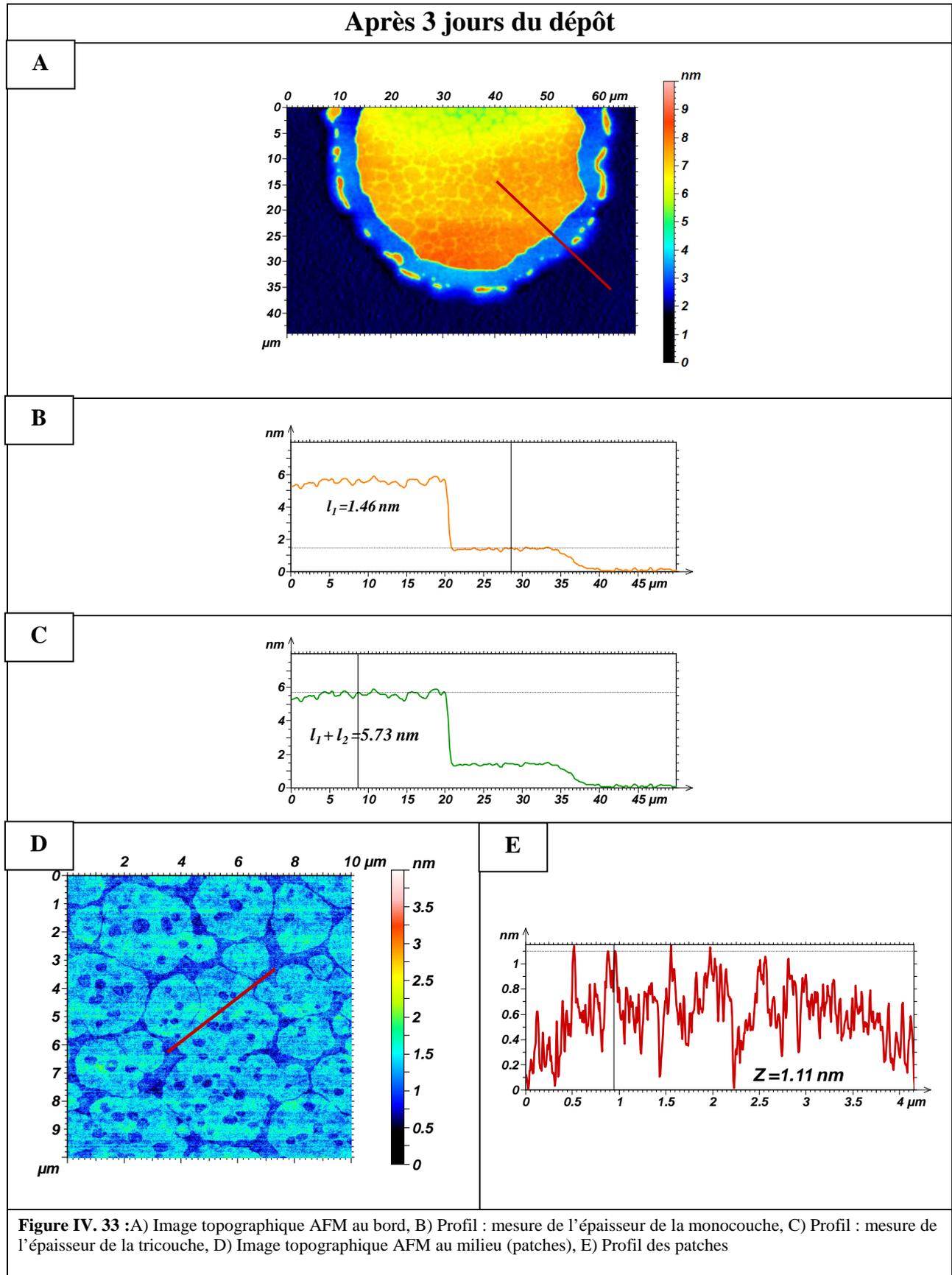
La Figure IV. 31, prise après 13 062 s, soit 4h, montre la nature granuleuse des patches. Le profil de bord (Figure IV. 31C) montre que l'épaisseur  $l_1 + l_2$  de la tricouche est de l'ordre de 6,2 nm, tandis que la monocouche seule présente une épaisseur  $l_1$  de 2,2 nm. On en conclut que la bicouche contribue par 4 nm à l'épaisseur totale. La valeur trouvée précédemment (Figure IV. 26c) était de 4,5 nm. Ce défaut de reproductibilité peut être dû à la difficulté rencontrée pour l'étude de ce système par AFM. Malgré ce problème de précision, nous pouvons constater que dans les mêmes conditions expérimentales, nous obtenons des gouttes d'Egg PC formées d'une tricouche (bicouche et monocouche). On observe que le bord de la monocouche est très doux, avec une largeur typique de  $5\mu\text{m}$ , ce qui est assez surprenant.

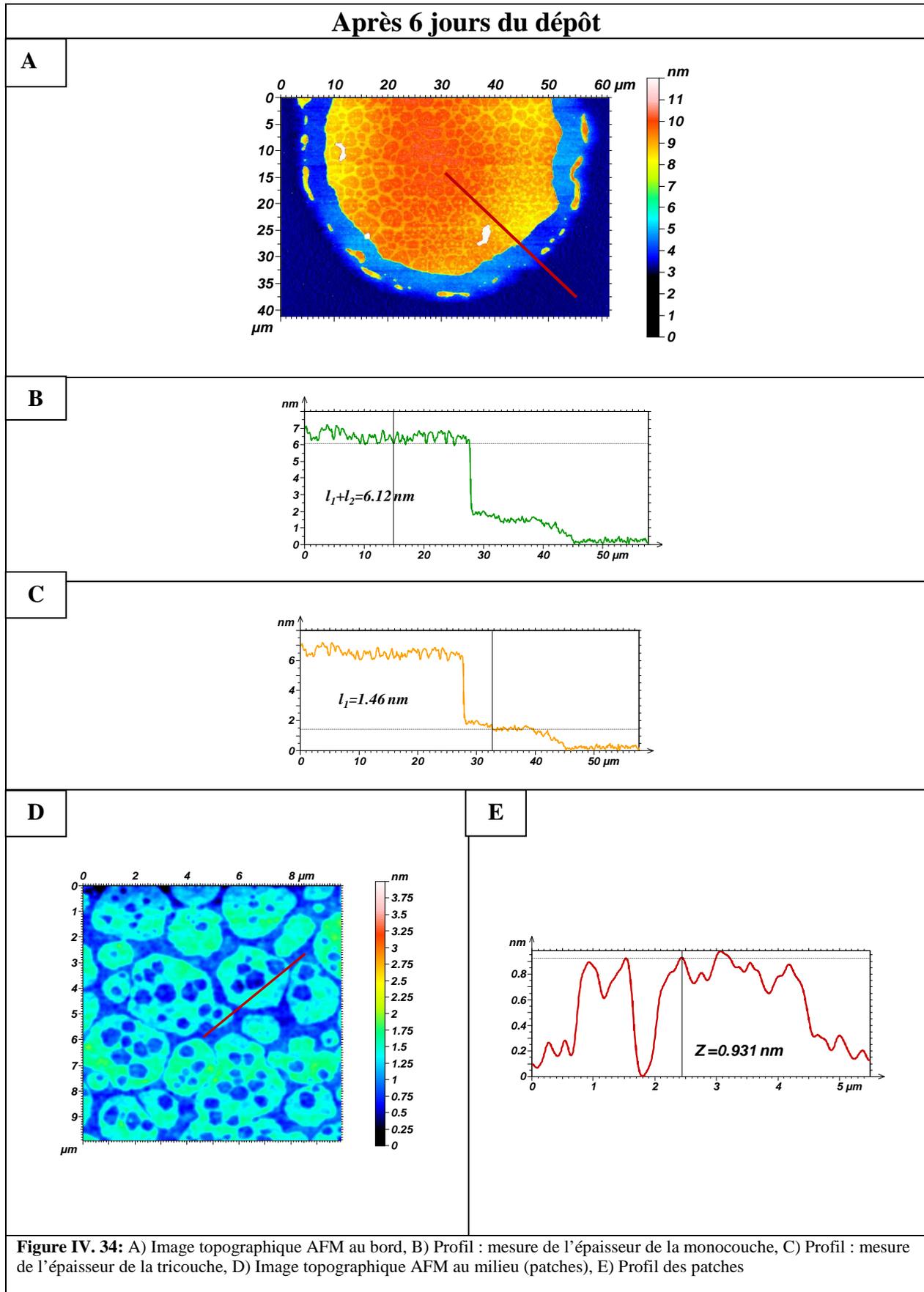
Après une réduction sensible de  $l_1$  au cours de la première journée, les mesures d'épaisseur répétées ensuite au fil du temps donnent ensuite majoritairement  $l_1 = 1,5$  nm et  $l_2 = 4,65$  nm sans évolution marquée. Les patches se densifient et s'élargissent, comme nous l'avons montré précédemment par la technique SEEC. L'AFM confirme aussi une impression laissée précédemment par les images optiques : la densité d'un patch n'est pas homogène. Au cours du temps, chaque patch renforce son bord et se vide au centre.

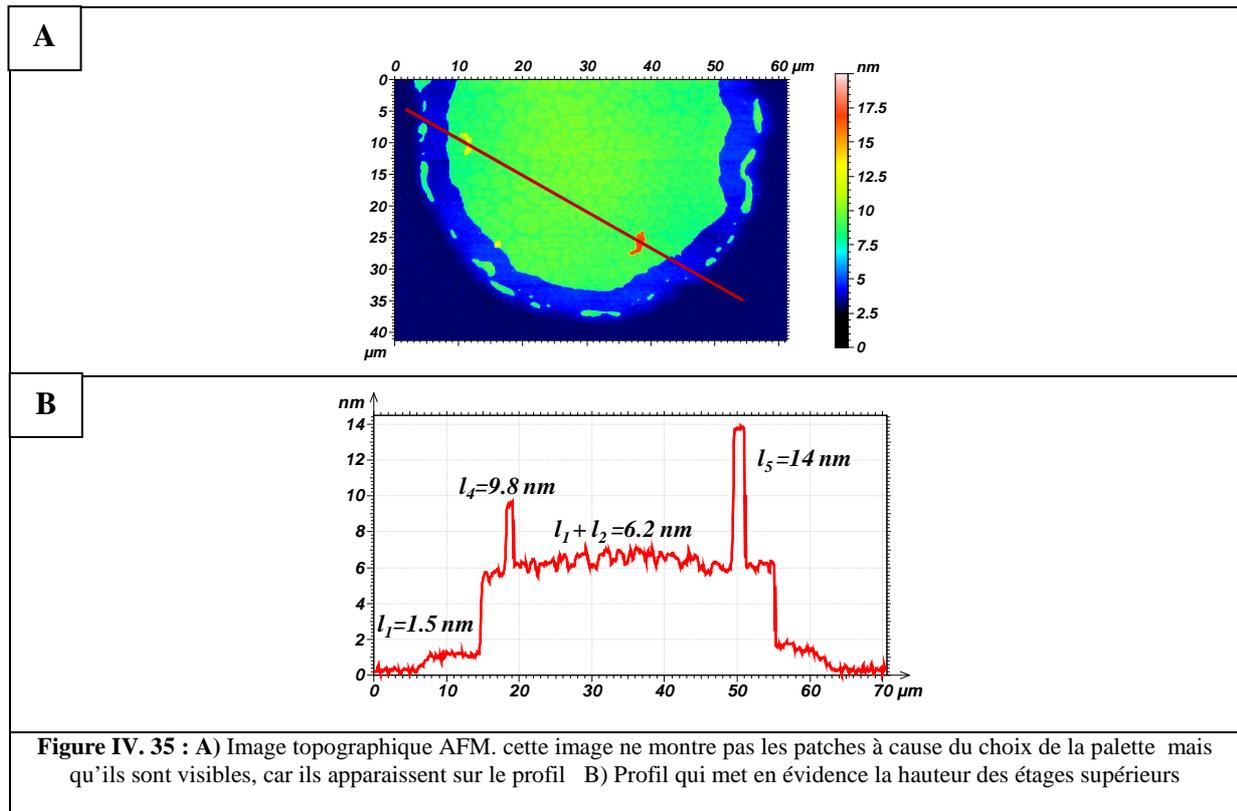
A compter de 6 jours du dépôt, des étages apparaissent au niveau supérieur. Simultanément, on observe une disparition des patches. En se dissolvant, les patches évoluent de plus en plus vers des couronnes. Pendant leur dissolution, la forme et la position de leur bord ne changent pas.

La mesure de la hauteur des étages supérieurs est effectuée à partir du profil présenté sur la Figure IV. 35B. Nous constatons sur le profil un étage ayant une hauteur de 3,4 nm, et un autre ayant une hauteur de 7,8 nm. Il s'agit donc dans ce dernier cas de 2 strates empilées composées chacune d'une bicouche. Ainsi, les étages supérieurs peuvent nucléer sous forme d'une ou de plusieurs bicouches.









Le principal intérêt des mesures AFM est de montrer que les patches correspondent bien à des reliefs et d'en estimer l'épaisseur. C'est après 6 jours de dépôt qu'ils sont les plus nets, et leur épaisseur est de  $0,6 \pm 0,1$  nm.

Notons aussi qu'après un temps suffisant  $l_1 \cong \frac{1}{3}L_2$ . En postulant que les deux feuillet de la bicouche ont même épaisseur, on en déduit  $l_1 \cong \frac{2}{3}l_2$ . En supposant les molécules de la première couche en contact avec le substrat inclinées d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale, on  $\cos \theta = 2/3$ , et on trouve donc  $\theta = 48$  degrés.

Par AFM, nous avons pu aussi confirmer les observations effectuées dans les mêmes conditions expérimentales par la technique SEEC :

- *Chaque goutte est composée d'une tricouche (monocouche et bicouche).*
- *Les patches se densifient et s'élargissent.*
- *Ils correspondent à une surépaisseur de  $0,6 \pm 0,1$  nm.*
- *La forme et la position du bord de ces patches ne varient pas.*
- *Avec le temps, chaque patch renforce son bord et se vide au centre. Il se sclérose*
- *Les étages supérieurs sont formés d'une ou de deux bicouches.*
- *Les molécules de la première couche font un angle important avec la normale (entre 45 et 65 degrés)*

Notons toutefois que les dimensions latérales des patches observés par AFM ne sont pas conformes à la loi de variation  $d$  ( $1/R_2$ ) obtenue en optique. Compte tenu de la sensibilité de ces structures aux conditions de température et d'humidité, compte tenu du fait que les deux expériences sont conduites dans des pièces différentes, cette anomalie ne nous inquiète pas outre mesure.

*En atmosphère « sèche », les gouttes d'Egg PC s'étalent sous forme de tricouche, puis une bicouche se rétracte, laissant une monocouche ancrée sur le substrat. La rétraction de la bicouche induit une transition liquide-solide qui se manifeste par l'apparition de patches, puis elle provoque l'apparition d'étages supérieurs, tandis que les patches se dissolvent totalement ou en partie. Pendant tout ce processus la monocouche périphérique est gelée.*

### III.2. Egg PC à température ambiante (25°C) et HR 70% (Dépôt à sec)

Des nano-gouttes d'Egg PC ont été déposées à une température et une humidité relative ambiantes (~ 25°C et RH ~ 23%), puis ont été portées à une humidité relative de 70%.

Une goutte caractéristique est représentée sur la Figure IV. 36 . Elle se présente comme une tricouche inhomogène, composée d'une partie centrale compacte et d'une touffe de domaines filiformes souvent organisés en chapelets de perles d'un diamètre régulier de l'ordre du micron, et pas partout connectés. L'épaisseur et la largeur de ces domaines sont régulières. La largeur est d'environ 2,5µm. (Figure IV. 36)

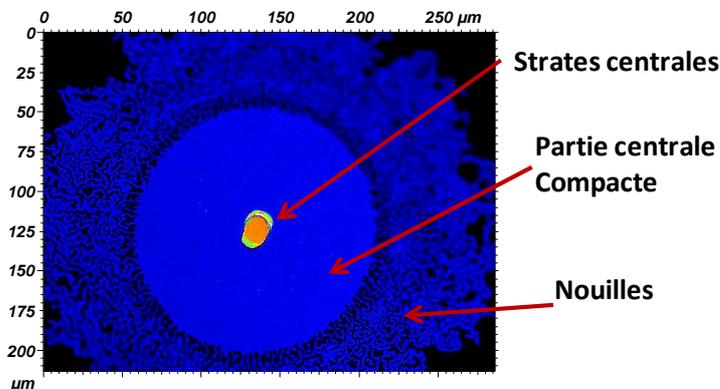


Figure IV. 36 : Image SEEC d'une nano-goutte avec des nouilles.

Nous présentons ci-dessous les évolutions observées pour deux nano-gouttes de diamètres différents

#### III.2.1. Etude d'une goutte de diamètre 73 µm (ou de rayon 36,5 µm)

L'évolution de la goutte se fait en six étapes :

**Dans une première étape** (non montrée), la goutte forme une ziggourat (pyramide circulaire) qui s'étale. Les étages supérieurs s'effondrent dans les étages inférieurs. Le premier étage est une tri-couche compacte.

**Dans une seconde étape**, une instabilité apparaît sur le bord de la tricouche et des excroissances filiformes, que nous appelons des nouilles, se forment en avant de la tricouche, sur fond de monocouche.

**Dans une troisième étape**, les nouilles se séparent de la partie centrale compacte de la tricouche, et une couronne lisse se forme entre les deux régions, d'une largeur d'environ 15  $\mu\text{m}$ .

**Dans une quatrième étape** ( $t = 4\,408$  s, soit 1h 13min 28 s), Un étage supérieur apparaît dans la partie circulaire de la tricouche. Notons que cet étage n'est pas au centre.

**Dans une cinquième étape**, les nouilles se solubilisent sur place (fondent) dans la monocouche, tandis que l'étage supérieur grossit, jusqu'à disparition totale des nouilles. La disparition des nouilles et la croissance de l'étage supérieur (seconde bicouche) se font sans modification de la bicouche intermédiaire (première bicouche).

**Dans une sixième étape**, initiée par la disparition totale des nouilles, la bicouche intermédiaire se rétracte pour alimenter probablement la monocouche et certainement la bicouche supérieure. Nous pensons qu'elle alimente la monocouche périphérique parce que l'aire qu'elle perd ne semble pas compensée par l'augmentation de l'aire de la seconde bicouche. Toutefois, nous devons rester prudents sur cette affirmation car nous avons vu dans l'étude AFM que la plus haute strate pourrait aussi être constituée de plusieurs bicouches.

Notons que nous suivons ces nano-gouttes à partir de la 2<sup>ème</sup> étape (la rétraction de la bicouche).

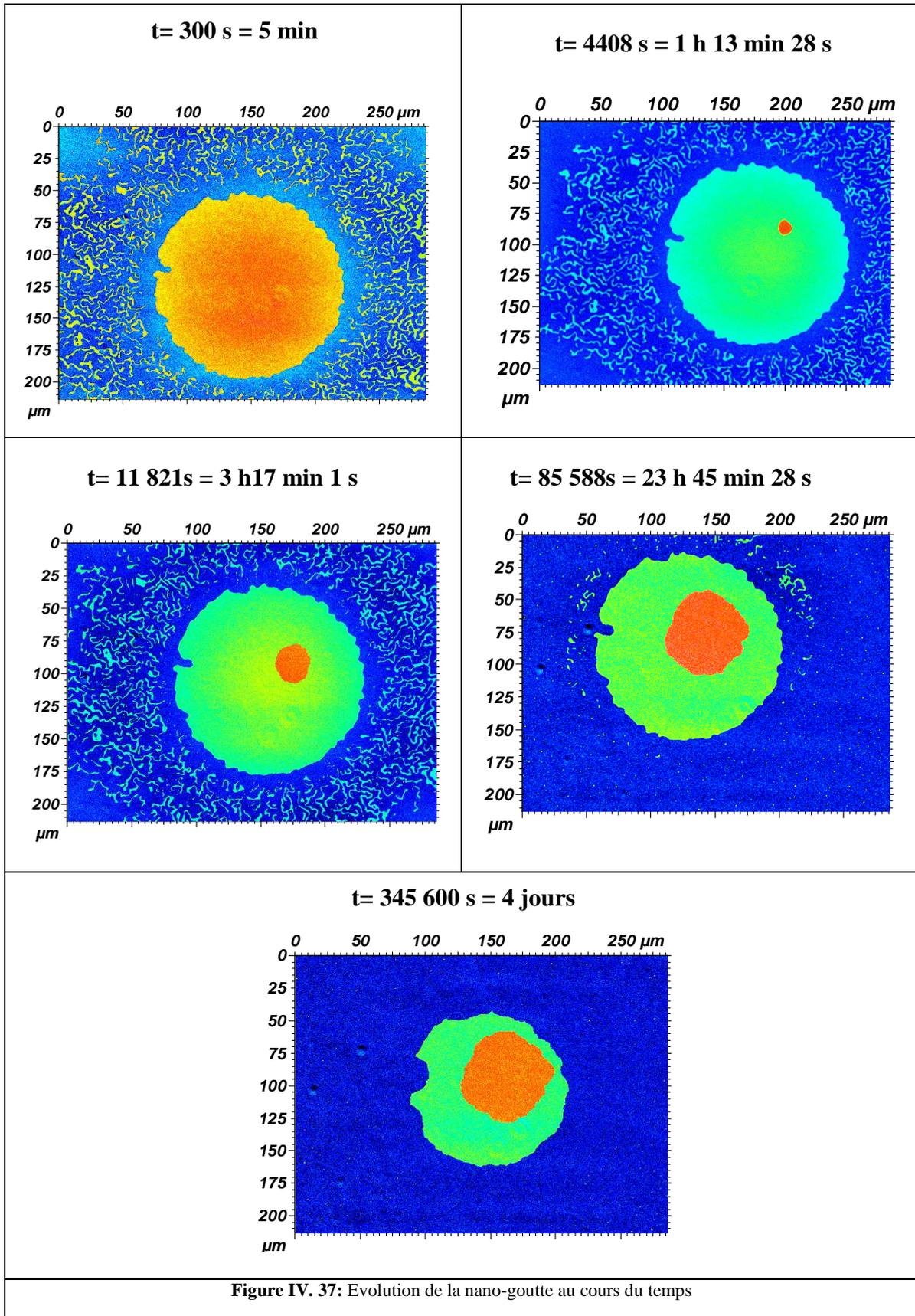


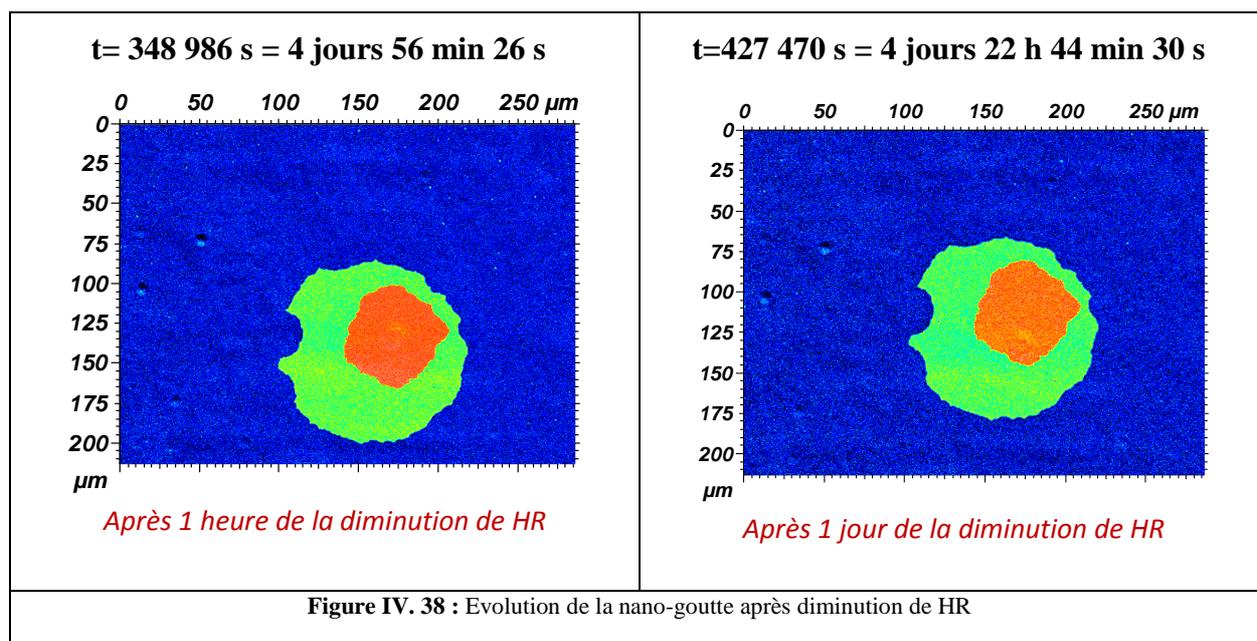
Figure IV. 37: Evolution de la nano-goutte au cours du temps

Les échanges directs entre la couronne et la seconde bicouche sans modification de la première bicouche observés dans la cinquième étape nous semblent difficilement compatibles avec l’hypothèse d’une bicouche supportée par une monocouche recouvrant continûment le solide. Nous pensons au contraire que, quand la bicouche est présente, la monocouche s’écarte du solide pour la recouvrir. Gardons en tête que l’altitude de la dislocation qui borde la bicouche est incertaine.

**III.2.1.1.Re - diminution de l’humidité relative HR à 30%**

Sur la même goutte, à  $t = 345\,600\text{ s} = 4\text{ jours}$ , nous avons diminué le taux d’humidité à 30% (cf. Figure IV. 38). Le passage de 70% à 30%, n’induit aucune modification de la forme des strates, même 1 heure après le changement. D’autre part, on n’arrive plus à bien distinguer la présence de la monocouche sur la surface. On suppose soit qu’elle s’étale très loin sur la surface solide.

Une observation très importante est l’absence des patchs et de l’aspect granuleux observés dans les situations précédentes. Le fait de porter l’humidité à 70% entraîne donc la disparition des patchs et ces patchs ne réapparaissent pas (sous une heure) lorsqu’on la redescend. Il serait intéressant de regarder l’influence de la même augmentation d’humidité sur des patchs déjà formés. Nous n’avons pas effectué cette expérience.



### III.2.2. Diamètre de goutte = 173 $\mu\text{m}$ (R= 86,5 $\mu\text{m}$ )

Avec un diamètre de goutte 2,37 fois plus grand (*cf.* Figure IV. 39), on observe les mêmes étapes, mais elles sont plus rapides. Nous ne les décrivons pas à nouveau, nous ne donnons que des précisions et surtout nous soulignons les différences avec les observations précédentes. La courbure apparente de la surface du plot (en haut à gauche de la figure) est essentiellement un effet d'inhomogénéité d'éclairage.

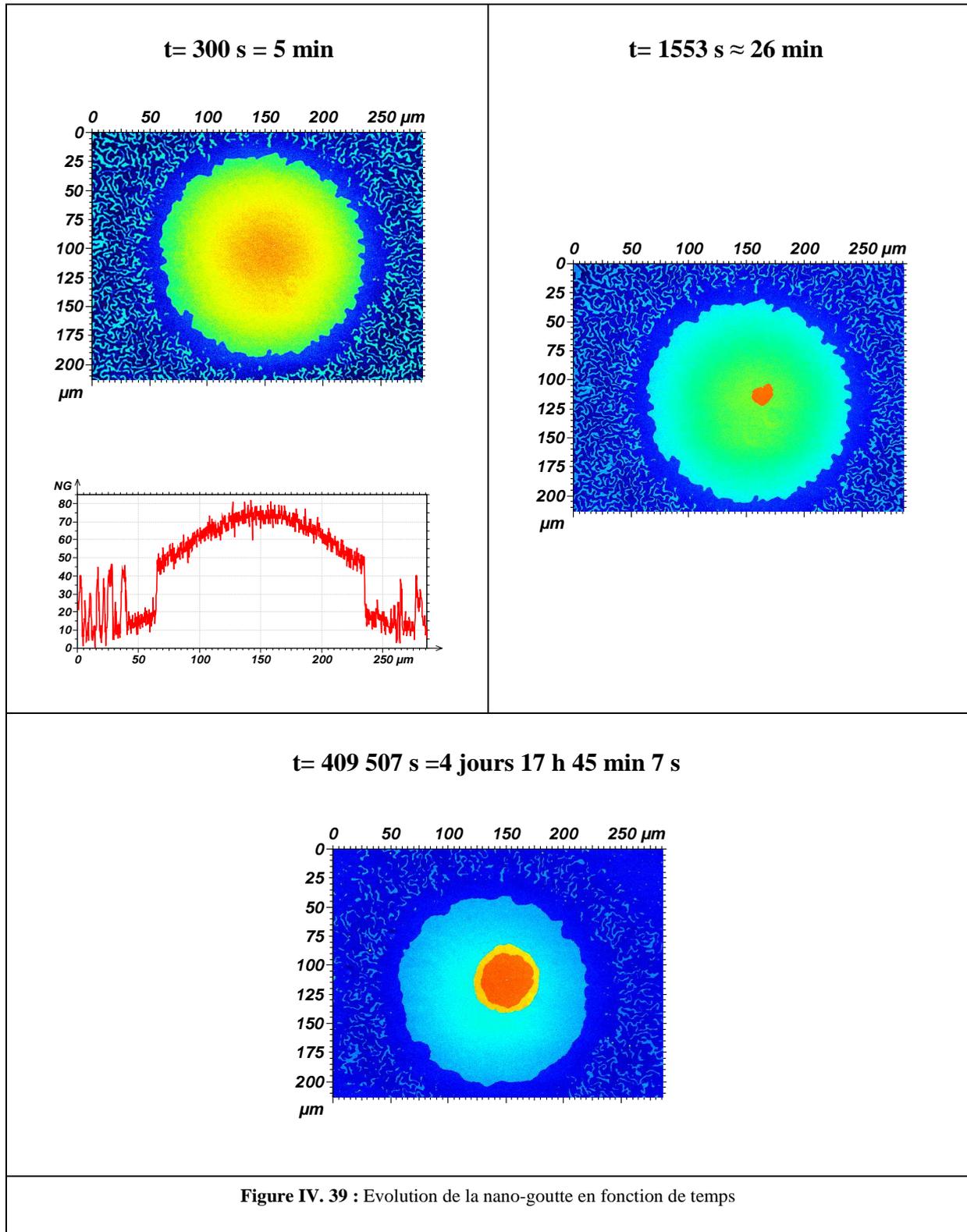
**Étape 3 :** La largeur de la couronne lisse qui se forme entre les nouilles et la tricouche centrale est de 18  $\mu\text{m}$

**Étape 4 :** L'apparition d'un étage supérieur se produit à  $t = 1\,553$  s soit 26 min. Nous verrons à coup sûr, cette fois-ci, qu'il ne s'agit pas d'une simple bicouche.

**Étape 5 :** La dissolution des nouilles dans la monocouche qui accompagne le grossissement de l'étage supérieur n'est jamais complète.

**Étape 6 :** La formation d'un étage supérieur supplémentaire se produit à 409 507 s, soit 4 jours 17 h 45 min, Mais cet étage se développe à un niveau intermédiaire entre les deux étages déjà formés. C'est pourquoi il est maintenant certain que le premier étage supérieur, formé à l'étape 4, était multi-strates.

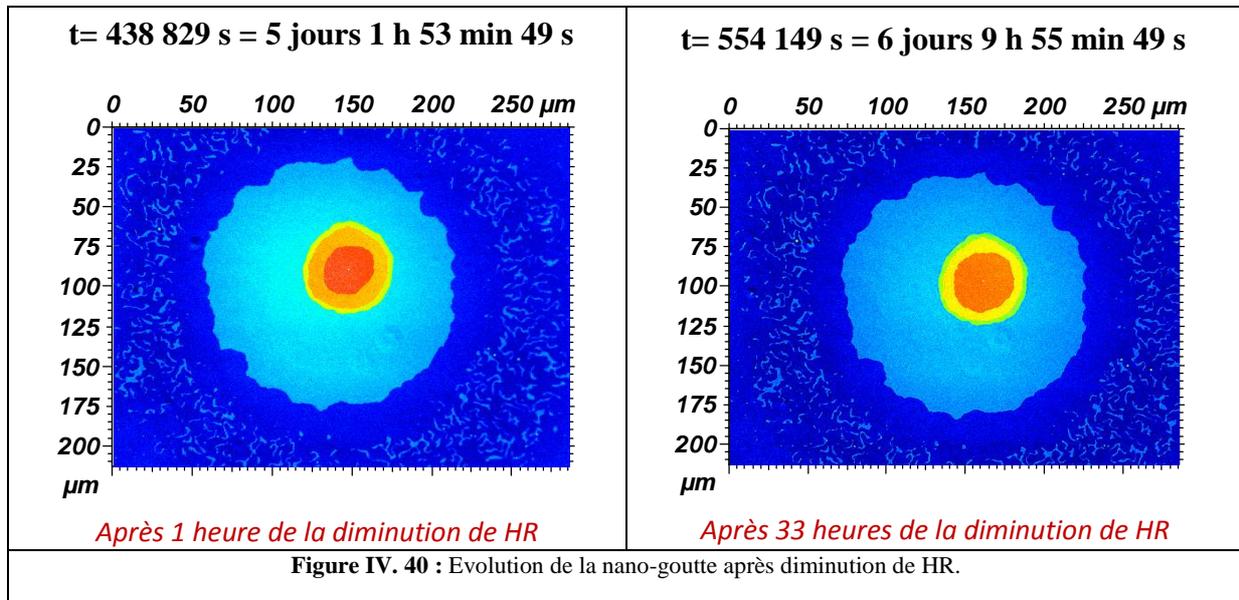
**Étape 7 :** La croissance des étages en surépaisseur s'accompagne de la croissance simultanée de la largeur de la couronne (contrairement à ce qui était observé précédemment)



III.2.2.1. Diminution de l'humidité relative HR à 30%

A  $t = 438\,829$  s (presque 5 jours), c'est-à-dire une heure après diminution du taux d'humidité à 30%, un nouvel étage apparaît progressivement en périphérie des autres étages supérieurs (cf. Figure IV. 40). Cet étage est à nouveau un étage intermédiaire entre la première bicouche et les suivantes. Cela démontre que le premier étage était encore lui-même constitué de plusieurs bicouches.

Après 33 heures, on constate une croissance des strates au centre. Notons que les nouilles n'ont jamais totalement disparu. Dès que l'humidité redescend à 30%, les molécules de la première couche semblent bloquées.



*Quand la goutte est déposée à sec, puis observée en atmosphère humide,*

- Une instabilité apparaît pendant l'étalement de la tricouche qui conduit à la formation de nouilles (cheveux bouclés) sur fond de monocouche.
- Des étages supérieurs apparaissent dans la partie centrale compacte de la tricouche.
- Ces étages absorbent les nouilles externes sans modification de la tricouche intermédiaire.
- On n'observe pas de patches.
- Une fois les nouilles consommées, la première bicouche se rétracte au profit des étages supérieurs. Le mouvement des bords est centripète.
- En redescendant l'humidité à 30%, on bloque l'évolution de la monocouche et de la tricouche, mais pas celle des étages supérieurs.

### III.3. Egg PC à température ambiante et RH 70% (dépôt à 70%)

#### III.3.1. Diamètre de goutte = 100 $\mu\text{m}$

Le diamètre mentionné ici est le diamètre initial  $2R_t$  de la tricouche, n'ayant pas accès aux images de la goutte avant décrochage de la bicouche, nous l'estimons à partir des rayons  $R_1$  de la monocouche et  $R_2$  de la bicouche par la relation  $(l_1 + 2l_2)R_t^2 = l_1R_1^2 + 2l_2R_2^2$ , N'ayant aucune information sur les valeurs de  $l_1$  et  $l_2$  à cette humidité, nous les supposons égales, et nous considérons que  $R_t^2 = (R_1^2 + 2R_2^2)/3$ .

Dans le cas ci-dessous, les nano-gouttes ont été déposées à température ambiante et à un taux d'humidité élevé de 70% puis elles ont été suivies dans les mêmes conditions. L'évolution de la goutte (*cf.*

Figure IV. 41) devient beaucoup plus simple. Nous la découpons cependant en 6 étapes.

**Etape 1 :** Etalement de la goutte jusqu'à formation d'une tricouche. Pour des raisons techniques, cette étape échappe à notre expérience.

**Etape 2 :** Entre  $t = 0$  s (début de l'observation) et  $t = 2\,895$  s, soit 48 min 15 s: La goutte est constituée d'une monocouche circulaire qui s'étale et d'une bicouche concentrique qui se rétracte. Pendant cette rétraction, ses bords deviennent irréguliers.

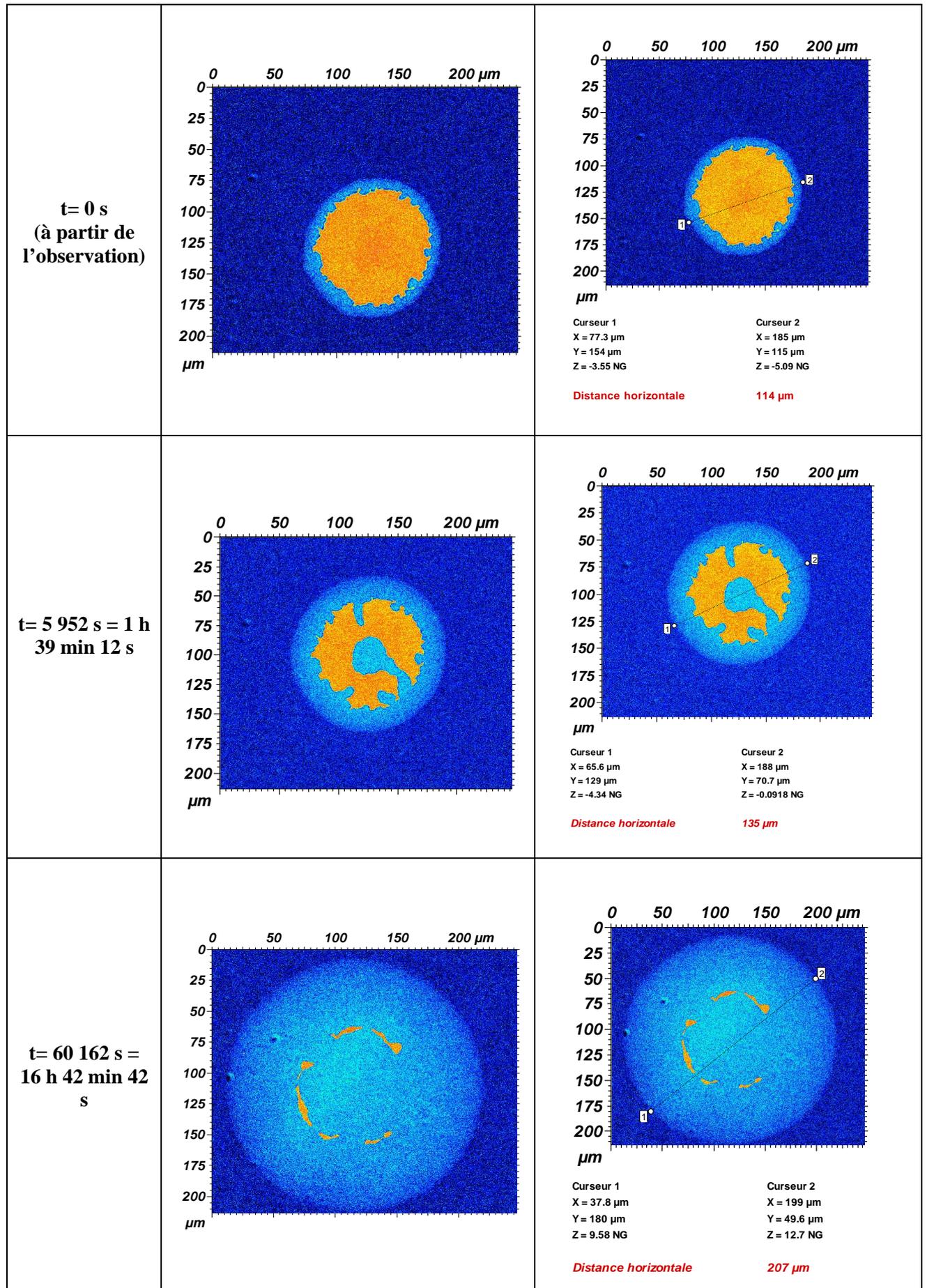
**Etape 3 :** Entre  $t = 2\,895$  s (48 min 15 s) et  $t = 5\,431$  s (1 h 30 min 31 s), la monocouche continue à s'étaler. Le bord de la bicouche évolue différemment par régions. Certaines parties du bord sont gelées, d'autres mobiles. Les parties mobiles correspondent à des courbures négatives. La rétraction de la bicouche s'appuie sur des invaginations qui croissent en direction du centre de la goutte.

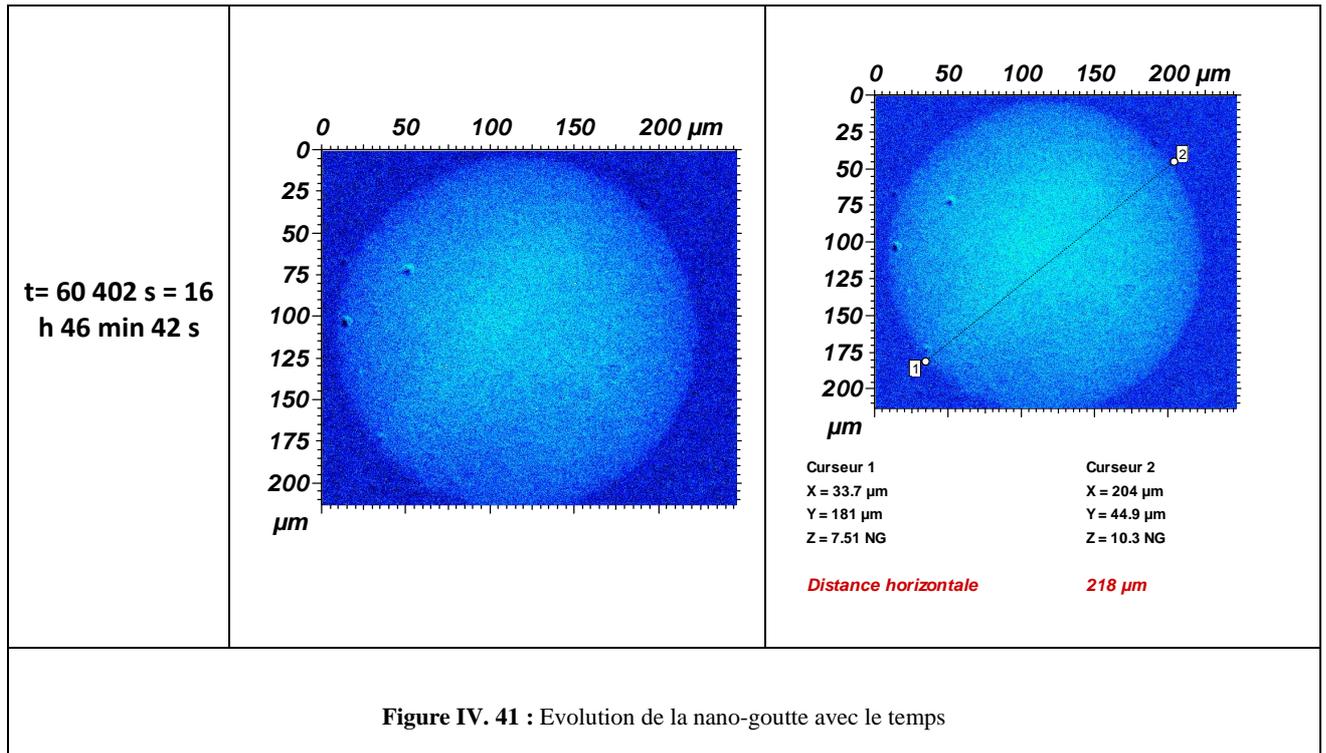
**Etape 4 :** Entre  $t = 5\,431$  s (1 h 30 min 31 s) et  $t = 9\,502$  s (2 h 38 min 22 s), l'invagination principale atteint le centre et développe une protubérance circulaire concentrique à la monocouche.

**Etape 5 :** Entre  $t = 9\,502$  s (2 h 38 min 22 s) et  $t = 60\,162$  s (16 h 42 min 42 s), la croissance du trou central rejoint les bords et les avale, jusqu'à disparition totale de la bicouche.

**Etape 6 :** Entre  $t = 60\,402$  s (16 h 46 min 42 s) et  $t = 78\,830$ s (21 h 53 min 50 s), la monocouche reste seule et se stabilise sur la surface. Notons aussi que cette monocouche présente une épaisseur inégale, le centre étant plus épais que l'extérieur.

A aucun moment de ce processus, on ne voit l'apparition de patches.





Entre la première et la dernière étape, la monocouche est passée d'un diamètre de 102 μm à un diamètre de 213 μm, ce qui s'explique par l'absorption totale de la bicouche.

Avec les hypothèses précédentes, la conservation du volume entraîne :

$$3R_t^2(t_i) = R_1^2(t_f)$$

Avec  $2R_t = 102 \mu\text{m}$  et  $2R_1 = 213 \mu\text{m}$ , cette relation n'est pas vérifiée.

En réintroduisant une différence entre  $l_1$  et  $l_2$ , on obtient :

$$R_t^2(t_i) \left(1 + \frac{2l_2}{l_1}\right) = R_1^2(t_f), \text{ soit :}$$

D'où :

$$\frac{l_2}{l_1} = \frac{1}{2} \left( \frac{R_1^2(t_f)}{R_t^2(t_i)} - 1 \right)$$

Avec  $2R_t = 102 \mu\text{m}$  et  $2R_1 = 213 \mu\text{m}$ , on trouve  $\frac{l_2}{l_1} = 1,68$

On en déduit que l'épaisseur d'un feuillet de la bicouche est 1,68 fois celle de la monocouche.

Selon cette estimation, la bicouche serait donc 3,36 fois plus épaisse que la monocouche dans

ces conditions de température et d'humidité. En associant brutalement cette différence à une inclinaison des molécules de la monocouche par rapport à la normale, on trouve que cet angle est de 53 degrés. Il n'est pas très différent de l'angle estimé en situation « sèche » à partir des mesures AFM, qui était de 48 degrés.

Bien sûr, on peut s'attendre à ce que des films d'eau se glissent entre la surface et la monocouche et entre les feuillettes de la bicouche, ce qui modifie l'encombrement de ces couches, mais en présence d'eau, les bilans de matière ci-dessus restent valables sur les phospholipides considérés seuls.

L'étude cinétique de l'évolution de différentes strates moléculaires permet donc une mesure de l'épaisseur relative des différentes couches.

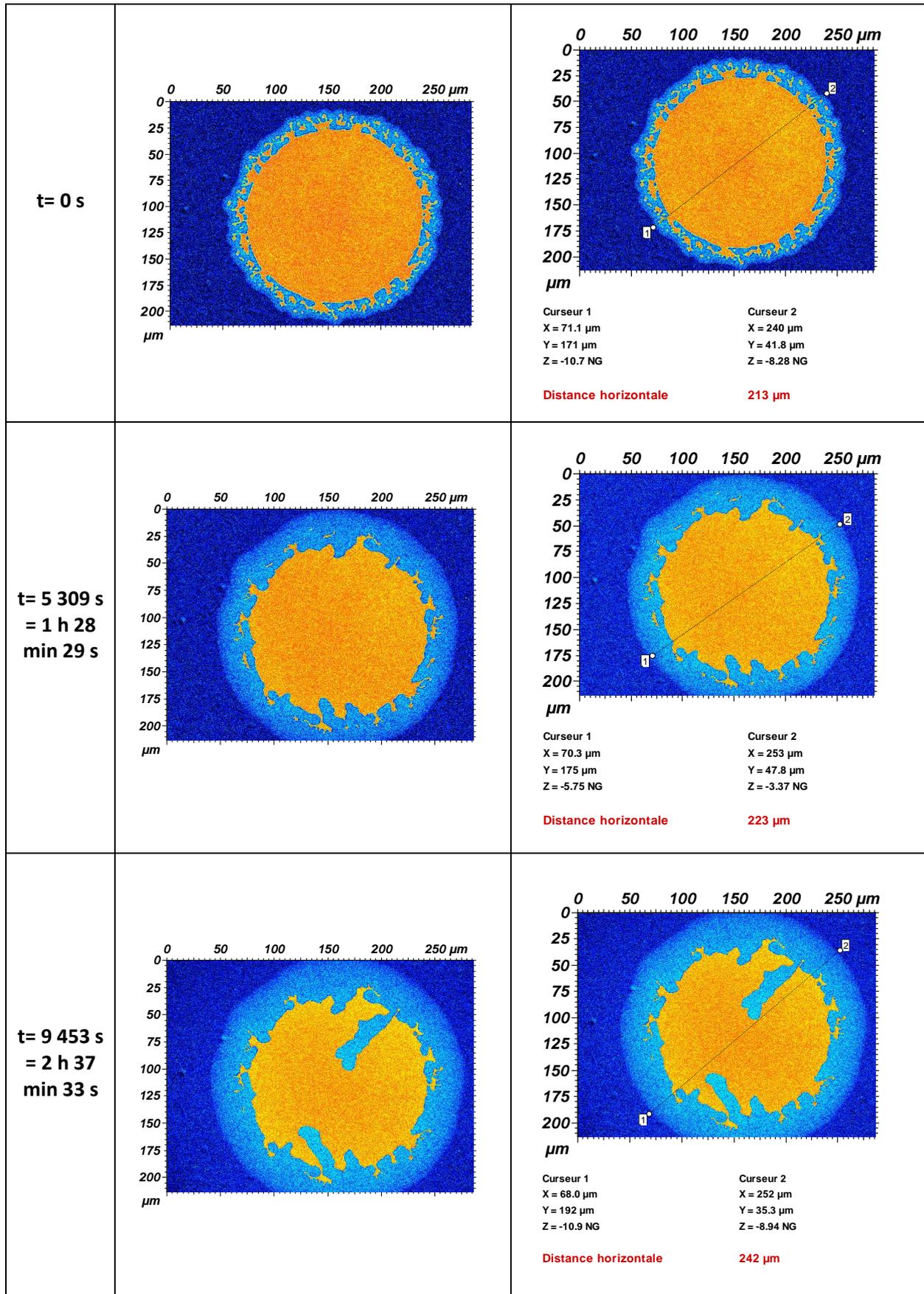
### **III.3.2. Diamètre de goutte = 190 $\mu\text{m}$**

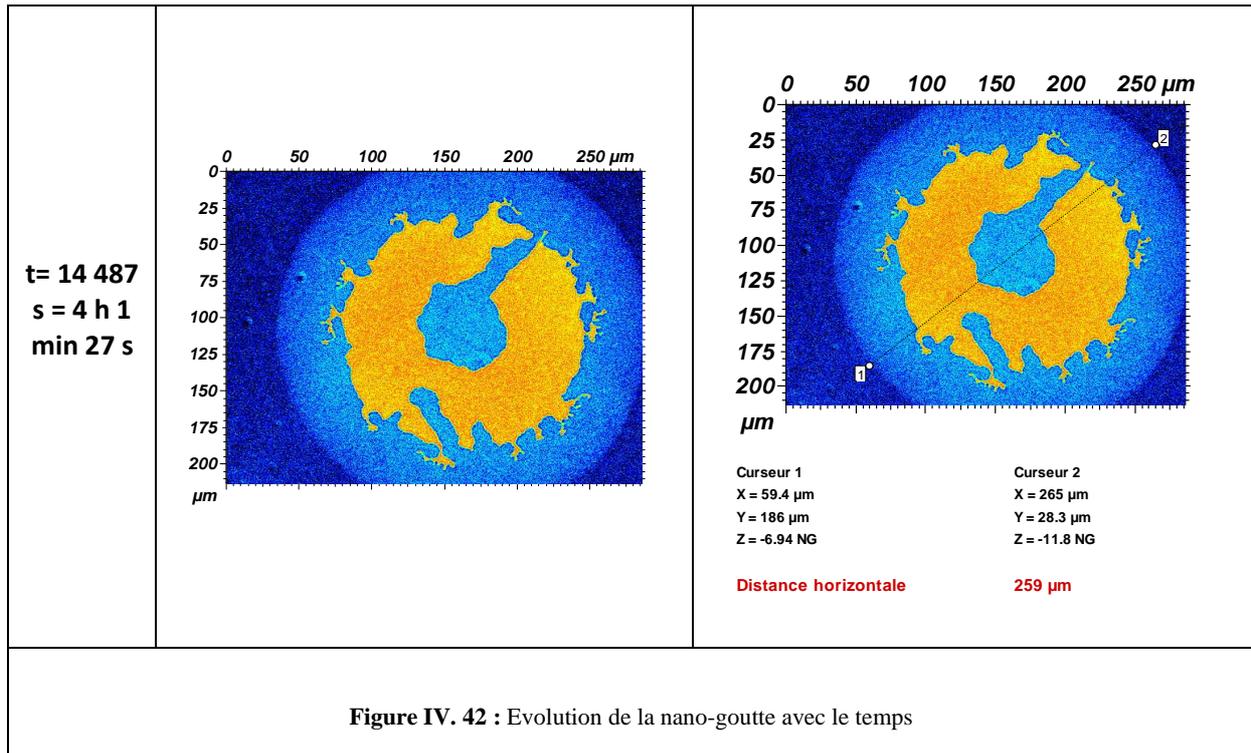
L'évolution de la goutte illustrée sur la

Figure IV. 42 est qualitativement conforme à celle de la goutte plus petite (goutte précédente). La seule différence est la perte de quelques copeaux par la bicouche sur sa périphérie pendant sa rétraction.

Là encore, nous observons que le bord externe de la bicouche semble gelé et que sa dilution se fait par l'intérieur, à partir de canaux issus de chacun d'une anse concave du bord, et progressant vers le centre. Le plus rapide de ces canaux finit par s'y arrondir et la bicouche fond vers l'intérieur, progressant donc concentriquement vers l'extérieur.







Le scénario qui décrit l'évolution de ces gouttes, testé sur une dizaine de gouttes différentes, est remarquablement reproductible. Il se déroule plus ou moins vite selon la taille de la goutte. En comparant la cinétique d'évolution avec celle d'une goutte sèche, par exemple avec celle du paragraphe III.2, nous constatons que la présence d'eau accélère et modifie considérablement le processus.

### III.3.3. Diamètre de goutte = 210 μm

A partir d'une taille critique de la goutte de 200 μm, nous observons l'apparition des instabilités filiformes que nous appelons les nouilles. Rappelons, qu'avec un dépôt à « sec » (HR = 30%), les instabilités du bord apparaissent avec des gouttes plus petites (73μm). L'aspect de la goutte est comparable à celui observé dans le paragraphe III.2, quand les gouttes étaient déposées à sec, puis observées en milieu humide.

L'évolution de ces gouttes se produit en 5 étapes (*cf.* Figure IV. 43).

**Etape 1 :** La goutte ressemble à une forme zigourat. La première couche correspond à une tricouche compacte composée d'une partie centrale entourée de nouilles.

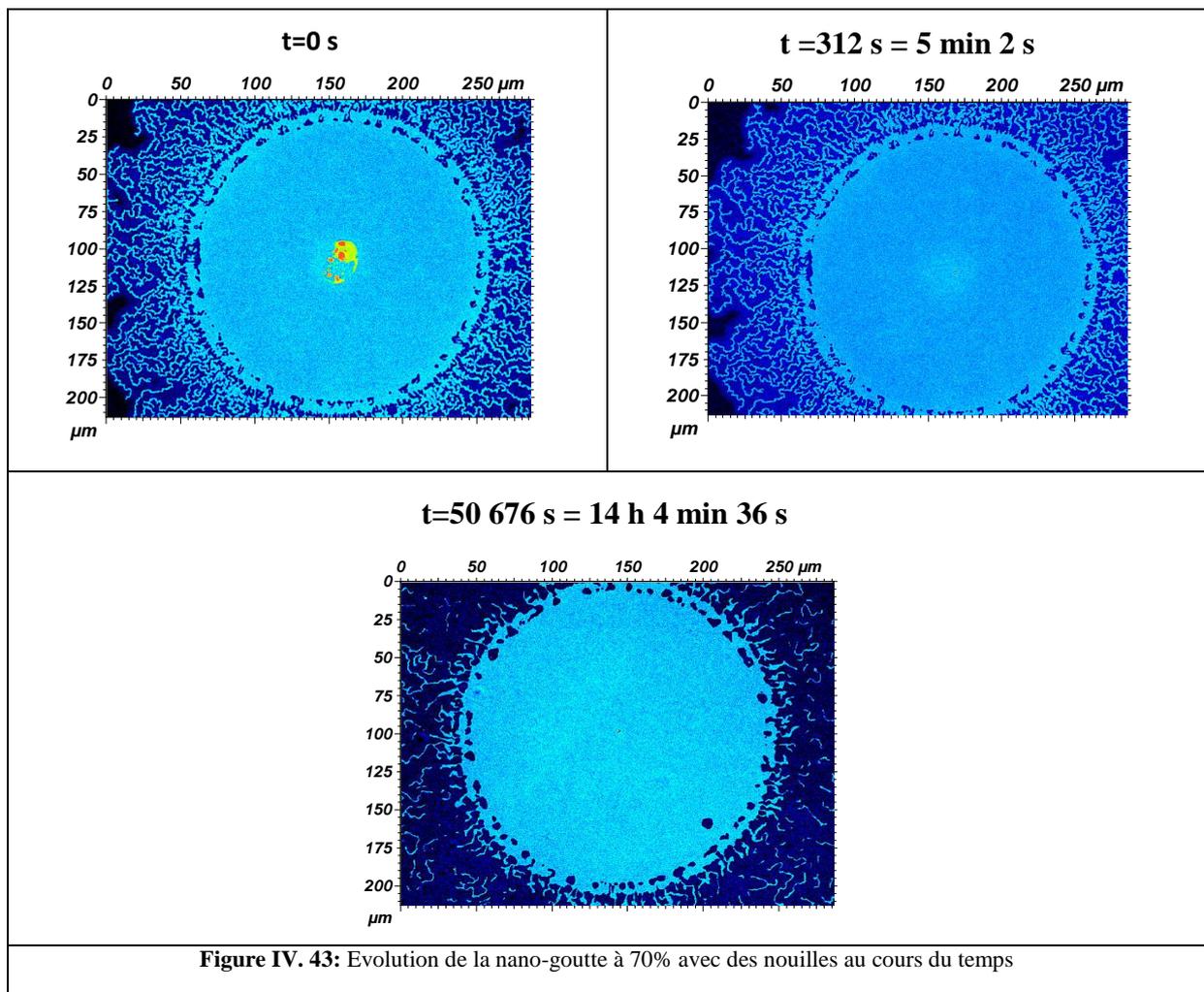
**Etape 2 :** Les étages supérieurs se vident dans les étages inférieurs.

**Etape 3 :** Les nouilles se dissolvent dans la monocouche.

**Etape 4 :** La monocouche croît (cf. Figure IV. 44).

**Etape 5:** La bicouche centrale se rétracte.

Après 24 h du dépôt, nous avons remarqué que cette goutte se réduit à une simple monocouche comme dans les 2 cas précédents. Nous ne pouvons pas montrer l'étape finale puisque la taille de la monocouche dépasse le grandissement de l'objectif du microscope. La Figure IV.44 montre cependant que même à un stade avancé de la disparition des nouilles, la monocouche reste très compacte avec un bord bien défini. Par contre, ce bord présente des ondulations d'assez grande amplitude.



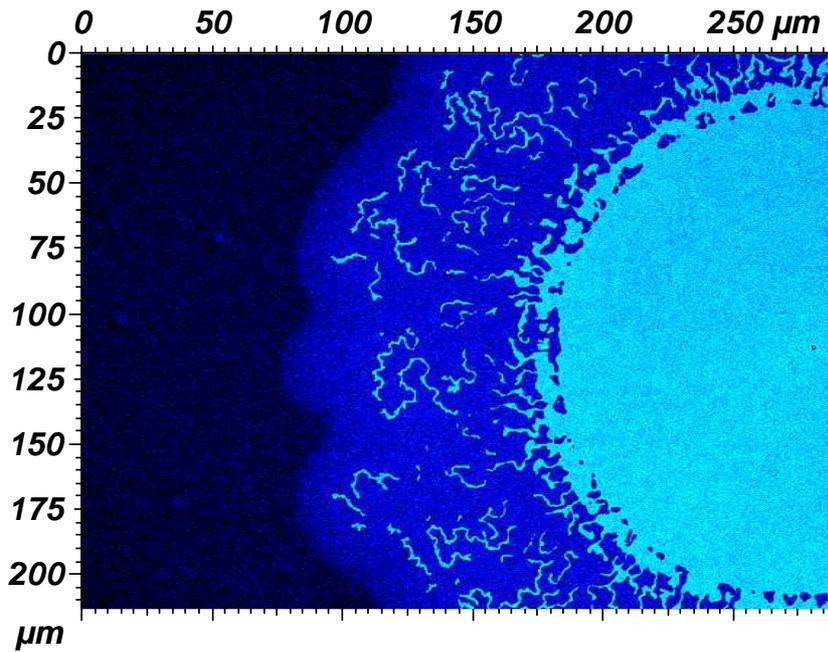


Figure IV. 44: Visualisation de la monocouche à l'extrémité

Quand la goutte est déposée et observée en atmosphère humide,

- Il n'y a plus formation d'étages supérieurs. Le système se réduit à 3 couches d'étendues inégales.
- La première bicouche se consume par son centre au profit de la monocouche en contact avec le substrat.
- Nous observons la coexistence de 2 états sur le bord de la bicouche : un état de ligne solide et un état de ligne liquide.
- La simple modification des conditions de dépôt de 30% à 70% d'humidité relative a fait basculer le comportement global d'une situation de démouillage (disparition première bicouche au profit des étages supérieurs) à une situation de mouillage (disparition de la première bicouche au profit de la monocouche qui s'étale).

### III.3.4. Evolution de la monocouche

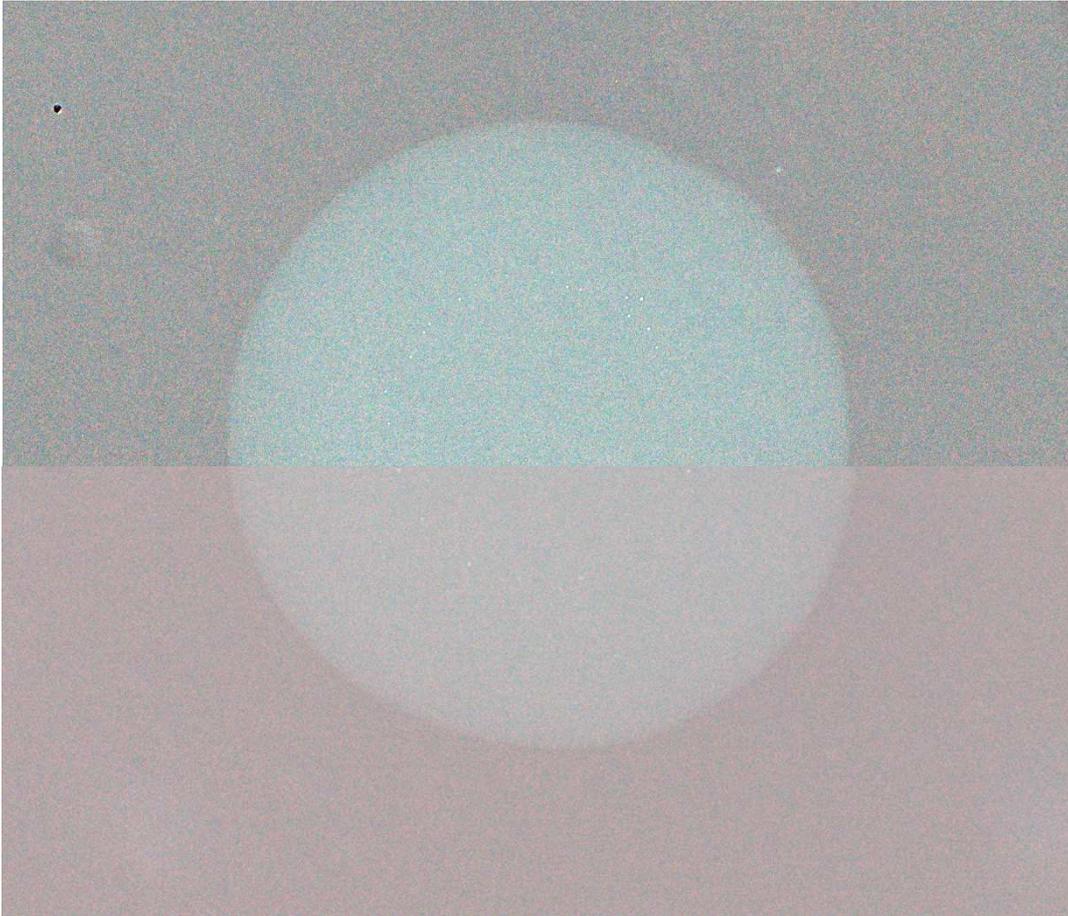
Dans toutes les expériences menées à 70% d'humidité relative et 25°C, les nano-gouttes se sont finalement réduites à une simple monocouche.

Une fois cette monocouche obtenue, nous avons testé sa réponse aux deux principaux paramètres, température et humidité. Nous avons exercé des tests de diminution du taux d'humidité à 30%, ensuite des tests d'augmentation progressive de la température de 25°C à 45°C par paliers de 5°C.

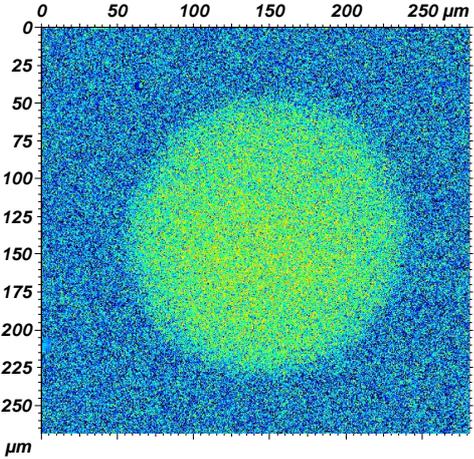
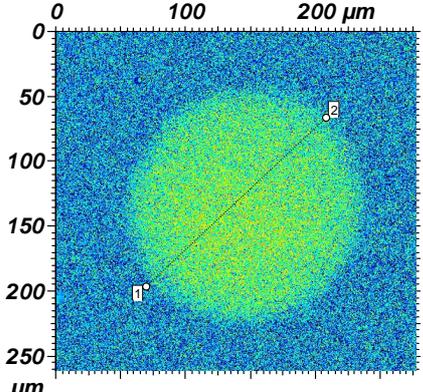
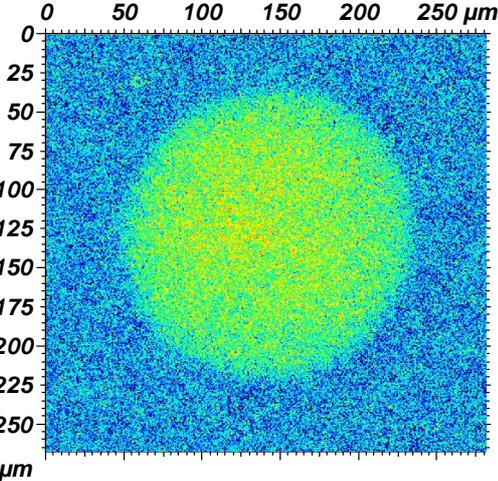
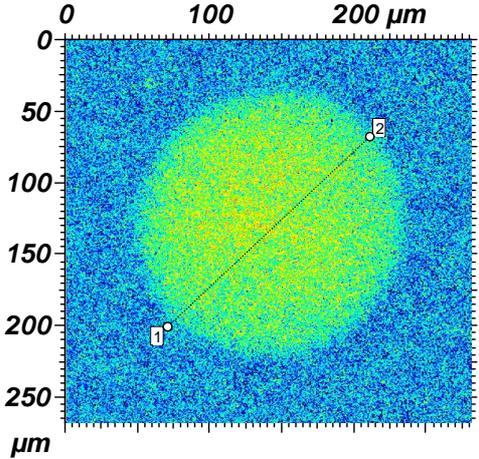
Nous avons appliqué ces tests à plusieurs monocouches de diamètre allant de 50 µm à 200 µm. Ce que nous observons est indépendant de ce diamètre. Nous ne présentons sur la Figure IV. 46 qu'un seul exemple, celui d'une monocouche de diamètre 194µm.

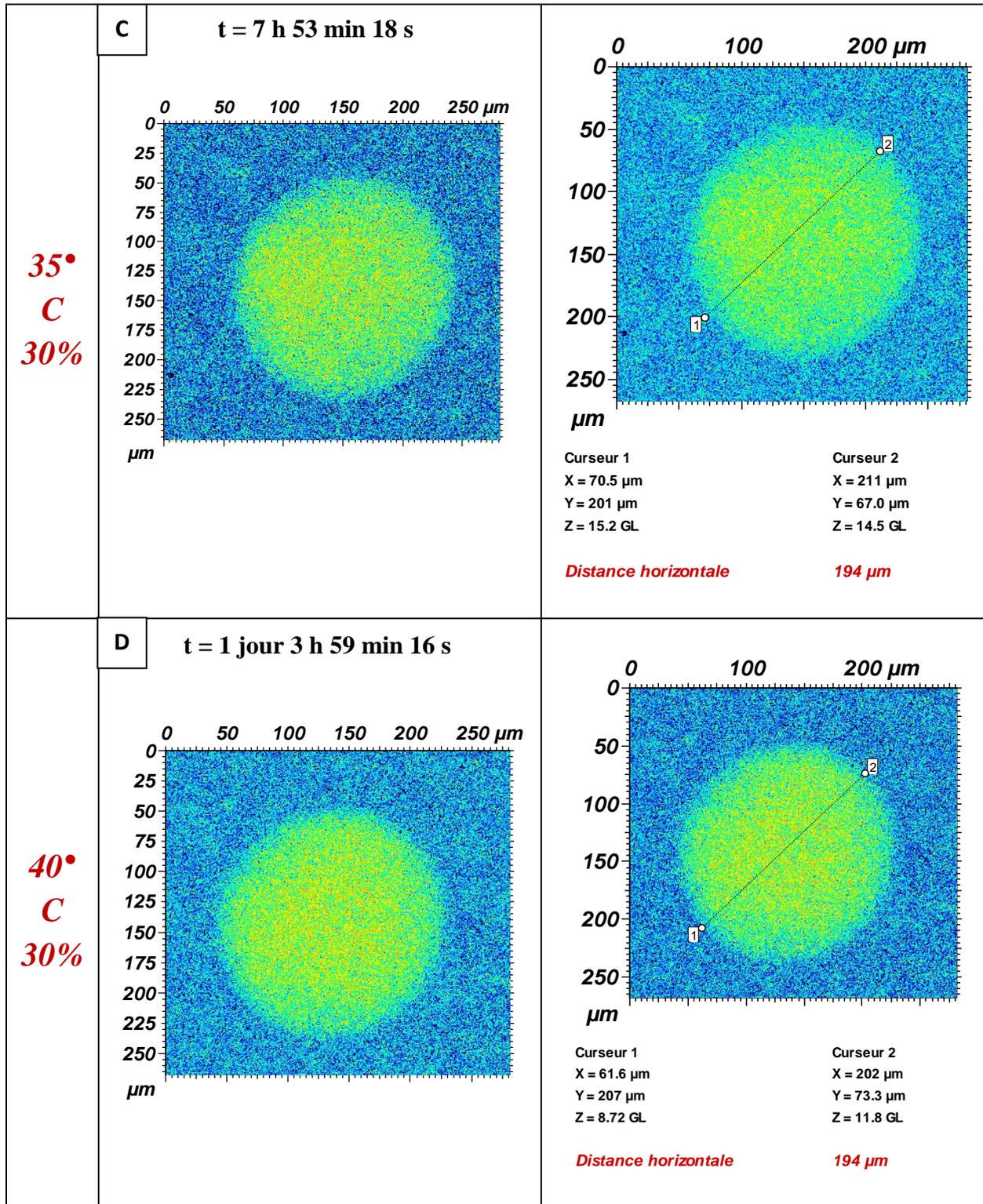
Dans un premier temps, nous avons diminué le taux d'humidité à 30% (Figure IV. 45 et Figure IV. 46B). Le diamètre des bicouches a augmenté de 2%. Cette augmentation est mesurée sur la Figure IV. 45, sur laquelle nous avons juxtaposé les images de deux morceaux complémentaires d'une même goutte observée à RH=70% (en haut) et à 30% (en bas).

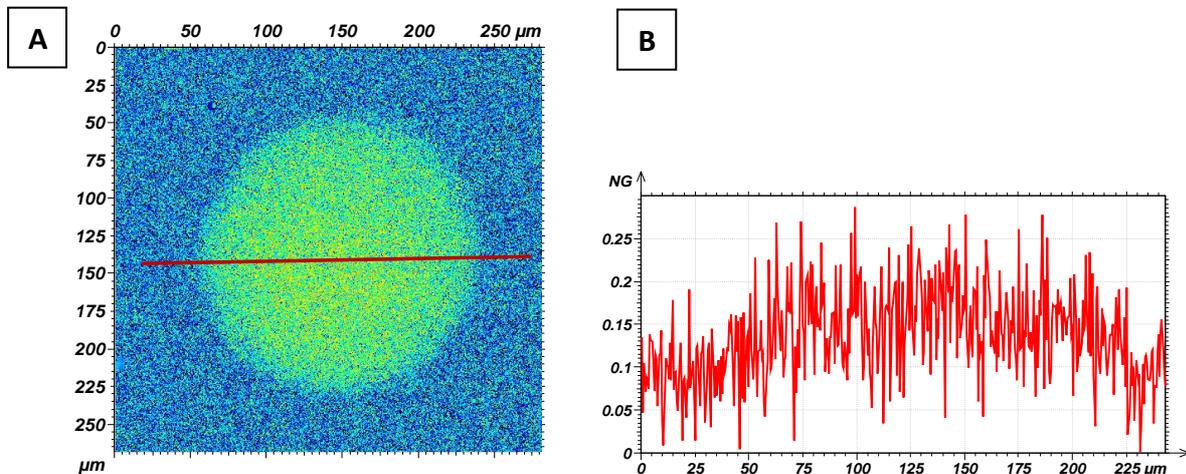
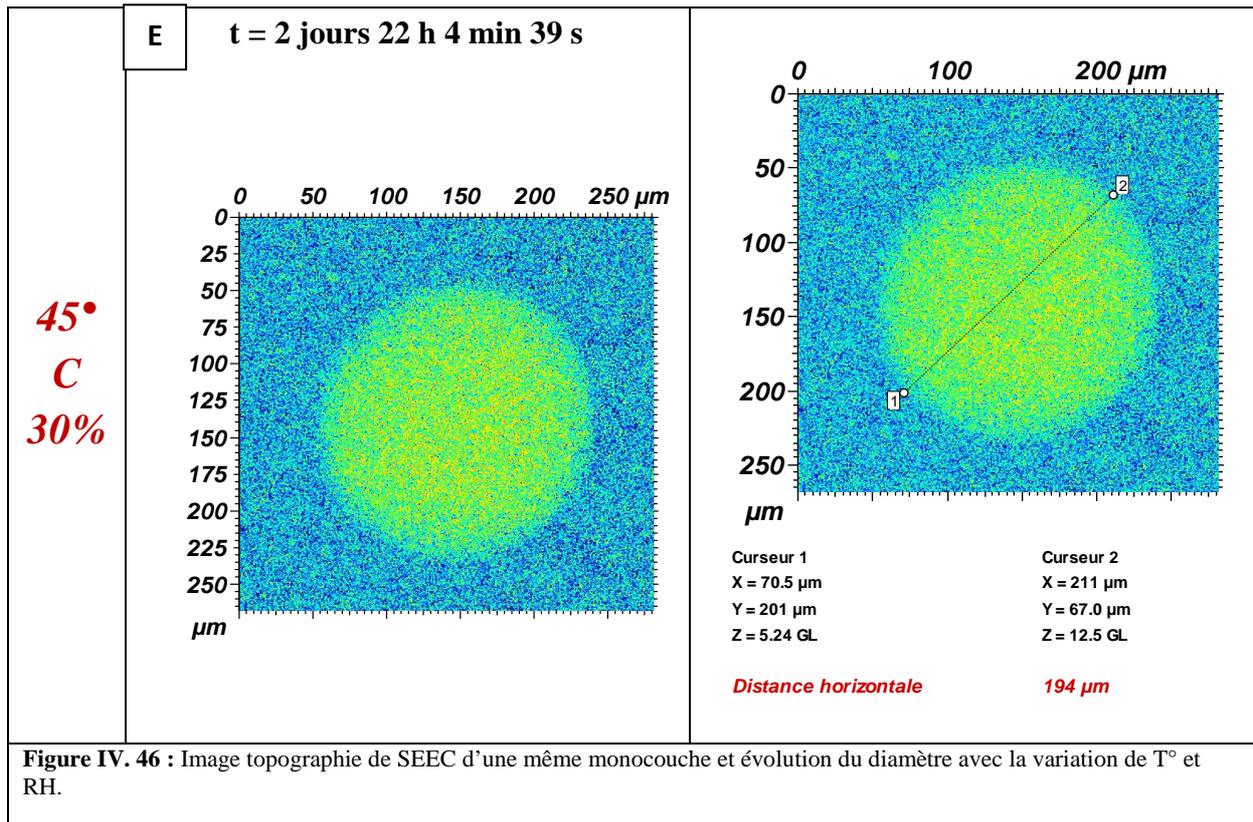
Dans un 2<sup>ème</sup> temps, nous avons fixé l'humidité à 30% puis nous avons progressivement augmenté la température (cf. Figure IV. 46 C à E). Nous n'observons plus aucune variation ni de diamètre ni de forme. Après passage à RH=30%, les structures des monocouches sont irréversibles avec une forme circulaire, régulière et dense, mais légèrement bombée au centre (cf. Figure IV. 47B).



**Figure IV. 45 :** Juxtaposition deus morceaux complémentaire d'une même goutte. En haut à humidité de 70% de diamètre 149  $\mu\text{m}$ , en bas à humidité de 30% de diamètre 150,5  $\mu\text{m}$ .

T° et RH	Image topographique SEEC	Diamètre de la monocouche
<p><b>25°</b> <b>C</b> <b>70%</b></p>	<p><b>A</b> <span style="float: right;"><b>t = 0</b></span></p> 	 <p>Curseur 1 X = 69.5 <math>\mu\text{m}</math> Y = 196 <math>\mu\text{m}</math> Z = 0.146 NG</p> <p>Curseur 2 X = 208 <math>\mu\text{m}</math> Y = 65.4 <math>\mu\text{m}</math> Z = 0.149 NG</p> <p><i>Distance horizontale</i> <span style="float: right;"><b>190 <math>\mu\text{m}</math></b></span></p>
<p><b>25°</b> <b>C</b> <b>30%</b></p>	<p><b>B</b> <span style="float: right;"><b>t = 4 h 55 min 18 s</b></span></p> 	 <p>Curseur 1 X = 70.5 <math>\mu\text{m}</math> Y = 201 <math>\mu\text{m}</math> Z = 11.3 GL</p> <p>Curseur 2 X = 211 <math>\mu\text{m}</math> Y = 67.0 <math>\mu\text{m}</math> Z = 14.4 GL</p> <p><i>Distance horizontale</i> <span style="float: right;"><b>194 <math>\mu\text{m}</math></b></span></p>





**Figure IV. 47 :** A) Image topographique SEEC d'une monocouche B) Profil de cette monocouche.

A 30% d'humidité, les monocouches en contact avec le substrat sont gelées. A 70% d'humidité, elles sont par contre fluides. Dans nos expériences, l'étude en T° effectuée à 30% n'a montré aucune variation du diamètre de ces monocouches.

### III.3.5. Discussion

- Les nouilles sont-elles une autre forme des cheveux de Pelé ? Seule la dernière expérience montre le premier stade d'étalement et permet de répondre à cette question. On y voit les nouilles se développer à partir de la tri-couche comme dans les situations sèches, puis s'en désolidariser pour donner naissance à la couronne qui les sépare du domaine central. La réponse est donc oui. Retenons donc que les cheveux de Pelé sont raides en atmosphère sèche et bouclés en atmosphère humide.
- La mesure des épaisseurs relatives des différents étages à partir de leurs surfaces constitue une méthode expérimentale prometteuse, qui est particulièrement fiable quand l'étendue des marches est finie et que leur épaisseur est constante (ce qui n'est pas tout à fait le cas de la monocouche finale dans nos expériences).
- La cinétique de disparition de la bicouche nous apprend qu'il existe deux types de bords de la bicouche, qui se différencient ici de façon extrême par leur dynamique : Les premiers sont gelés et les seconds mobiles.

Nous avons vu au paragraphe III.3 que le bord d'une bicouche est une ligne de dislocation. Cela vaut a priori aussi bien pour les phospholipides (smectiques lyotropes) que pour les copolymères diblocs (smectiques thermotropes). Rappelons qu'il existe deux niveaux possibles pour ces dislocations, ainsi qu'illustré sur la Figure IV. 48.

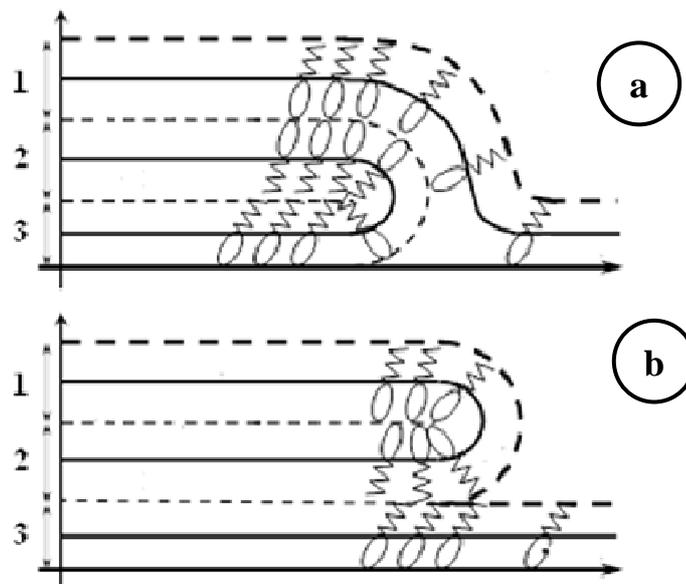
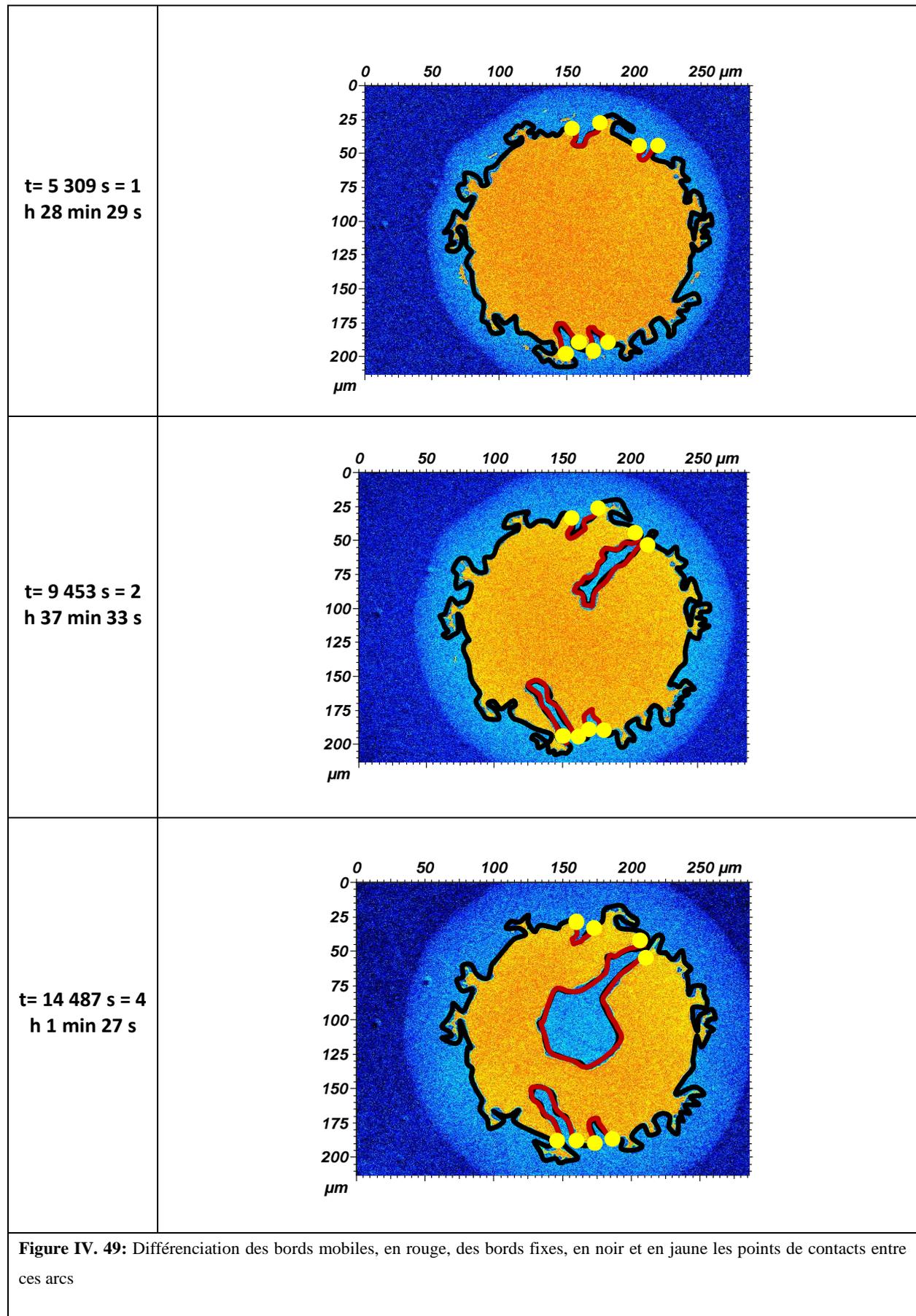


Figure IV. 48 : Deux possibilités de dislocations

Dans la configuration a, la bicouche se referme autour des têtes polaires, tandis qu'elle se referme autour des queues aliphatiques dans la configuration b. Or, nous avons vu que l'insensibilité de la monocouche finale aux paramètres de température et d'humidité suggère un greffage de la première monocouche sur le substrat. En conséquence, la dislocation représentée sur la Figure IV. 48b serait elle-même ancrée sur le solide, alors que la dislocation représentée sur la figure 1a glisserait librement sur la première monocouche. Nous en déduisons que les deux sortes de dislocations reconnues par leurs comportements dynamiques (mobiles ou gelées) correspondraient respectivement aux cas des Figure IV. 48a et Figure IV. 48b. Ainsi, il apparaît parfois possible d'identifier la nature de la dislocation par l'observation de ses caractéristiques dynamiques. Ainsi, les dislocations de type b seraient-elles préférées puisqu'elles apparaissent en premier lieu au bord de la bicouche, et les dislocations de type a seraient-elles plus faciles dans les régions de courbure négative, puisqu'elles apparaissent dans les régions concaves du bord. Une fois apparues, elles semblent être stabilisées par les écoulements qu'elles permettent. Ce schéma semble fortement étayé par l'évolution des points de rencontre entre les lignes a et b. Loin de se lisser comme le ferait toute ligne fluide, ces points de rencontre présentent un caractère anguleux persistant.

Sur la Figure IV. 49, l'analyse d'une séquence d'images tirée de la cinétique du paragraphe III.3 différencie les bords mobiles, en rouge, des bords fixes, en noir. Les points de contacts entre ces arcs sont soulignés en jaune.



La remarque précédente éclaire la formation et l'évolution des cheveux de Pelé (à sec), ou des nouilles (en milieu humide) lorsque la tri-couche s'étale. Nous partons de l'hypothèse que les dislocations ont un comportement solide dans le schéma **a** et fluide dans le schéma **b**. Nous pensons donc que l'étalement initial de la tricouche force (ou sélectionne) la configuration **a** le long du bord, qui adopte par ailleurs préférentiellement la configuration **b**. En d'autres termes, l'étalement force la fusion locale d'un bord naturellement solide. Qu'ils apparaissent spontanément ou qu'ils soient induits, ces défauts sont entretenus par l'écoulement, et les portions liquides du bord se déplacent tandis que les régions solides restent fixes. Ce mécanisme se traduit par la formation de rubans dont les extrémités sont liquides. Les rubans se gênent latéralement mais ne fusionnent pas. Il faut donc croire que les dislocations de type **b** se reforment sur les bords du ruban dès que le mouvement n'est plus entretenu. La Figure IV. 50 illustre la coexistence des deux types de dislocations le long du bord de la bicouche.

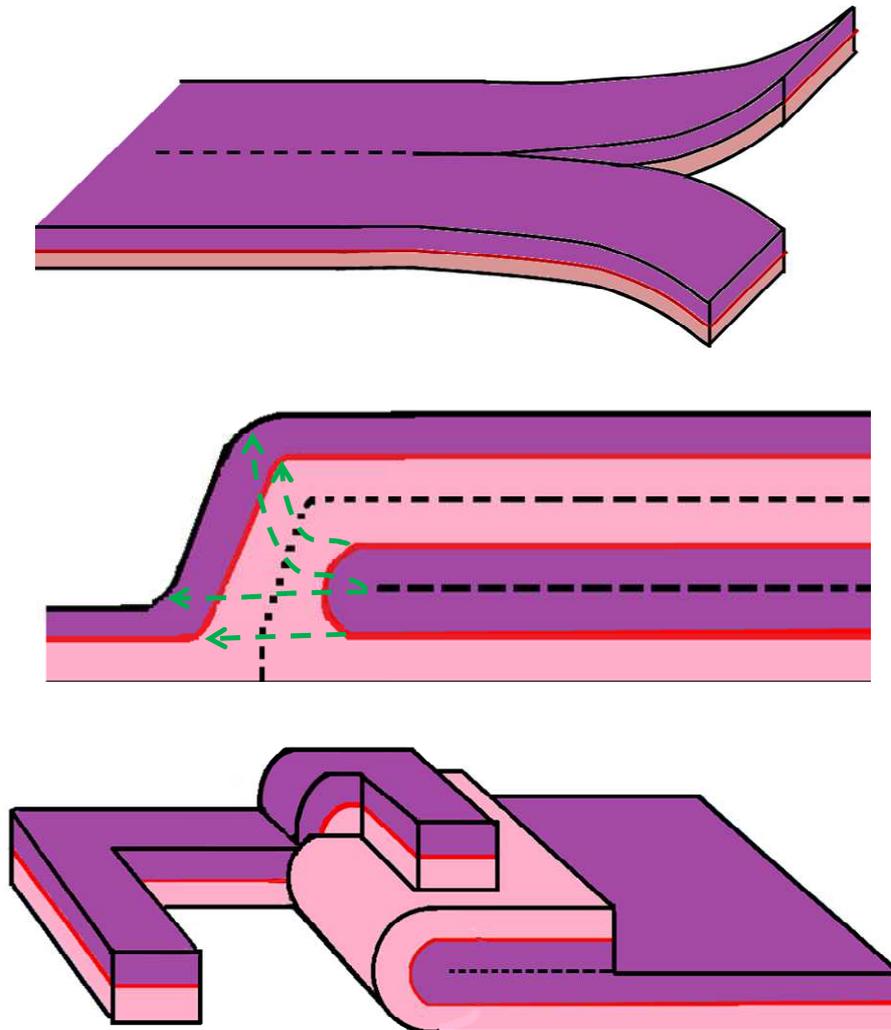


Figure IV. 50 : Deux types de dislocations le long du bord de la bicouche.

Ce mécanisme de solidification des bords au fil de l'avancée des rubans rappelle un mécanisme analogue dans les coulées de lave [47] (cf. Figure IV. 51). Les motifs qui en résultent portent l'appellation de cheveux de Pelé. La Figure IV. 36 montre un exemple de ces motifs. C'est à cause de l'analogie aussi bien des motifs que des mécanismes que nous avons repris ce terme.



Figure IV. 51 : Cheveux de Pelé des volcans [47]

Dans le cas des systèmes secs, la progression des rubans est plus lente et la courbure de leurs bords est faible. Dans le cas des systèmes humides, les cheveux prennent une forme très crépue et se dissocient rapidement en filaments indépendants, que nous avons appelés nouilles.

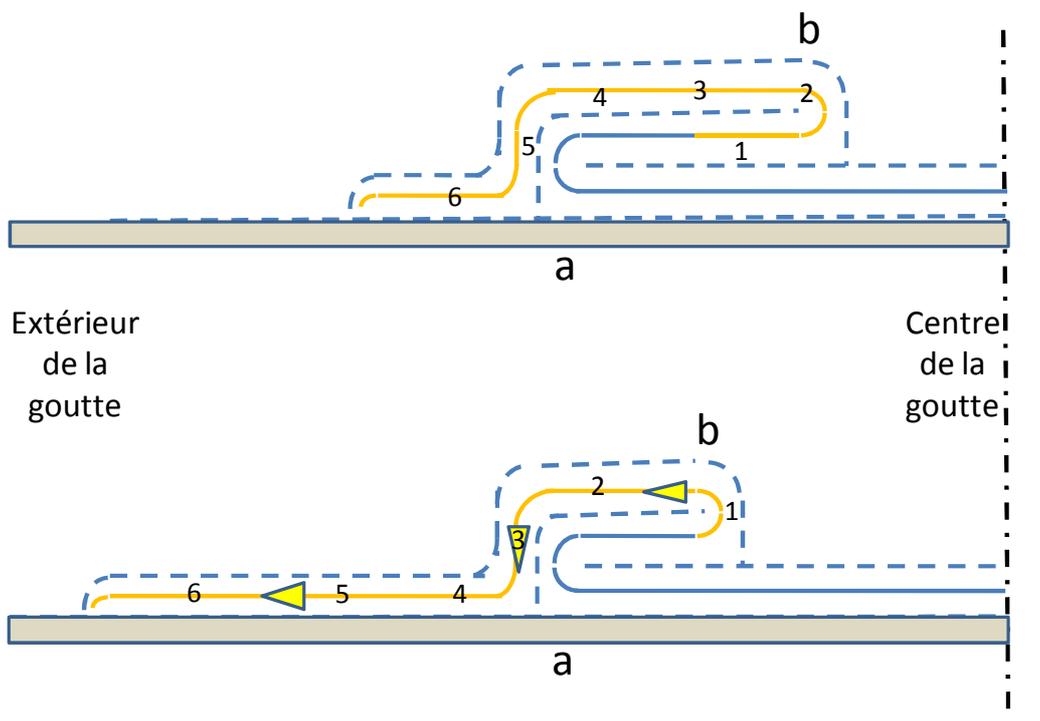
Les échanges entre les cheveux et la monocouche qui les baigne sont donc plus aisés dans le cas humide. Selon cette description, les bords des cheveux une fois formés, c'est-à-dire une fois leur croissance terminée, reprendraient partout leur configuration **b** préférentielle et leur forme serait gelée. C'est bien ce que nous observons, les cheveux se dissolvant sur place sans changement de forme macroscopique.

Il est enfin utile de commenter l'évolution de l'invagination qui progresse vers le centre de la goutte dans les expériences menées entièrement à une humidité de 70%, et qui conduit à la formation d'une poche circulaire concentrique de la monocouche. Tout d'abord, puisque la bicouche est très asymétrique, nous relevons que le centre de la goutte signifie le centre de la monocouche. Pour que ce centre soit reconnaissable, il faut que l'invagination se développe dans un champ radial.

Cela soulève cependant un paradoxe : Si les bords gelés, les formes des cheveux de Pelé et l'insensibilité des monocouches à la température et à la pression résultent d'un ancrage de la première monocouche sur le solide, pourquoi s'étale-t-elle aussi facilement quand la bicouche disparaît en atmosphère humide, et pourquoi garde-t-elle une forme aussi circulaire quand la forme de la bicouche qui l'alimente devient torturée ? L'hypothèse formulée en 1995 par Rädler et Sackmann [48] d'un faible taux de défauts d'ancrage pourrait expliquer l'existence de contours gelés parce qu'ils sont accrochés, mais pas la structure des cheveux de Pelé ni l'immobilisme des monocouches.

Le paradoxe est levé par la Figure IV. 52, qui représente une section horizontale de la goutte photographiée sur la

Figure IV. 42, en bas à gauche.



**Figure IV. 52 :** Une section horizontale de la goutte. 1, 2, 3, 4, 5,6 sont des coordonnées curvilignes le long de l'interface AB. Trait bleu : interface polaire/aliphatique (AB). Traits pointillés : les autres interfaces.

Nous imaginons que si la dislocation de type **a** présente à l'extérieur de la bicouche ne bouge pas alors que la monocouche externe s'étale, ce n'est pas parce qu'elle est ancrée sur le substrat, mais parce qu'elle n'a pas de raison de bouger. Le mouvement de la dislocation de type **b** suffit en effet à dérouler la bicouche dont le feuillet supérieur glisse sous forme de

monocouche au niveau **3**, puis au niveau **1**, sans discontinuité. La figure permet en effet de comprendre immédiatement que tout mouvement de la dislocation **a** vers le centre de la goutte entraînerait un déplacement de la dislocation **b** dans le même sens, et qu'il se traduirait par des dissipations supplémentaires inutiles.

Au total, nous dissocions le mouvement du bord externe de la bicouche, qui peut être absent alors que les molécules en contact avec le substrat sont mobiles (à RH 70%), l'état gelé de ces molécules (et de la dislocation **a**) quand l'atmosphère est « sèche » (à RH 30%).

Après avoir décrit la grande variété des phénomènes observés quand on varie l'humidité de l'atmosphère, rappelons finalement que le résultat essentiel de ce chapitre, ou du moins le plus conforme aux objectifs globaux de ce travail, est la mise en évidence de la forte dépendance des tailles de rafts avec les tailles de gouttes dans la situation sèche, rapportée au paragraphe III.1.6.

La même expérience pourrait être reproduite sur des systèmes plus significatifs pour des biologistes, comme des mélanges DOPC/SPM/cholestérol, et poussée beaucoup plus loin en observant directement l'interaction des rafts avec d'autres molécules biologiques. Des expériences similaires sont également envisageables sur des membranes cellulaires naturelles.

D'un point de vue plus appliqué, ce chapitre démontre qu'en donnant la possibilité de balayer un large éventail de situations en un temps modeste, la technique SEEC associée à ce genre d'observations permettra d'identifier rapidement les conditions d'obtention de spots d'épaisseur moléculaire avec les propriétés souhaitées. Les études rapportées dans ce manuscrit sont effectuées à l'air, mais rien n'interdit maintenant de les mener en immersion.

## IV. Références bibliographiques

- [1] M.C. Giocondi, D. Yamamoto, E. Lesniewska, P.E. Milhiet, T. Ando, C. Le Grimellec, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Biomembranes* 1798/4 (2010) 703.
- [2] L. Kam, S.G. Boxer, *Langmuir* 19/5 (2003) 1624.
- [3] D.R. Heine, A.R. Rammohan, J. Balakrishnan, *Molecular Simulation* 33/4-5 (2007) 391.
- [4] T.H. Anderson, Y. Min, K.L. Weirich, H. Zeng, D. Fygenson, J.N. Israelachvili, *Langmuir* 25/12 (2009) 6997.
- [5] I. Reviakine, A. Brisson, *Langmuir* 17/26 (2001) 8293.
- [6] A.A. Brian, H.M. McConnell, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 81/19 (1984) 6159.
- [7] L.A. Kung, L. Kam, J.S. Hovis, S.G. Boxer, *Langmuir* 16/17 (2000) 6773.
- [8] G. Van Meer, *Embo Journal* 24/18 (2005) 3159.
- [9] C. Virginie, *Universié Pierre et Marie Curie, Paris, 2006.*
- [10] P.R. Cullis, B. Dekruiff, *Biochimica Et Biophysica Acta* 559/4 (1979) 399.
- [11] K.N.J. Burger, *Traffic* 1/8 (2000) 605.
- [12] R. Lipowsky, and, E. Sackmann, *Structure and Dynamics of Membranes, Handbook of Biological Physics, 1995.*
- [13] W.H. Binder, V. Barragan, F.M. Menger, *Angewandte Chemie-International Edition* 42/47 (2003) 5802.
- [14] R. Koynova, M. Caffrey, *Biochimica Et Biophysica Acta-Reviews on Biomembranes* 1376/1 (1998) 91.
- [15] O.G. Mouritsen, *Chemistry and Physics of Lipids* 57/2-3 (1991) 179.
- [16] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and surface forces / Jacob N. Israelachvili, Academic Press, London ; San Diego :, 1991.*
- [17] T. Heimburg, *Biophysical Journal* 78/3 (2000) 1154.
- [18] K.A. Riske, R.P. Barroso, C.C. Vequi-Suplicy, R. Germano, V.B. Henriques, M.T. Lamy, *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1788/5 (2009) 954.
- [19] P.C. Mason, B.D. Gaulin, R.M. Epand, G.D. Wignall, J.S. Lin, *Physical Review E* 59/3 (1999) 3361.
- [20] R.A. Parente, B.R. Lentz, *Biochemistry* 23/11 (1984) 2353.

- [21] T. Heimburg, *Biochimica Et Biophysica Acta-Biomembranes* 1415/1 (1998) 147.
- [22] M.P. Hentschel, F. Rustichelli, *Physical Review Letters* 66/7 (1991) 903.
- [23] M. Edidin, *Trends in Cell Biology* 11/12 (2001) 492.
- [24] S. Thomas, A. Preda-Pais, S. Casares, T.D. Brumeanu, *Mol. Immunol.* 41/4 (2004) 399.
- [25] Z. Korade, A.K. Kenworthy, *Neuropharmacology* 55/8 (2008) 1265.
- [26] L.J. Pike, *Journal of Lipid Research* 50 (2009) S323.
- [27] S. Paladino, D. Sarnataro, C. Zurzolo, *International Journal of Medical Microbiology* 291/6-7 (2002) 439.
- [28] L.J. Pike, *Journal of Lipid Research* 47/7 (2006) 1597.
- [29] R.G.W. Anderson, K. Jacobson, *Science* 296/5574 (2002) 1821.
- [30] A. Rietveld, K. Simons, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Reviews on Biomembranes* 1376/3 (1998) 467.
- [31] K. Simons, G. Vanmeer, *Biochemistry* 27/17 (1988) 6197.
- [32] K. Simons, E. Ikonen, *Nature* 387/6633 (1997) 569.
- [33] S. Munro, *Cell* 115/4 (2003) 377.
- [34] M.C. Giocondi, L. Pacheco, P.E. Milhiet, C. Le Grimellec, *Ultramicroscopy* 86/1-2 (2001) 151.
- [35] P.E. Milhiet, C. Domec, M.C. Giocondi, N. Van Mau, F. Heitz, C. Le Grimellec, *Biophysical Journal* 81/1 (2001) 547.
- [36] A.W. Szmodis, C.D. Blanchette, A.A. Levchenko, A. Navrotsky, M.L. Longo, C.A. Orme, A.N. Parikh, *Soft Matter* 4/6 (2008) 1161.
- [37] T. Baumgart, S.T. Hess, W.W. Webb, *Nature* 425/6960 (2003) 821.
- [38] P.I. Kuzmin, S.A. Akimov, Y.A. Chizmadzhev, J. Zimmerberg, F.S. Cohen, *Biophysical journal* 88/2 (2005) 1120.
- [39] A.J. Garcia-Saez, S. Chiantia, P. Schwille, *Journal of Biological Chemistry* 282/46 (2007).
- [40] M.C. Giocondi, V. Vie, E. Lesniewska, P.E. Milhiet, M. Zinke-Allmang, C. Le Grimellec, *Langmuir* 17/5 (2001) 1653.
- [41] A. Talla, Y. Jannot, C. Kapseu, J. Nganhou, *Sci. Aliments* 21/5 (2001) 499.
- [42] O. Noel, J.-L. Buraud, L. Berger, D. Ausserre, *Langmuir* 26/8 (2010) 6015.
- [43] X. Zhang, F.K. Lee, O.K.C. Tsui, *Macromolecules* 41/21 (2008) 8148.

- [44] J.H. Maas, G.J. Fler, F.A.M. Leermakers, M.A. Cohen Stuart, *Langmuir* 18/23 (2002) 8871.
- [45] C.B. Yuan, J. Furlong, P. Burgos, L.J. Johnston, *Biophysical Journal* 82/5 (2002) 2526.
- [46] D.J. Müller, Y.F. Dufrêne, *Trends in Cell Biology* 21/8 461.
- [47] D. Oettel, TU Bergakademie Freiberg (2009).
- [48] J. Raedler, H. Strey, E. Sackmann, *Langmuir* 11/11 (1995) 4539.

# Conclusion

L'objectif de cette thèse était d'exploiter les effets de taille de membranes supportées pour en explorer la thermodynamique.

Il nous supposait capables de créer et de maîtriser ces objets, ce qui a justifié beaucoup d'efforts, avec un résultat partiellement satisfaisant. Notons cependant que les monocouches décrites à la fin du chapitre IV, obtenues tout à la fin de ce travail, pourraient constituer ces objets idéaux. Nous n'avons pas eu la possibilité de les exploiter pendant la durée (celle aussi, finie) de cette thèse.

Sur des objets « assez » satisfaisants (nano-gouttes stratifiées dans le cas des copolymères, tricouches hors d'équilibre dans le cas des phospholipides), nous avons cependant bien réussi à prouver la validité de notre postulat initial, en montrant que la structure de membranes supportées d'étendue finie dépend fortement de cette étendue.

Mieux, nous avons enclenché une véritable étude thermodynamique des membranes finies de copolymères, et obtenu sur ces systèmes des informations nouvelles et quantitatives parfaitement cohérentes avec notre approche théorique. Dans le cas des phospholipides, nous avons visualisé un effet amusant, qui est le déplacement d'une transition liquide/solide par la pression de Laplace, mais qui prendrait tout son sens en transposant l'étude aux systèmes de rafts chers aux biophysiciens. La possibilité de visualiser ces domaines sans marqueur par la technique SEEC est en elle-même une information utile.

Et puis nous avons pu mesurer à quel point la structure et la dynamique de ces systèmes sont interdépendantes, au point qu'il apparaît difficile de considérer que les structures transitoires peuvent être décrites par des règles d'équilibre, même quand les cinétiques sont très lentes, et difficile de considérer que la dynamique de ces systèmes a la moindre chance d'être comprise sans en percer la structure. L'influence qualitative de la taille des gouttes porte d'ailleurs autant sur la dynamique que sur la statique des objets.

Et puis nous avons été spectateurs d'un enchevêtrement de phénomènes variés que n'aurions même pas soupçonnés sans une observation directe, et dont la description complète reste un défi. Pour ne pas refaire l'inventaire de ces phénomènes décrits au cours des chapitres III et IV, surtout du chapitre IV, nous pouvons tenter d'isoler les questions ouvertes qui nous semblent les plus intéressantes :

- i. Pourquoi les liquides stratifiés ont-ils tant de mal à produire des situations de mouillage avérées ?

- ii. Quel rôle jouent exactement les dislocations dans la structure et la dynamique de ces empilements de quelques couches ? Peut-on réduire la description macroscopique de ces nano-gouttes stratifiées à un édifice de dislocations ?
- iii. Quelle est la mobilité des molécules dans la première monocouche et comment varie-t-elle avec leur environnement (humidité, température, composition, et... pression !)
- iv. Pourquoi la forme macroscopique des côtés des nano-gouttes stratifiées, facettées ou non, est-elle courbée ?
- v. Quelle est la structure du défaut ponctuel entre les dislocations de type **a** et **b** dans une tricouche (*cf.* Figure IV. 50) ?
- vi. Quelle est l'interdépendance entre l'ancrage des molécules de la couche en contact avec le solide et le comportement de mouillage des autres étapes ?
- vii. Quelle est la géométrie des dislocations dans les empilements multi-strates ?
- viii. Quel mécanisme déclenche la pousse des cheveux de Pelé ?
- ix. Nous avons abordé deux systèmes amphiphiles : les copolymères et les lipides. A quoi s'attendre avec des cristaux liquides ?

Enfin, nous pensons que ce manuscrit donne un exemple des investigations possibles par la technique SEEC pour identifier des situations exploitables dans la fabrication si difficile de plots de biopuces réguliers et pour définir les protocoles nécessaire à leur fabrication, voire à leur utilisation.

Comme nous l'avions annoncé au départ, ce travail est largement exploratoire et notre principale ambition est que ce manuscrit donne envie de prolonger nos études.

# Nomenclature

### Lettres latines

$a$  : Longueur du segment statistique de khun

$A$  : Constante de Hamaker

$d$  : Epaisseur d'une couche mince

$e$  : Epaisseur du film

$e$  : Epaisseur de couche de silice

$e_{eq}$  : Epaisseur à l'équilibre

$E_\alpha$  : Champ à la sortie de l'analyseur

$E_i$  : Amplitude

$E_r$  : Amplitude réfléchie

$E_r$  : Champ parallèle au plan d'incidence

$E_s$  : Champ perpendiculaire au plan d'incidence

$E_t$  : Amplitude réfractée

$f_b$  : Energie libre de compression d'un smectique

$F$  : Energie libre du film

$F_c(l)$  : Energie libre des deux chaînes de copolymères

$F_{c eq}$  : Energie libre à l'équilibre

$I_\alpha$  : Intensité lumineuse après l'analyseur

$l$  : demi période lamellaire

$\int$  : Ligne de contact

$l_0$  : Epaisseur d'équilibre pour une monocouche dans l'état de référence

$l_\infty$  : Epaisseur d'équilibre pour une monocouche infinie

$L$  : Epaisseur lamellaire

$L_0$  : Epaisseur d'équilibre d'une bicouche dans l'état de référence

$L_\infty$  : Epaisseur d'équilibre d'une bicouche infinie

$m$  : Entier

$N$  : Nombre de molécules

$n$  : Indice de milieu

$n_0$  : Indice de milieu incident

$n_1$  : Indice d'une couche mince

$N$  : Nombre de monomères

$p_e$  : Pression à l'extérieur

$p_i$  : Pression à l'intérieur

$\Delta p$  : Pression de Laplace

$P_2$  : Pression bidimensionnelle smectique

$r_{0I}, r_{10}$  : Coefficient de Fresnel en réflexion

$r_g = r_{cm}$  : Coefficient de réflexion global

$R$  : Rayon

$S$  : Paramètre d'étalement

$S_0$  : Paramètre d'étalement associé aux forces à courtes portées

$t_{0I}, t_{10}$  : Coefficient de Fresnel en transmission

### **Lettres Grecques**

$\alpha$  : Paramètre voisin de l'unité

$B_e$  : Coefficient de compressibilité élastique en volume

$B_S$  : Coefficient de compressibilité élastique en surface

$\beta$  : Déphasage

$\beta$  : Coefficient numérique

$\gamma$  : Tension interfaciale

$\gamma_{LS}$  : Tension interfaciale liquide-solide

$\gamma_{LV}$  : Tension interfaciale liquide-air

$\gamma_{SV}$  : Tension interfaciale solide-air

$\gamma_{AB}$  : Tension interfaciale entre les deux espèces du copolymère

$\varepsilon$ : Variation de la surface de molécule

$\theta$ : Angle de contact

$\theta_0$ : Angle d'incidence

$\lambda$ : Longueur d'onde

$\mu$ : Potentiel chimique de la bicouche

$\kappa_\beta$ : Constante de Boltzman

$\xi$ : Longueur de dislocations

$\Pi$ : Produit des deux coefficients de Fresnel

$\Pi(e)$ : Pression de disjonction

$\Pi''(e)$ : Dérivé seconde de la pression de disjonction

$P_{(e)}$ : Terme additionnel

$\sigma$ : Somme des deux coefficients de Fresnel

$\Sigma$ : Aire de solide couverte par le film

$\Sigma_c$ : Aire par molécule

$\Sigma_{c\infty}$ : Surface par molécule dans l'état de référence

$\tau$ : Tension de ligne

$\varphi$ : Azimut

$\phi$ : Angle entre polariseur et analyseur

$\Omega$ : Volume du liquide

# Liste des figures

<b>Figure I. 1 :</b> Principe de la microscopie à force atomique et les différentes parties de l'appareillage	7
<b>Figure I. 2 :</b> Couche mince classique	9
<b>Figure I. 3 :</b> Principe de fonctionnement de la technique SEEC [2]	13
<b>Figure I. 4 :</b> Vue du dessus	13
<b>Figure II. 1 :</b> Goutte liquide sur une surface solide montre une ligne de contact $\int$ , l'angle de contact $\theta$ et les tensions interfaciales $\gamma_{LV}$ , $\gamma_{LS}$ et $\gamma_{SV}$ [9].	23
<b>Figure II. 2:</b> Schéma de la pression de disjonction $\Pi e$ , en fonction de l'épaisseur du film $e$ , film stable (courbe en trait plein), instable (courbe en pointillés) et métastables (courbe brisée) [12].	25
<b>Figure II. 3:</b> Film précurseur avancé en avant de la goutte sur un substrat solide, où $\theta_a$ est l'angle de contact apparent de la goutte [9]	28
<b>Figure II. 4:</b> Structure lamellaire d'un copolymère dibloc A-B	29
<b>Figure III. 1 :</b> Structuration de copolymère bloc	42
<b>Figure III. 2:</b> Représentation des nanostructures formées par un copolymère dibloc AB. Les domaines roses et bleus représentent respectivement les blocs A et B.	43
<b>Figure III. 3:</b> Représentation schématique des différents régimes décrivant l'organisation des copolymères à blocs en fonction du pouvoir de ségrégation $\chi N$ . $\Phi A$ représente l'amplitude des fluctuations locales de composition[7].	44
<b>Figure III. 4 :</b> Organisation des lamelles empilées. Les couches bleues et roses représentent respectivement les blocs A et B.	45
<b>Figure III. 5:</b> Les dislocations d'un smectique. a) Dislocations de translation coin. b) Dislocation de translation vis. c) Dislocations de rotation +1/2. d) Dislocation de rotation -1/2 [9].	46
<b>Figure III. 6 :</b> Schématisation du défaut au niveau d'une marche entre deux étages d'une goutte terrassée de copolymère di-blocs symétrique [2]	47
<b>Figure III. 7 :</b> Schéma d'un dislocation coin au bord d'un trou à la surface d'un film de copolymère PS-PVP [10].	47

- Figure III. 8:** a) Image AFM d'« amplitude erreur » b) schéma d'une goutte ordonnée désignant les paramètres pertinents : épaisseur de bicouche  $L$ , rayon de disque  $R_i$ , tension de bord  $\gamma$ , et la largeur de terrasse  $w_i$  selon la réf. [6] **49**
- Figure III. 9:** (a) Image AFM en 3D de la goutte de copolymère bloc présentée en fig. 8. (b) La goutte simulée pour le meilleur ajustement du modèle. Pour faciliter la comparaison, le même rendu de surface est utilisée [6]. **50**
- Figure III. 10:** Profil AFM et fit d'une goutte de PS-b-PMMA a) désordonnée sphérique (27K), b) ordonnée hyperbolique (55.6K) ; c) Diagramme de phase d'une goutte ordre/désordre en fonction de la masse moléculaire à une température de 180°C. **51**
- Figure III. 11 :** Représentation schématique d'une goutte de copolymère dibloc AB symétrique ( $f = 0,5$ ) avec 3 périodes de couches lamellaires circulaires dans une géométrie en terrasse [5]. B) Représentation de dislocation au bord d'une goutte de cristaux liquides selon Ostwald **52**
- Figure III. 12 :** Diagramme de phase de PS-b-PBMA [23] **54**
- Figure III. 13 :** Variation de la période lamellaire  $L$  en fonction de  $M_n$  sur des films de P(S(D)-nBMA) recuit à 151°C[35]. **56**
- Figure III. 14:** Formule chimique de l'hexaméthylsilazane (HMDS) **59**
- Figure III. 15:** Représentation schématique de la surface de silice greffée par de l' HDMS [42]. **60**
- Figure III. 16:** Procédure de dépôt de nano-gouttes de copolymères par impression (transferprinting) [43]. **61**
- Figure III. 17:** Schéma 3D du processus de création de modèles des films SSQ (silesquioxane) par la technique de RUV-NIL [46]. **62**
- Figure III. 18:** Evolution du rayon des strates  $R_i$ s en fonction du temps de recuit sous vide à 170°C (1<sup>ère</sup> rampe) **64**
- Figure III. 19:** A) : Evolution de l'épaisseur totale  $E_i T$ , B) : Evolution du volume totale  $V_i T$  en fonction du temps de recuit. **65**
- Figure III. 20:** Images topographiques d'AFM et profils de l'évolution de la forme de deux nano-gouttes différentes (1 et 3) de 82K déposées sur surface hydrophile recuites sous vide en fonction du temps de recuit. **66**
- Figure III. 21 :** Images topographiques d'AFM et Profil de goutte de PS-b-PBMA 82K sur surface hydrophile recuite sous vide A) Goutte désordonnée recuit à 120°C. B) Goutte recuite à 170°C. C) la même goutte que B) recuite à nouveau 120°C **68**

- Figure III. 22 :** Deux nano-gouttes différentes de 63K sur surface hydrophile recuites sous argon une à 170°C et l'autre à 275°C. **69**
- Figure III. 23:** Images topographique AFM de l'évolution de la nano-goutte 82K en fonction de deux rampes de T°C successives (recuit sous vide). La LDOT est 150°C pour le 82K. **71**
- Figure III. 24:** Images topographies AFM de l'évolution de la nano-goutte 82K au cours de deux rampes de T°C (recuit sous vide). La LDOT est 150°C pour le 82K. **72**
- Figure III. 25 :** A) Variation de  $R_{is}$  en fonction de la T°C (i représente le numéro de la goutte et s le numéro de la strate). B) Zoom sur l'évolution des strates supérieures en fonction de la T°C, du PS-b-PBMA 82K sous vide. **74**
- Figure III. 26:** A) Variation de l'épaisseur totale de chaque nano-goutte ( $E_iT$ ), B) Variation de  $V_iT$  en fonction de la T°C. (82K recuit sous vide) **75**
- Figure III. 27:** A) Variation de  $R_{is}$  en fonction de la T°C. B) Variation de l'épaisseur totale de chaque nano-goutte ( $E_iT$ ) en fonction de la T°C, PS-b-PBMA 82K recuit sous vide. **77**
- Figure III. 28 :** Variation de  $V_iT$  (volume total) de chaque nano-goutte de PS-b-PBMA 82K recuit sous vide en fonction de la T°C. **78**
- Figure III. 29 :** Image topographie AFM et profil d'une même nano-goutte 82K recuite à 170°C au début sous Argon puis sous vide puis sous Argon pendant 24h à chaque recuit. **79**
- Figure III. 30:** Nano-goutte de PS-b-PBMA (82K) recuit sous vide à 170°C pendant 24 heures sur surface hydrophobe. Micrographie en AFM B) Profil C) Angle de contact **83**
- Figure III. 31:** Représentation de la structure interne **84**
- Figure III. 32:** Images topographique AFM d'une goutte stratifiée et d'un plot de PS-b-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide pendant 48h. **85**
- Figure III. 33:** Nano-goutte de PS-b-PBMA (63K) recuite sous argon à 170°C pendant 24 heures sur substrat hydrophile **87**
- Figure III. 34 :** Nano-goutte de PS-b-PBMA (63K) recuit sous vide à 170°C pendant 24 heures **88**
- Figure III. 35:** Nano-goutte de PS-b-PBMA (82K) recuit sous vide à 170°C pendant 24 heures **89**
- Figure III. 36:** Courbes d'ajustement des différents profils des nano-gouttes 63K et 82K. **93**
- Figure III. 37:** Nano-goutte (plot) de PS-b-PBMA (63K) recuit sous vide à 170°C pendant 24h **96**
- Figure III. 38:** Dislocation en bord de lamelle **97**

<b>Figure III. 39:</b> Recouvrement des dislocations	<b>97</b>
<b>Figure III. 40 :</b> Angle de contact au point d'inflexion pour une nano-goutte multi-strates et un plot.	<b>97</b>
<b>Figure III. 41:</b> Nano-goutte de PS-b-PBMA (63K) recuit sous vide à 170°C sur surface super hydrophile.	<b>100</b>
<b>Figure III. 42 :</b> Nano-gouttes de PS-b-PBMA (63K) recuites sous vide sur surface super hydrophile avec leur profil. La colonne de gauche présente les nano-gouttes recuites à 170°C, la colonne de droite les mêmes nano-gouttes recuites à 160°C. Chaque colonne contient l'image topographique AFM, le profil, l'histogramme avec les valeurs des épaisseurs de chaque strate et la valeur de l'angle de contact.	<b>108</b>
<b>Figure III. 43 :</b> Représentation graphique des épaisseurs de chaque strate des nano-gouttes de PS-PBMA 63K sur des surfaces très hydrophiles recuites sous vide à 170°C puis à 160°C.	<b>110</b>
<b>Figure III. 44 :</b> Courbe d'ajustement parabolique des profils des différentes nano-gouttes PS-b-PBMA 63K sur surface super hydrophile. La colonne de gauche présente les nano-gouttes recuites à 170°C, la colonne de droite les mêmes nano-gouttes recuites à 160°C.	<b>112</b>
<b>Figure III. 45 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 160°C sous vide pendant 48h en fonction: A) de $1/R_M$ B) de $(1/R)_M$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux	<b>116</b>
<b>Figure III. 46 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 160°C sous vide pendant 48h en fonction : A) de $1/R_M < 1$ , B) de $(1/R)_M < 1$	<b>118</b>
<b>Figure III. 47 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire des plots de PS-PBMA 63K à 160°C sous vide pendant 48h en fonction $1/R > 1$ .	<b>120</b>
<b>Figure III. 48 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 170°C et 160°C sous vide en fonction : A) de $1/R_M < 1$ , B) de $(1/R)_M < 1$	<b>122</b>
<b>Figure III. 49:</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 170°C sous argon en fonction : A) de $1/R_M$ , B) de $(1/R)_M$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux	<b>124</b>
<b>Figure III. 50 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 63K à 170°C sous argon en fonction de : A) $1/R_M < 1$ , B) $(1/R)_M < 1$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux.	<b>125</b>
<b>Figure III. 51:</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire des plots de PS-PBMA 63K à 170°C sous argon en fonction de $1/R > 1$	<b>126</b>

<b>Figure III. 52 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide en fonction : A) de $1/R_M$ , B) de $(1/R)_M$ . Les pointillés sont des guides pour les yeux	<b>128</b>
<b>Figure III. 53 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide en fonction de : A) $1/R_M < 0,77\mu\text{m}^{-1}$ ; B) pour $(1/R)_M < 0,7\mu\text{m}^{-1}$	<b>129</b>
<b>Figure III. 54:</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K sur surface hydrophile recuites à 170°C sous vide en fonction de $1/R < 0,7$	<b>130</b>
<b>Figure III. 55 :</b> Evolution de l'épaisseur lamellaire moyenne des nano-gouttes de PS-PBMA 82K à différentes $T^\circ$ sous vide en fonction de $1/R_M$	<b>131</b>
<b>Figure IV. 1:</b> Formule détaillée de la phosphatidylsérine (PS), la phosphatidylcholine (PC), la phosphatidyléthanolamine (PE), et le phosphatidylinositol (PI). B) (a) Structure et formule chimique d'un phospholipide : la phosphatidylcholine, à gauche : modèle compact au centre : formule chimique. (b) Représentation symbolique des phospholipides. (c) Modèle de l'orientation des phospholipides dans la membrane. Données adaptées de[9].	<b>142</b>
<b>Figure IV. 2:</b> Différentes formes possibles des lipides membranaires et les structures d'auto-assemblage qui leur correspondent. Adapté de [11].	<b>144</b>
<b>Figure IV. 3:</b> Représentation des différentes phases d'une bicouche lipidique.	<b>146</b>
<b>Figure IV. 4:</b> Représentation de la phase ripple, d'après [17].	<b>147</b>
<b>Figure IV. 5:</b> Dispositif expérimentale pour le dépôt de la nano-goutte	<b>151</b>
<b>Figure IV. 6:</b> Phénomène de mouillage d'une goutte d'Egg PC	<b>154</b>
<b>Figure IV. 7 :</b> Tricouche moléculaire	<b>155</b>
<b>Figure IV. 8:</b> Rétraction de la bicouche.	<b>158</b>
<b>Figure IV. 9 :</b> Apparition des étages supérieurs.	<b>159</b>
<b>Figure IV. 10:</b> Restructuration des patches	<b>160</b>
<b>Figure IV. 11 :</b> Déstructuration de la bicouche	<b>161</b>
<b>Figure IV. 12 :</b> Evolution des îlots supérieurs	<b>162</b>
<b>Figure IV. 13:</b> Variation de la distance entre deux patches avec le temps	<b>163</b>
<b>Figure IV. 14 :</b> Mesure de la taille caractéristique des patches d avec Mountains.	<b>164</b>
<b>Figure IV. 15:</b> Décrochage de la bicouche	<b>166</b>

<b>Figure IV. 16 :</b> Formation des îlots.	<b>167</b>
<b>Figure IV. 17:</b> Dissolution des patches	<b>168</b>
<b>Figure IV. 18 :</b> Evolution de la distance entre deux patches au cours du temps.	<b>170</b>
<b>Figure IV. 19:</b> Rétraction de la bicouche	<b>173</b>
<b>Figure IV. 20 :</b> Croissance des étages supérieurs	<b>174</b>
<b>Figure IV. 21:</b> Décrochage de la bicouche	<b>177</b>
<b>Figure IV. 22:</b> Croissance des étages supérieurs	<b>178</b>
<b>Figure IV. 23 :</b> Evolution de la nano-goutte en fonction du temps	<b>181</b>
<b>Figure IV. 24 :</b> Image topographique AFM du bord de la nano-goutte	<b>181</b>
<b>Figure IV. 25 :</b> Monocouche de SPM déposée sur mica à une pression de 10 mN/m [45]. Taille de l'image ( $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ ), échelle en z, 5nm. [45].	<b>182</b>
<b>Figure IV. 26 :</b> a) Image topographique AFM du bord de la nano-goutte, b) et c) Profil du bord de la nano-goutte	<b>183</b>
<b>Figure IV. 27:</b> Image topographique AFM et le profil entre les cheveux de Pelé.	<b>184</b>
<b>Figure IV. 28 :</b> Taille caractéristique d des patches en fonction du rayon de la bicouche $R_2$ .	<b>186</b>
<b>Figure IV. 29:</b> Taille caractéristique d des patches en fonction $1/R_2$	<b>186</b>
<b>Figure IV. 30:</b> Evolution de la nano-goutte par SEEC.	<b>188</b>
<b>Figure IV. 31 :</b> A) Image topographique AFM au bord, B) Profil : mesure de l'épaisseur de la monocouche, C) Profil : mesure de l'épaisseur de la tricouche, D) Image topographique AFM au milieu (patches), E) Profil des patches.	<b>189</b>
<b>Figure IV. 32 :</b> A) Image topographique AFM au bord, B) Profil : mesure de l'épaisseur de la monocouche, C) Profil : mesure de l'épaisseur de la tricouche, D) Image topographique AFM au milieu (patches), E) Profil des patches.	<b>191</b>
<b>Figure IV. 33 :</b> A) Image topographique AFM au bord, B) Profil : mesure de l'épaisseur de la monocouche, C) Profil : mesure de l'épaisseur de la tricouche, D) Image topographique AFM au milieu (patches), E) Profil des patches	<b>192</b>
<b>Figure IV. 34:</b> A) Image topographique AFM au bord, B) Profil : mesure de l'épaisseur de la monocouche, C) Profil : mesure de l'épaisseur de la tricouche, D) Image topographique AFM au milieu (patches), E) Profil des patches	<b>193</b>
<b>Figure IV. 35 :</b> A) Image topographique AFM. cette image ne montre pas les patches à cause du choix de la palette mais qu'ils sont visibles, car ils apparaissent sur le profil B) Profil qui met en évidence la hauteur des étages supérieurs	<b>194</b>
<b>Figure IV. 36 :</b> Image SEEC d'une nano-goutte avec des nouilles.	<b>196</b>

<b>Figure IV. 37:</b> Evolution de la nano-goutte au cours du temps	<b>198</b>
<b>Figure IV. 38 :</b> Evolution de la nano-goutte après diminution de HR	<b>199</b>
<b>Figure IV. 39 :</b> Evolution de la nano-goutte en fonction de temps	<b>201</b>
<b>Figure IV. 40 :</b> Evolution de la nano-goutte après diminution de HR.	<b>202</b>
<b>Figure IV. 41 :</b> Evolution de la nano-goutte avec le temps	<b>206</b>
<b>Figure IV. 42 :</b> Evolution de la nano-goutte avec le temps	<b>210</b>
<b>Figure IV. 43:</b> Evolution de la nano-goutte à 70% avec des nouilles au cours du temps	<b>211</b>
<b>Figure IV. 44:</b> Visualisation de la monocouche à l'extrémité	<b>212</b>
<b>Figure IV. 45 :</b> Juxtaposition de deux morceaux complémentaires d'une même goutte. En haut à humidité de 70% de diamètre 149 $\mu\text{m}$ , en bas à humidité de 30% de diamètre 150,5 $\mu\text{m}$ .	<b>214</b>
<b>Figure IV. 46 :</b> Image topographique de SEEC d'une même monocouche et évolution du diamètre avec la variation de $T^\circ$ et RH.	<b>217</b>
<b>Figure IV. 47 :</b> A) Image topographique SEEC d'une monocouche B) Profil de cette monocouche.	<b>217</b>
<b>Figure IV. 48 :</b> Deux possibilités de dislocations	<b>218</b>
<b>Figure IV. 49:</b> Différenciation des bords mobiles, en rouge, des bords fixes, en noir et en jaune les points de contacts entre ces arcs	<b>220</b>
<b>Figure IV. 50 :</b> Deux types de dislocations le long du bord de la bicouche.	<b>221</b>
<b>Figure IV. 51 :</b> Cheveux de Pelé des volcans [47]	<b>222</b>
<b>Figure IV. 52 :</b> Une section horizontale de la goutte. 1, 2, 3, 4, 5,6 sont des coordonnées curvilignes le long de l'interface AB. Trait bleu : interface polaire/aliphatique (AB). Traits pointillés : les autres interfaces.	<b>223</b>

# Liste des tableaux

<b>Tableau III. 1 :</b> Paramètres de PS-b-PBMA 63K.	<b>57</b>
<b>Tableau III. 2:</b> Paramètres de PS-b-PBMA 82K.	<b>57</b>
<b>Tableau III. 3 :</b> Valeurs de l'épaisseur lamellaire de toutes les strates de chaque nano-goutte de 63K déposée sur surface très hydrophile et recuite sous vide à 170°C.	<b>109</b>
<b>Tableau III. 4 :</b> Valeurs de l'épaisseur lamellaire de toutes les strates de chaque nano-goutte de 63K déposée sur surface très hydrophile et recuite à sous vide à 160°C après un premier recuit à 170°C	<b>109</b>
<b>Tableau IV. 1:</b> Formule brute des acides gras et leur proportion dans l'Egg PC de notre étude. Ils sont nommés $C_n : m$ , où $n$ représente le nombre d'atomes de carbone et $m$ le nombre de doubles liaisons.	<b>150</b>
<b>Tableau IV. 2:</b> %HR en fonction de la nature du sel à T=25°C [41]	<b>152</b>

## **Erratum :**

Nous avons un doute concernant la masse molaire de copolymère 82K. Nous avons pris  $M_n = 82K$ , avec  $I_p = 1,04$ . Il se pourrait que ce soit en fait  $M_w = 82K$ , ce qui donnerait  $M_n = 79K$ . De très légères corrections s'ensuivraient tout au long du chapitre III. Ce point sera vérifié ultérieurement.