

Etude de l'adsorption de l'AOT en milieu saumure à une concentration fixée supérieure à la CVC

Afin de caractériser la structure de la couche adsorbée, ses propriétés physico-chimiques ainsi que le mécanisme d'adsorption, nous nous sommes focalisés sur les réponses obtenues avec la QCM-D à une concentration donnée : « Sol_1 » (Figure 64). Pour rappel, la solution « Sol_1 » est une solution d'AOT à 2.7CVC (0.24 g/L) dans une saumure NaCl à 15 g/L.

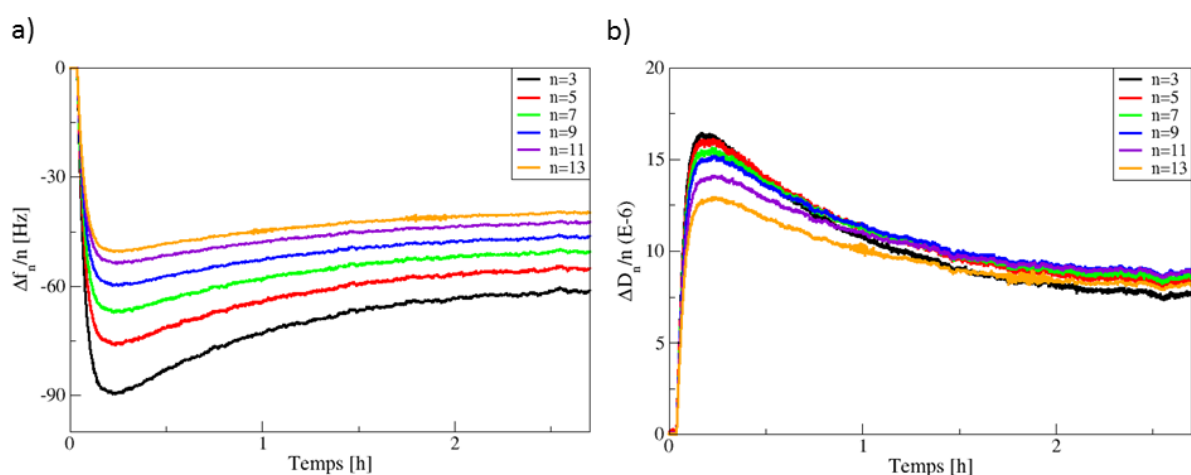


Figure 64 : Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH neutre (~ 6) et à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)/n$ b) variations de $\Delta D_n(t)/n$

Nous observons de fortes variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ dépendantes du rang de l'harmonique. Les cinétiques sont longues (~ 2h) et symétriques au regard des variations des fréquences et des dissipations. Aux valeurs plateau, les $\Delta f_n/n$ ne se recourent pas mais tous les $\Delta D_n/n$ se recourent.

Au vu des réponses « non classiques » obtenues avec la QCM-D, diverses interrogations ont émergé et sont présentées par la suite.

Quelle est la quantité de tensioactifs adsorbée sur la surface ?

La contribution de la masse de tensioactifs adsorbée est incluse principalement dans les variations des $\Delta f_n(t)/n$. Ces courbes n'étant pas superposées, le modèle de Sauerbrey n'est pas applicable et il faut alors utiliser un modèle plus complexe.

Quelle est la structure de la couche adsorbée ?

Les variations des $\Delta f_n(t)/n$ et des $\Delta D_n(t)/n$ ne sont pas superposées. Cette non superposition peut être due à une forte variation de la viscosité du liquide et/ou à l'existence d'une couche adsorbée non rigide ne se couplant pas parfaitement au mouvement du quartz.

Existe-t-il une variation de la viscosité du liquide ?

Les courbes de $\Delta f_n(t)/n$ et $\Delta D_n(t)/n$ sont symétriques : elles passent par un maximum puis le plateau d'adsorption est atteint au bout de ~ 2 h. Au vu de la symétrie des courbes, on pourrait penser que les réponses de la QCM-D proviennent essentiellement de la variation de la viscosité du liquide (cf : symétrie des courbes observées pour le glycérol *Figure 54*). Les variations de $\Delta f_n(t)/\sqrt{n}$ et de $\Delta D_n(t)/\sqrt{n}$ (présentées en Annexe 9d) ne sont pas superposées. Cependant, nous avons vu précédemment (*Figure 19* dans le Chapitre 2) que les solutions d'AOT au-dessus de la CVC n'avaient pas un comportement purement Newtonien (même si la gamme de taux de cisaillement choisie n'est pas équivalente au cisaillement induit par le quartz²⁴) ; les équations de Kanazawa et Gordon ne sont donc pas directement applicables.

Par ailleurs, il est difficile d'exploiter la cinétique de désorption (comme dans la partie 3.2.1.2.3 et illustrée *Figure 58*) car les courbes de désorption en fréquences et en dissipations sont immédiates et identiques (Annexe 13b). Cette remarque rend compte de l'existence d'interactions faibles entre la couche adsorbée et la surface (le temps de désorption étant du même ordre de grandeur que le temps de remplacement du liquide surnageant).

Quelle est la nature du couplage de la couche adsorbée avec la surface ?

Les fortes valeurs de dissipation obtenues peuvent être représentatives de l'existence d'un couplage faible de la couche adsorbée avec la surface du quartz (faible degré d'attachement à la surface). Cette hypothèse serait en accord avec la remarque effectuée précédemment concernant l'analyse de la cinétique de désorption.

²⁴ L'amplitude d'oscillation du cristal est de l'ordre de quelques nanomètres ou moins. La vitesse de la surface du quartz est de 1-10 cm.s⁻¹. La valeur moyenne du taux de cisaillement induit par le quartz dans un fluide de faible viscosité (comme l'eau) est de l'ordre de $\sim 10^5$ s⁻¹.

Quelle est la signification de la longue cinétique d'adsorption observée ?

Les longues cinétiques (~ 2h) observées peuvent témoigner de la réorganisation de la structure de la couche adsorbée à la surface. Nous observons que la cinétique d'adsorption est plus rapide que la cinétique de réorganisation à l'interface.

Dans la suite de ce travail, différents paramètres ont été variés afin de comprendre les réponses en fréquences et dissipations obtenues pour « Sol_1 » et tenter de répondre aux différentes interrogations énoncées ci-dessus. De plus, les mesures effectuées en réflectivité de neutron (partie 3.2.2) permettront de caractériser plus finement la structure de la couche adsorbée.

Le *Tableau 14* résume les différentes questions énoncées précédemment et les moyens mis en œuvre pour tenter d'y répondre. La discussion présentée dans la suite de ce travail suit la démarche proposée dans le tableau.

Tableau 14 : Démarche proposée pour tenter de fournir une caractérisation complète de la couche adsorbée obtenue pour « Sol_1 »

	Choix du paramètre	Expériences réalisées
Existe-t-il une variation de la viscosité du liquide ?	Formation d'une couche rigide avec un liquide de même viscosité	Adsorption de l'AOT dans la saumure sur l'alumine → formation d'une bicouche rigide
Quelle est la structure finale de la couche adsorbée ?	Augmentation de la concentration de l'AOT pour visualiser son influence	Adsorption de l'AOT à 5 g/L (55CVC) dans la saumure sur la silice
Quelle est la signification de la longue cinétique observée ?	Variation du pH des solutions tensioactives afin de modifier les interactions avec la surface	Adsorption de « Sol_1 » sur la silice à pH acide et à pH basique
Quelles sont les propriétés de la couche adsorbée ?	Idem (variation du pH)	
	Modélisation avec un modèle viscoélastique en supposant une couche non rigide homogène	Modélisation avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt

3.2.1.4.3. Discussion

3.2.1.4.3.1. Existe-t-il une variation de la viscosité du liquide η_{TA} ?

Formation d'une couche rigide sur l'alumine avec une solution d'AOT dans la saumure

Afin d'analyser l'effet de la variation de la viscosité η_{TA} produite par une solution d'AOT contenant des vésicules, nous avons étudié l'adsorption d'une solution d'AOT à une concentration située au niveau du « plateau d'adsorption » de l'isotherme présentée *Figure 63a* (entre CVC et 2.7CVC) sur l'alumine. L'adsorption de l'AOT à 1.3CVC sur l'alumine a donc été étudiée (*Figure 65*). En effet, nous avons vu précédemment (partie 3.2.1.2.2. et 3.2.1.2.3.) que lors de l'adsorption d'une couche rigide (dense et homogène) fortement couplée à la surface du quartz, les variations de $\Delta D_n(t)/n$ étaient essentiellement dues à la variation de la viscosité du liquide.

D'après les résultats obtenus en 3.2.1.2.2, une bicouche d'AOT sur l'alumine correspond à une variation de $\Delta f_3/3$ de ~ 12.4 Hz. Sur la *Figure 65a*, nous observons que les variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ dépendent légèrement du rang de l'harmonique.

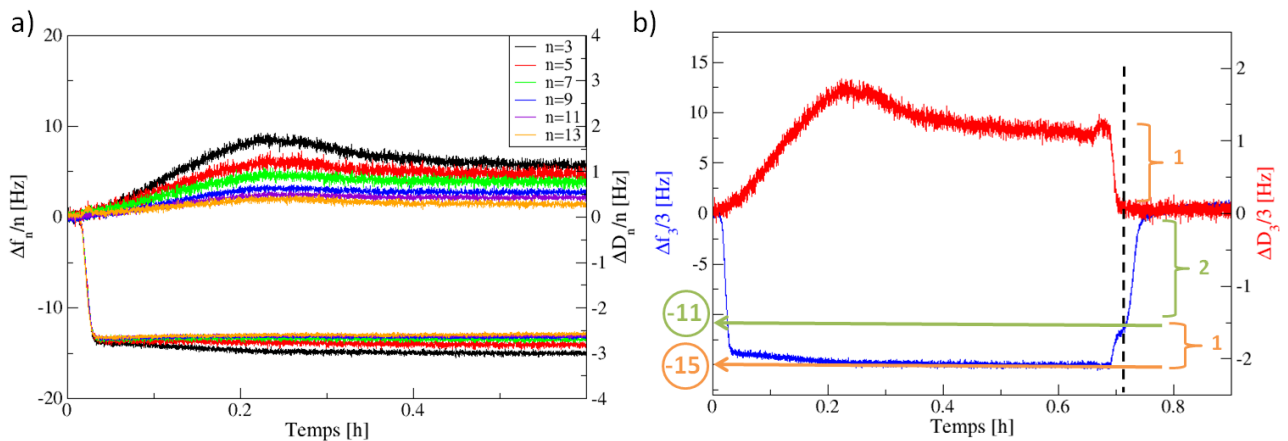


Figure 65: Adsorption de l'AOT (1.3CVC) dans la saumure sur l'alumine à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ b) Exploitation de la cinétique de désorption pour $n=3$. L'expérience a été répétée trois fois et les mesures sont répétables (Annexe 8c)

L'exploitation de la cinétique de désorption (*Figure 65b*) permet de séparer pour les $\Delta f_n/n$ la contribution liée à la variation de la viscosité du liquide (~ 4 Hz) de celle liée à la masse adsorbée (~ 11 Hz). La contribution de η_{TA} aux variations des $\Delta f_n/n$ est donc faible et

les variations de $\Delta D_n(t)/n$ sont négligeables ($< 2 \times 10^{-6}$)²⁵ : nous pouvons donc considérer que la variation de la viscosité du liquide est faible.

⇒ La variation de la viscosité de la solution tensioactive est supposée faible et ne permet pas d'expliquer les fortes variations de fréquences et de dissipations mesurées pour « Sol_1 ».

La même expérience a été réalisée pour une concentration plus élevée en AOT, toujours située sur le plateau d'adsorption de l'isotherme : 2CVC (Annexe 14b) et donne un résultat similaire.

Nous avons donc tenté de déterminer l'impact de cette faible variation de viscosité sur les courbes obtenues avec la QCM-D en étudiant l'adsorption de l'AOT dans la saumure à une concentration bien plus élevée.

Adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice en augmentant la concentration en tensioactifs

L'effet de la concentration en tensioactifs a ensuite été étudié en augmentant la concentration en AOT à 5 g/L (55CVC) : les réponses obtenues avec la QCM-D sont présentées sur la *Figure 66a*. On observe des réponses similaires à celles obtenues pour des solutions bien plus diluées (adsorption de « Sol_1 » : *Figure 64*).

Une comparaison des $\Delta f_n(t)/n$ obtenus pour « Sol_1 » et la solution d'AOT à 5 g/L (*Figure 66b*) met en évidence des valeurs plateau similaires, mais celles-ci sont atteintes plus tôt pour la solution plus concentrée ($< 1h$).

La dissipation ainsi que la fréquence sont donc peu sensibles à la variation de la viscosité du liquide η_{TA} dans le cas particulier de l'adsorption de l'AOT à 5 g/L dans la saumure sur la silice. De ce fait, on suppose que la couche adsorbée est non rigide, spatialement hétérogène et faiblement attachée à la surface. Cette hypothèse permettrait d'expliquer les grandes variations de dissipations mesurées.

²⁵ **Remarque** : on n'observe pas de minimum distinct sur les courbes de fréquences et de dissipations comme c'est le cas lors de la formation d'une bicouche à partir de vésicules (*Figure 59*). Etant donné que la bicouche peut être obtenue sans vésicules en solution (*Figure 56*), ce sont bien les monomères qui s'adsorbent à l'interface.

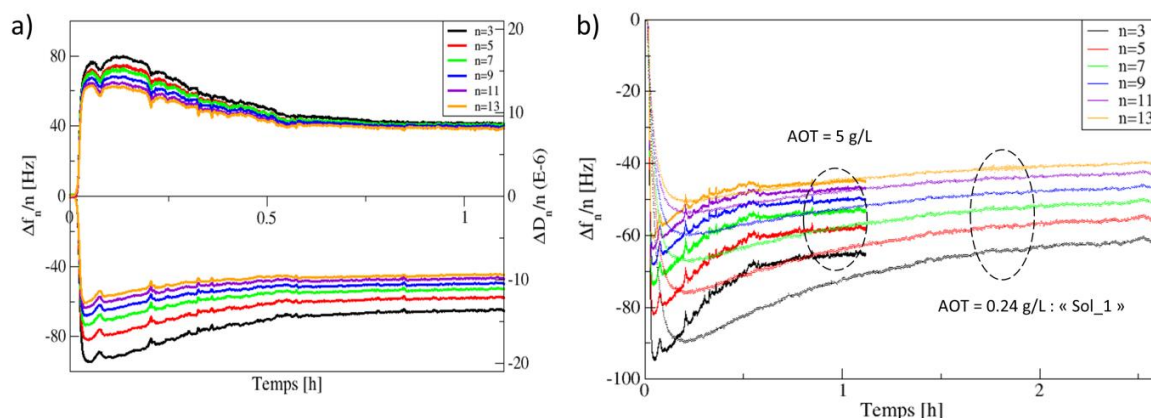


Figure 66 : a) Adsorption d'une solution plus concentrée d'AOT à 5 g/L (55CVC) dans la saumure et sur la silice à 20°C : variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ b) Comparaison des $\Delta f_n(t)/n$ obtenus pour « Sol_1 » et une solution d'AOT à 55CVC

Ainsi, l'augmentation de la concentration a un effet négligeable sur les valeurs plateau de $\Delta f_n/n$ (Tableau 15) et de $\Delta D_n/n$ (Tableau 16) mais a un réel impact sur la cinétique.

Tableau 15 : Comparaison des valeurs de $\Delta f_n/n$ obtenues au plateau d'adsorption pour « Sol_1 » et pour la solution concentrée à 5 g/L

	$-\Delta f_3/3$	$-\Delta f_5/5$	$-\Delta f_7/7$	$-\Delta f_9/9$	$-\Delta f_{11}/11$	$-\Delta f_{13}/13$
Sol_1	61.3	55.1	50.4	46.4	42.4	39.7
AOT 5 g/L	65.8	58.5	53.6	50.4	47.4	45.4

Tableau 16 : Comparaison des valeurs de $\Delta D_n/n$ obtenues au plateau d'adsorption pour « Sol_1 » et pour la solution concentrée à 5 g/L

	$\Delta D_3/3$	$\Delta D_5/5$	$\Delta D_7/7$	$\Delta D_9/9$	$\Delta D_{11}/11$	$\Delta D_{13}/13$
Sol_1	7.6	8.3	8.5	8.8	8.8	8.1
AOT 5 g/L	8.8	8.4	8.6	8.4	8.2	8.1

⇒ Les fortes dissipations mesurées seraient donc principalement dues à un couplage faible de la couche adsorbée non rigide avec la surface lui conférant une grande mobilité. L'existence d'un faible degré d'attachement de la couche avec la surface masquerait l'effet lié à la variation de la viscosité car l'énergie de vibration serait rapidement dissipée dans la couche adsorbée, dans la zone de contact et majoritairement dans le liquide présent à l'intérieur de la couche adsorbée.

Afin de comprendre quelle est la structure finale de la couche adsorbée à pH neutre, supposée non rigide, spatialement hétérogène et faiblement attachée à la surface, la nature des interactions tensioactifs/surface a été modifiée en variant le pH des solutions tensioactives.

3.2.1.4.3.2. Quelle est la structure finale de la couche adsorbée ? Modification des interactions vésicules/surface

L'objectif est de comparer les réponses de la QCM-D obtenues pour « Sol_1 » à un pH neutre (Figure 64) avec celles obtenues à un pH acide (~1.5) et à un pH basique (~9). Le PCN de la silice est estimé à ~2 (Annexe 7b). L'existence de vésicules à ces deux pH a été vérifiée par DLS et l'existence d'un fluide non-Newtonien par des mesures rhéologiques au Low shear (les résultats sont présentés dans l'Annexe 15).

pH acide : pH < PCN

Comme expliqué dans la partie 1.2.3.3, le mécanisme d'adsorption des vésicules dépend de la force des interactions vésicules/surface : à pH 1.5 la surface de silice est supposée chargée positivement et les interactions de l'AOT avec la silice sont alors de nature électrostatiques attractives. L'adsorption est alors favorisée.

Les variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ liées à l'adsorption de « Sol_1 » à pH acide sur la silice sont présentées sur la Figure 67. L'allure des courbes est similaire à celles présentées sur la Figure 59 correspondant à l'adsorption de vésicules suivie de leur rupture en bicouches. On suppose alors la formation d'une bicouche sur la silice à pH acide au bout de ~1h : cette bicouche est rigide ($\Delta D_n/n < 2 \times 10^{-6}$). Aux valeurs plateau, les $\Delta f_n/n$ sont quasiment superposées : on observe une légère déviation à une superposition parfaite ($\Delta f_3/3 \approx -32.2$ Hz et $\Delta f_{13}/13 \approx -28.2$ Hz).

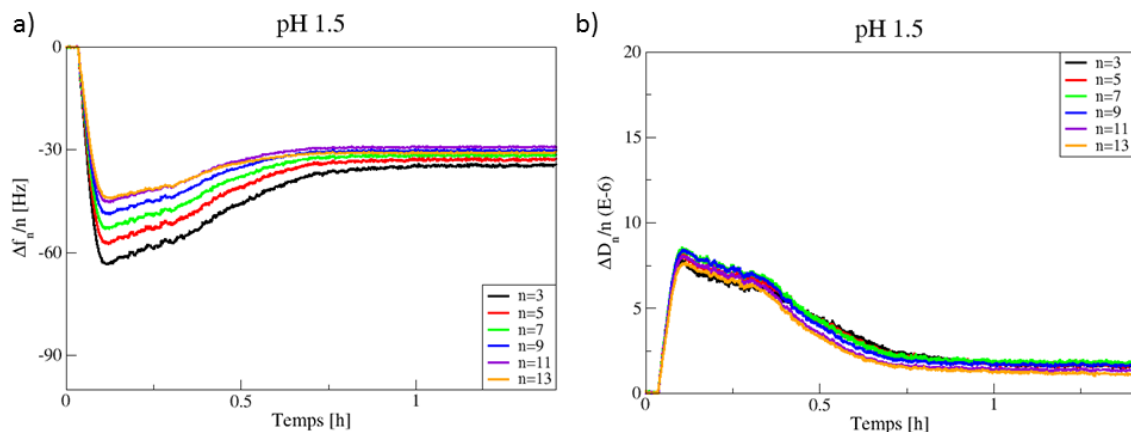


Figure 67 : Adsorption de « Sol_1 » à pH acide (~1.5) sur la silice à 20°C a) variations des $\Delta f_n(t)/n$ b) variations des $\Delta D_n(t)/n$

Les $\Delta f_n/n$ mesurés au plateau d'adsorption sont supérieurs aux valeurs théoriques calculées (~ 10.4 Hz) ainsi qu'aux valeurs expérimentales (~ 11.9 Hz) obtenues sur l'alumine pour une bicouche pure (partie 3.2.1.2.2.). Cet écart peut s'expliquer par la formation d'une bicouche non homogène ($\Delta D_n/n \neq 0$). Cette non rigidité (les $\Delta f_n/n$ ne sont pas parfaitement superposés) peut provenir de l'existence d'une petite fraction de vésicules co-adsorbées n'ayant pas rompu qui augmente alors la masse adsorbée sur la surface et donc les variations de $\Delta f_n/n$.

Nous pouvons remarquer la longue cinétique de rupture des vésicules (~ 45 min) : cela traduit le fait que les conditions ne sont pas optimales pour la rupture des vésicules même si elles sont favorisées par les interactions électrostatiques attractives. En effet, cette longue cinétique peut être due soit :

- à la faible concentration en tensioactifs
- à un caractère partiellement hydrophobe de la surface de la silice (Annexe 7f)
- à la valeur de pH proche du PCN (le PCN de la couche de silice déposée sur le quartz n'a pas été mesuré expérimentalement et peut être inférieur à 2)
- à la valeur du pH inférieure au pKa de l'AOT (2.84 [170], 2.94 [171], 3 [172]) : l'AOT est majoritairement sous sa forme associée dans la saumure à pH acide et ne porte pas de charge négative nette

Ce dernier point est le plus probablement responsable de la longue cinétique observée pour atteindre la bicouche.

⇒ La couche adsorbée formée au plateau d'adsorption à pH acide correspond à une structure dense et relativement homogène, fortement couplée à la surface du quartz (variations de $\Delta D_n/n$ faibles).

pH basique : pH \gg PCN

Dans cette configuration la surface de silice est négativement chargée (comme à pH neutre). Dans la plupart des cas, la densité de charges négatives sur la surface reste faible jusqu'à un pH ~ 6 mais augmente rapidement entre pH 6 et 11 [63,135]. Ainsi, la densité de charges négatives sur la surface est supérieure au pH basique (~ 9) par rapport au pH neutre, les répulsions électrostatiques entre les tensioactifs et la surface sont alors plus importantes à pH basique.

Les variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ liées à l'adsorption de « Sol_1 » à pH basique sur la silice sont présentées sur la *Figure 68*. Nous observons des allures de courbes similaires à celles obtenues à pH neutre (*Figure 64*) : les courbes passent par un maximum. Aux valeurs plateau, les courbes de $\Delta f_n/n$ et de $\Delta D_n/n$ ne se superposent pas.

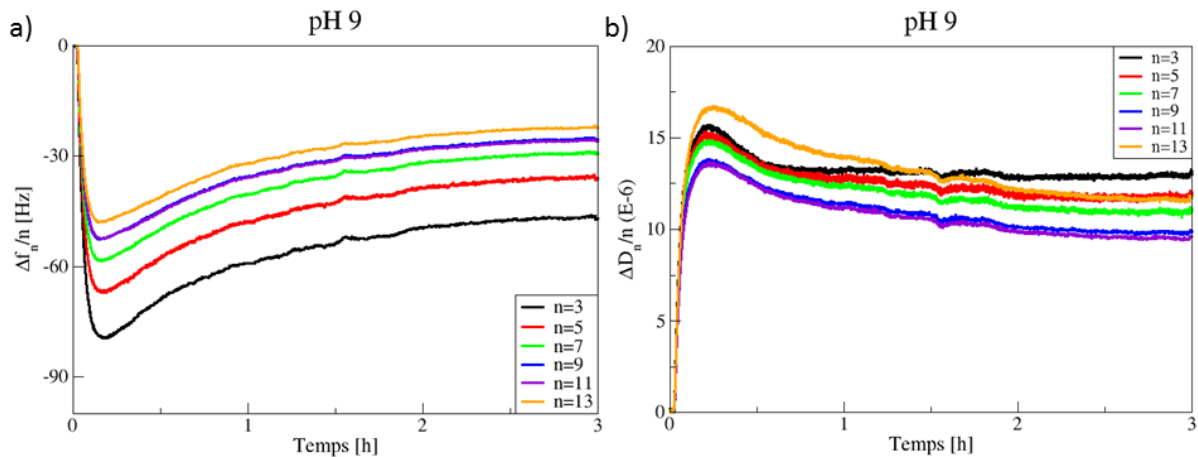


Figure 68 : Adsorption de « Sol_1 » à pH basique (~9) sur la silice à 20°C a) variations de $\Delta f_n(t)/n$ b) variations de $\Delta D_n(t)/n$

Au vu des fortes variations de dissipations observées (supérieures à celles mesurées à pH neutre), nous supposons l'existence d'une couche adsorbée très hétérogène et composée de vésicules. Les réponses obtenues semblent correspondre à un couplage très faible de la couche adsorbée avec la surface.

⇒ La couche adsorbée formée au plateau d'adsorption à pH basique semble correspondre à une structure très inhomogène. De plus, les fortes variations de $\Delta D_n/n$ semblent témoigner d'un couplage très faible de la couche adsorbée avec la surface du quartz.

Conclusion : comparaison des réponses obtenues aux 3 pH

Une comparaison des différentes cinétiques observées aux trois pH pour $\Delta f_3/3$ et $\Delta D_3/3$ est présentée sur la *Figure 69a* et la *Figure 70a* respectivement.

Aux pH neutre et basique, nous observons des profils similaires pour $\Delta f_3/3$ (seule l'amplitude de la variation est modifiée) mais les profils sont complètement différents pour $\Delta D_3/3$. Cette remarque est importante car elle montre l'intérêt de l'acquisition simultanée des

variations en fréquences et en dissipations. Sans les courbes de $\Delta D_n(t)/n$, il aurait été difficile de différencier les structures obtenues aux pH neutre et basique.

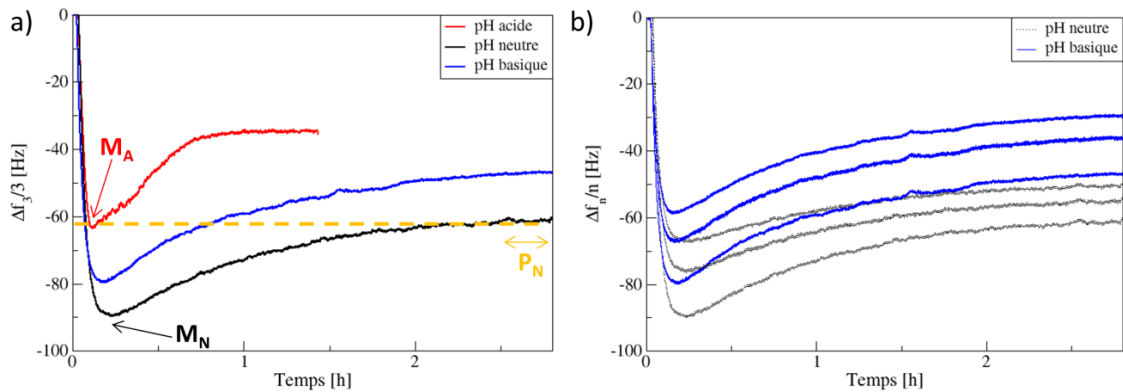


Figure 69 : Comparaison des réponses obtenues avec la QCM-D aux 3 pH étudiés avec « Sol_1 » a) Comparaison des cinétiques des variations de $\Delta f_3(t)/3$ b) Comparaison des $\Delta f_n(t)/n$ pour $n=3, 5$ et 7 pour les solutions à pH neutre et basique

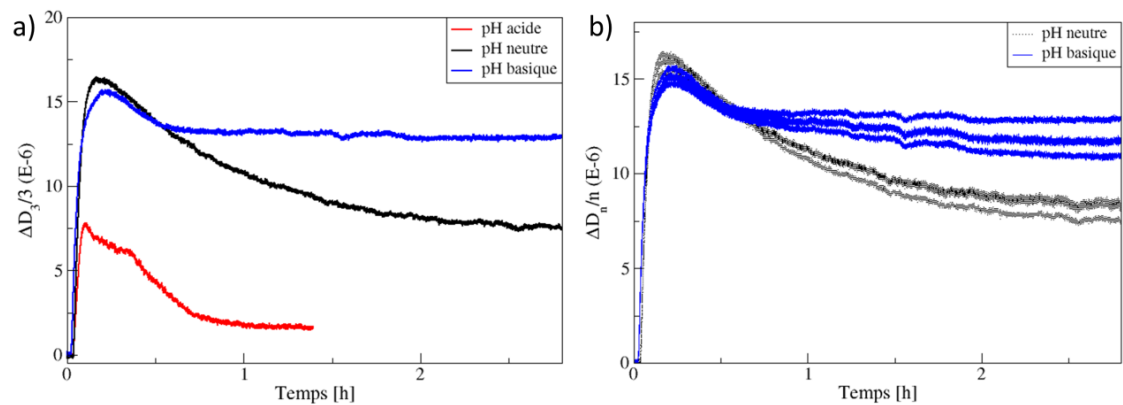


Figure 70 : Comparaison des réponses obtenues avec la QCM-D aux 3 pH étudiés avec « Sol_1 » a) Comparaison des cinétiques des variations de $\Delta D_3(t)/3$ b) Comparaison des $\Delta D_n(t)/n$ pour $n=3, 5$ et 7 pour les solutions à pH neutre et basique

Les Figure 69b et Figure 70b comparent les variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ respectivement, pour trois rang harmoniques (3, 5 et 7), obtenues aux pH neutre et basique. L'ajout de plusieurs harmoniques à la comparaison est appropriée car elle permet de mettre en évidence deux comportements différents (ce qui n'est pas le cas en se focalisant juste sur $\Delta f_3/3$ présenté Figure 69a). Aux valeurs plateau, les $\Delta f_n/n$ et les $\Delta D_n/n$ sont beaucoup plus dispersés au pH basique qu'au pH neutre : la couche adsorbée à pH basique est donc plus flexible. La variation plus faible de $\Delta f_3/3$ au pH basique par rapport au pH neutre, suggère une masse de vésicules adsorbées plus faible sur la surface. De plus, les valeurs de $\Delta D_3/3$

obtenues au plateau à pH basique sont supérieures à celles au pH neutre. Cette remarque suggère un couplage de la couche adsorbée avec la surface beaucoup plus faible à pH basique.

La comparaison des cinétiques aux pH acide et neutre (*Figure 69a*) montre que la variation de $\Delta f_3/3$ correspondant au minimum pour le pH acide, M_A , est plus faible que celle au minimum pour le pH neutre, M_N . La variation de la fréquence étant principalement reliée à une variation de masse adsorbée à la surface du quartz, la couche adsorbée à M_A contient moins de vésicules qu'à M_N . La variation de $\Delta D_3/3$ étant plus faible également à M_A que M_N , la couche adsorbée au pH acide à M_A est plus compacte et plus rigide qu'à M_N . Ceci semble démontrer que les vésicules adsorbées à pH acide sont plus aplaties qu'à pH neutre car le recouvrement de la surface est plus faible témoignant d'une interaction plus forte des vésicules à pH acide avec la silice (interprétation d'après [84]).

Enfin, nous observons que la variation de $\Delta f_3/3$ au minimum M_A à pH acide est du même ordre de grandeur que la valeur plateau P_N du pH neutre : nous supposons alors l'existence de vésicules aplaties à pH neutre au plateau d'adsorption.

Johannsmann et *al.* [173] ont montré que la zone de contact subit d'importantes déformations suite au cisaillement du quartz et que la dissipation rendait compte de la « souplesse » du film. Plus la dépendance au rang de l'harmonique est grande pour les $\Delta f_n/n$, plus la zone de contact peut subir des déformations élevées (souplesse élevée de la zone de contact). La *Figure 71* présente les variations des $(-\Delta f_n(t)/n)$ calculées sur les valeurs plateau en fonction du rang de l'harmonique.

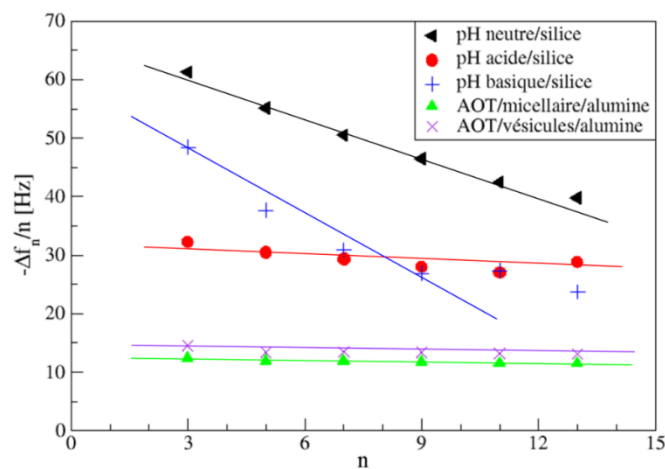


Figure 71 : Evolution des $(-\Delta f_n(t)/n)$ aux valeurs plateau en fonction du rang de l'harmonique

La dépendance en n augmente avec le pH : la zone de contact couche adsorbée/surface est donc de plus en plus faible et flexible avec le pH. La couche adsorbée est donc le plus fermement attachée à la surface au pH acide et le moins couplée à la surface au pH basique.

Ainsi, la combinaison des mesures des variations de fréquences ainsi que des dissipations à différentes harmoniques permet de mettre en évidence trois structures différentes de couches adsorbées en fonction du pH. Les hypothèses concernant la structure de la couche adsorbée en fonction du pH sont présentées ci-dessous :

- **pH acide** : formation d'une bicouche globalement dense en tensioactifs et homogène avec une faible portion de vésicules co-adsorbées → la couche adsorbée est fermement couplée à la surface du quartz car les variations de $\Delta D_n/n$ aux valeurs plateaux sont faibles ($< 2 \times 10^{-6}$)
- **pH basique** : formation d'une couche de vésicules adsorbées peu dense (faible portion de vésicules) et très inhomogène → la couche adsorbée est très peu couplée à la surface du quartz (interactions faibles)
- **pH neutre** : structure intermédiaire entre les 2 pH. Le passage par un maximum au niveau des variations de $\Delta f_n(t)/n$ et de $\Delta D_n(t)/n$ correspond au recouvrement maximum possible de la surface par des vésicules. La diminution de ces variations observée ensuite correspond à la réorganisation de la structure de la couche adsorbée ou à une rupture partielle des vésicules. Nous supposons alors que la couche adsorbée est moyennement dense (quantité moyenne de vésicules adsorbées mais plus élevée qu'à pH basique) et inhomogène : elle est composée majoritairement de vésicules aplaties et peut-être de quelques bicouches locales (vésicules ayant rompu). Les fortes variations des $\Delta D_n/n$ observées sont principalement dues au couplage faible de la couche adsorbée avec la surface du quartz : l'énergie est principalement dissipée dans le liquide piégé dans la couche adsorbée.

Nous avons ainsi supposé qu'à pH neutre la couche adsorbée était moyennement dense et inhomogène. Cependant, afin d'obtenir un ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche adsorbée ainsi que de ses propriétés, une modélisation avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt qui suppose une couche homogène a été effectuée. Cette modélisation permettra de faciliter par la suite la modélisation avec un modèle structural des courbes obtenues en réflectivité de neutrons.

3.2.1.4.3.3. Modélisation des courbes expérimentales avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt

Dans cette approche, nous avons considéré un équivalent homogène de la couche hétérogène.

Propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée

Les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée renvoient à l'élasticité de cette couche, soit sa capacité à conserver et restituer l'énergie après déformation ; ainsi qu'à la viscosité de cette couche, soit sa capacité à dissiper l'énergie.

Un calcul simple dans de l'eau pure [154] montre qu'une perturbation significative de la couche par la vibration du quartz n'est possible que pour une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètre. Cette remarque est importante car elle met en évidence qu'il est difficile de mesurer des propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée si celle-ci a une épaisseur inférieure à la centaine de nanomètre. Or dans le cas de l'adsorption de tensioactifs, la couche adsorbée est de l'ordre de quelques nanomètres. Les constantes viscoélastiques déterminées par la suite rendent alors plutôt compte de la complaisance élastique de la couche adsorbée avec la surface.

Le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt [174,175]

Dans le cas d'un film viscoélastique ne suivant pas parfaitement le mouvement de vibration du quartz, le modèle de Kelvin-Voigt peut être utilisé afin de remonter aux propriétés viscoélastiques du film adsorbé. Ce dernier est soumis à une contrainte de cisaillement σ_{yz} et se comporte comme un élément de Voigt de viscosité de cisaillement η et de module élastique μ . Le modèle de Kelvin-Voigt est schématisé par un amortisseur purement visqueux et un ressort mis en parallèle comme présenté *Figure 72* [174]. L'association en parallèle du ressort et du piston impose que les deux éléments aient à tout instant la même position (déformation). Le ressort modélise la partie « élastique »²⁶ alors que le piston (amortisseur) fait référence à la partie « visqueuse »²⁷.

²⁶ La composante élastique fait référence à la manière dont un corps récupère sa forme initiale suite à une déformation.

²⁷ La composante visqueuse fait référence à la résistance d'un fluide à l'écoulement.

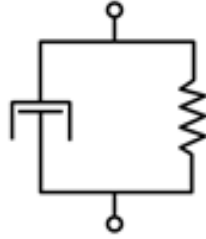


Figure 72 : Elément viscoélastique de Voigt représentant la couche adsorbée

Dans cette représentation de type viscoélastique, les propriétés du film adsorbé sont représentées par un module de cisaillement complexe G^* (43) comprenant une partie réelle G' indépendante de la fréquence de résonance du quartz et une partie imaginaire G'' augmentant linéairement avec la fréquence de résonance [32].

$$G^* = G' + iG'' = \mu + i2\pi\eta f_0 \quad (43)$$

avec G' le module de l'énergie emmagasinée (ou module de conservation) décrivant les propriétés élastiques du film adsorbé, G'' le module de l'énergie dissipée (ou module de perte) décrivant les propriétés visqueuses du film adsorbé, f_0 la fréquence de résonance du quartz, μ le module élastique du film adsorbé et η sa viscosité.

Les travaux de Vonoiva et *al.* [174] ont permis de mettre en relation les propriétés viscoélastiques de la couche adsorbée avec les réponses obtenues avec la QCM-D avec le modèle de Kelvin-Voigt. Ce modèle utilise les hypothèses suivantes [32,174] :

- le film adsorbé peut être décrit comme un élément de Voigt simple par G^* (43)
- le film est adsorbé sur une surface rigide (le cristal de quartz)
- le film adsorbé est au contact d'un liquide purement visqueux et Newtonien ($\mu_N=0$)
- le film adsorbé est uniforme (densité homogène) et latéralement homogène (épaisseur uniforme) couvrant toute l'aire active du résonateur
- les propriétés viscoélastiques sont les mêmes pour toutes les fréquences de résonance
- le film adsorbé est couplé au résonateur avec des conditions de non glissement
- les réponses obtenues avec la QCM-D sont essentiellement dues au film adsorbé

Vonoiva et al. [174] ont analysé les réponses viscoélastiques de deux couches (L_1 et L_2) oscillant dans un liquide Newtonien (*Figure 73*). Les couches viscoélastiques sont modélisées par des éléments de Voigt soumis à une contrainte de cisaillement σ_{yz} .

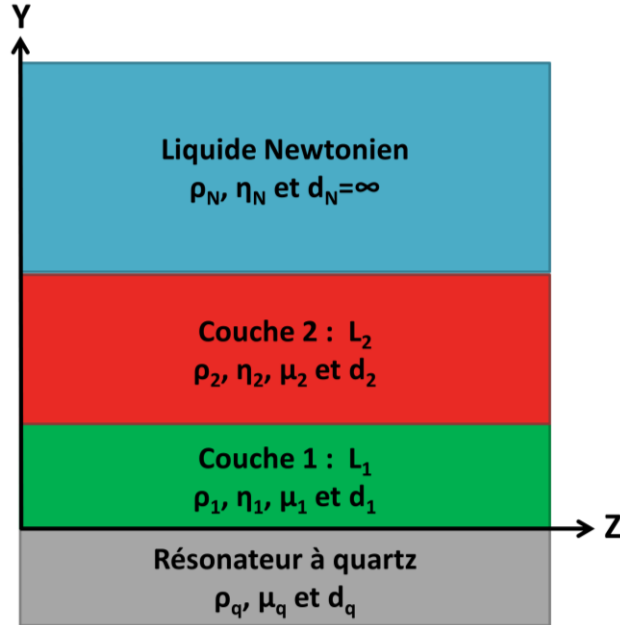


Figure 73 : Résonateur à quartz recouvert par deux couches viscoélastiques L_1 et L_2 . Le système oscille dans un liquide Newtonien de dimension semi-infinie

Les variations en fréquences Δf_n et dissipation ΔD_n peuvent alors être obtenues à partir des parties imaginaires (44) et réelles (45) de β_n , représentant l'impédance acoustique d'un film adsorbé viscoélastique :

$$\Delta f_n = \text{Im} \left(\frac{\beta_n}{2\pi\rho_q h_q} \right) \quad (44)$$

et

$$\Delta D_n = -\text{Re} \left(\frac{\beta_n}{\pi f_n \rho_q h_q} \right) \quad (45)$$

L'expression de β_n ainsi que le détail des équations menant aux variations Δf_n et ΔD_n présentées ci-dessus sont donnés en Annexe 16.

Résultats de la modélisation sur les valeurs plateaux obtenues lors de l'adsorption de « Sol 1 » à pH neutre sur la silice

Dans le modèle, la solution avec laquelle est effectuée la ligne de base (saumure 15 g/L NaCl), est le liquide Newtonien ($\rho_N = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\eta_N = 1.00 \text{ cP}$) de dimension semi-infinie. Le modèle de Kelvin-Voigt est appliqué sur les valeurs plateau de la *Figure 64* entre environ 2h35 et 2h50. Trois configurations ont été testées et sont présentées ci-dessous :

- Cas n°1 : une couche adsorbée L_1 de paramètres ρ_1 , η_1 , μ_1 et d_1 (+ le liquide Newtonien)
- Cas n°2 : une couche adsorbée L_1 (ρ_1 , η_1 , μ_1 et d_1) + un liquide visqueux de dimension finie L_2 (ρ_2 , η_2 , μ_2 et d_2) (+ le liquide Newtonien)
- Cas n°3 : une couche adsorbée L_1 (ρ_1 , η_1 , μ_1 et d_1) + un liquide visqueux de dimension semi-infinie L_2 (ρ_2 , η_2 , μ_2 et d_2) (+ le liquide Newtonien)

On considère que la 2^{ème} couche L_2 (liquide visqueux représentant la solution tensioactive « Sol_1 ») est différente du liquide Newtonien de dimension semi-infinie (par la présence de vésicules d'AOT dans la solution). Les différents paramètres calculés avec le modèle viscoélastique de Kelvin-Voigt sont présentés dans le *Tableau 17*.

Tableau 17 : Paramètres calculés avec le modèle de Kelvin-Voigt – les paramètres fixés sont $\rho_N = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$; $\eta_N = 1 \text{ cP}$; $\rho_1 = 1.1 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_2 = 1.01 \text{ g.cm}^{-3}$; le paramètre χ^2 rend compte de la qualité de l'ajustement des courbes expérimentales

	Paramètres calculés	Cas n°1	Cas n°2	Cas n°3
L₁	η_1 [cP]	1.3 ± 0.002	2.0 ± 0.04	1.9 ± 0.01
	μ_1 [Pa]	1812 ± 119	$(6.0 \pm 0.2) \times 10^5$	$(6.0 \pm 0.06) \times 10^5$
	d_1 [nm]	48.6 ± 0.4	8.5 ± 0.3	8.5 ± 0.06
L₂	η_2 [cP]	X	1.1 ± 0.01	1.1 ± 0.001
	μ_2 [Pa]	X	1299 ± 299	9.1 ± 2.3
	d_2 [nm]	X	110 ± 19	fixé à 10^9
χ^2 ⁽²⁸⁾		7.65×10^5	8.33×10^4	1.38×10^5

²⁸ : Le paramètre χ^2 rend compte de la qualité du fit et s'écrit : $\chi^2 = \sum_i \left[\frac{Y_{théorique,i} - Y_{mesuré,i}}{\sigma_i} \right]^2$ avec $Y_{théorique,i}$ et $Y_{mesuré,i}$ les valeurs calculées et mesurées, respectivement, au point i et σ_i la déviation standard expérimentale.

Une comparaison de la qualité des courbes d'ajustements obtenues en calculant les valeurs moyennes (expérimentales et calculées avec le modèle de Kelvin-Voigt) pour chacune des harmoniques est donnée en Annexe 17. Le cas n°1 donne le moins bon ajustement des données expérimentales (χ^2 le plus grand).

Le cas n°2 fournit le meilleur ajustement des données expérimentales (χ^2 le plus petit) avec des valeurs de paramètres cohérentes. L'épaisseur de la couche L_2 (110 nm) est grande devant celle de L_1 (8.5 nm) : elle caractérise la solution tensioactive au-dessus de la couche adsorbée (dans un milieu liquide ayant les propriétés de L_2 , on calcule la profondeur de pénétration de l'onde pour $n = 3$ d'après l'équation (38) ; $\delta_3 \approx 200$ nm). De plus, la couche adsorbée L_1 (2 cP) est bien plus visqueuse que le liquide visqueux L_2 (1.1 cP) du fait de la concentration locale accrue de vésicules à la surface. La valeur de η_2 est du même ordre de grandeur que celle mesurée expérimentalement au Low shear (Annexe 15b : 1.23 cP).

Enfin, les valeurs de μ sont raisonnables dans le cas n°2 (ce qui n'est pas le cas de μ_2 dans le cas n°3 qui est beaucoup trop faible). Pour les deux couches L_1 et L_2 : $G'' < G'$, le film est donc un peu rigide. Cependant, les valeurs sont plus faibles que celles trouvées par Viitala et *al.* [176] lors de l'adsorption de vésicules de phospholipides sur une surface de silice (~ 0.15 MPa), configuration où les interactions vésicules/surface sont plus fortes que dans notre cas.

Cette modélisation a permis de valider l'hypothèse d'une couche flexible et peu dense en tensioactifs avec les paramètres obtenus pour le cas n°2. Les mesures de réflectivité de neutrons permettront de valider (ou non) l'épaisseur de la couche adsorbée obtenue d_1 (8.5 nm) mais aussi la structure de la couche adsorbée supposée formée majoritairement de vésicules aplaties pouvant comporter une fraction de bicouches locales. En effet, toutes les hypothèses du modèle n'étant pas forcément validées (couche adsorbée non uniforme et conditions de non-glissement non valides), une caractérisation complémentaire de la couche adsorbée est nécessaire.

3.2.2. La réflectivité des neutrons

Parmi les différentes techniques de caractérisation des surfaces et des couches minces existantes, nous nous sommes intéressés à la réflectivité des neutrons. Analogue à la réflectivité des rayons X, son principe consiste à mesurer l'intensité réfléchie par une surface

plane suite à l'envoi d'un faisceau incident. La réflectivité des rayons X présente certains avantages comme une meilleure résolution (réflectivité minimum détectable de $10^{-10}/10^{-12}$ pour les rayons X et de $10^{-6}/10^{-7}$ pour les neutrons) et un flux de particules plus important (flux de photons intense pour un rayonnement synchrotron par rapport au flux de neutrons). Cependant, la réflectivité de neutrons dispose de deux avantages considérables par rapport aux rayons X. Premièrement, la substitution isotopique donne lieu à une variation considérable de contraste : le choix des neutrons est donc judicieux dans le cas de l'adsorption d'une couche peu dense en tensioactifs, comme une couche de vésicules. La substitution isotopique sera détaillée dans la suite de ce rapport. Le deuxième avantage provient de la faible absorption des neutrons dans le silicium par rapport aux rayons X : le faisceau incident peut donc directement être envoyé à travers le silicium.

3.2.2.1. Principe

La réflectivité de neutron permet d'obtenir la structure des couches adsorbées sur une surface solide. La couche d'AOT adsorbée sur la silice a été étudiée par réflectivité spéculaire de neutrons : les courbes de réflectivité donnent un profil de concentration selon la direction Z perpendiculaire à la surface du substrat (*Figure 74*).

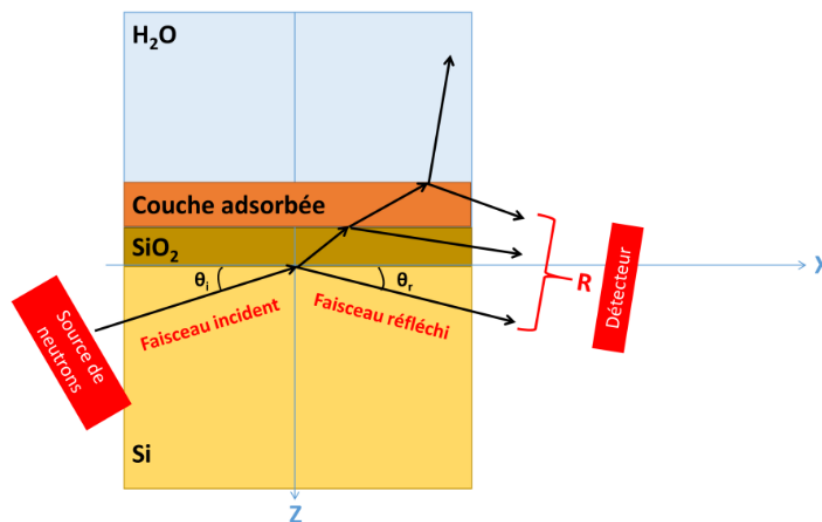


Figure 74 : Réflectivité spéculaire de neutron

Dans cette technique, il s'agit de considérer l'interaction des neutrons avec le noyau des atomes constituant la matière : c'est une interaction forte de courte portée $\sim 10^{-15}$ m. La longueur d'onde des neutrons λ_N varie entre 0.1 nm et 3 nm pour l'étude de la matière condensée (ordre de grandeur des distances interatomiques).

Un neutron, particule non chargée de masse²⁹ m_N , est défini par son énergie E_N dans le vide :

$$E_N = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_N} \quad (46)$$

avec \hbar la constante de Planck réduite et $k_i = 2\pi/\lambda_N$ le module du vecteur d'onde du neutron incident dans le vide.

Expérience de réflectivité spéculaire de neutrons

L'objectif est de mesurer l'intensité réfléchiée par une surface en fonction du vecteur de diffusion dans la direction perpendiculaire à cette surface \vec{Q}_Z (Figure 75). Pour rappel, le module du vecteur de diffusion s'écrit :

$$Q_Z = \frac{4\pi}{\lambda_N} \sin \theta_i \quad (47)$$

La variation de Q_Z est effectuée en variant λ_N et θ_i .

Le profil de réflectivité final obtenu pour une interface donnée représente la variation de la réflectivité $R(q)$ en fonction de $q (= Q_Z/2)$. $R(q)$ est défini par :

$$R(q) = \frac{I_r(q)}{I_0} \quad (48)$$

avec $I_r(q)$ l'intensité réfléchiée de façon spéculaire ($|\theta_i| = |\theta_r|$; $Q_X = 0$ et $Q_Y = 0$) et I_0 l'intensité incidente. L'analyse de la structure de l'interface est effectuée selon Z ; les inhomogénéités latérales selon X et Y ne sont pas accessibles en réflectivité spéculaire³⁰.

Pour toutes les équations présentées par la suite, on ne s'intéresse qu'aux variations dans la direction Z : les dépendances des équations suivantes en X et Y sont éliminées.

Remarque : la largeur du faisceau incident de neutrons est supérieure au diamètre de la surface analysée.

²⁹ La masse m_N d'un neutron est de 1.675×10^{-24} g.

³⁰ La réflectivité hors spéculaire ($Q_X \neq 0$ et $Q_Y \neq 0$) permet d'accéder aux imperfections et hétérogénéités présentes le long de la surface (surfaces nanostructurées). La technique GISANS (« Grazing Incidence Small Angle Neutron Scattering ») est une technique de mesure de la réflectivité hors spéculaire.

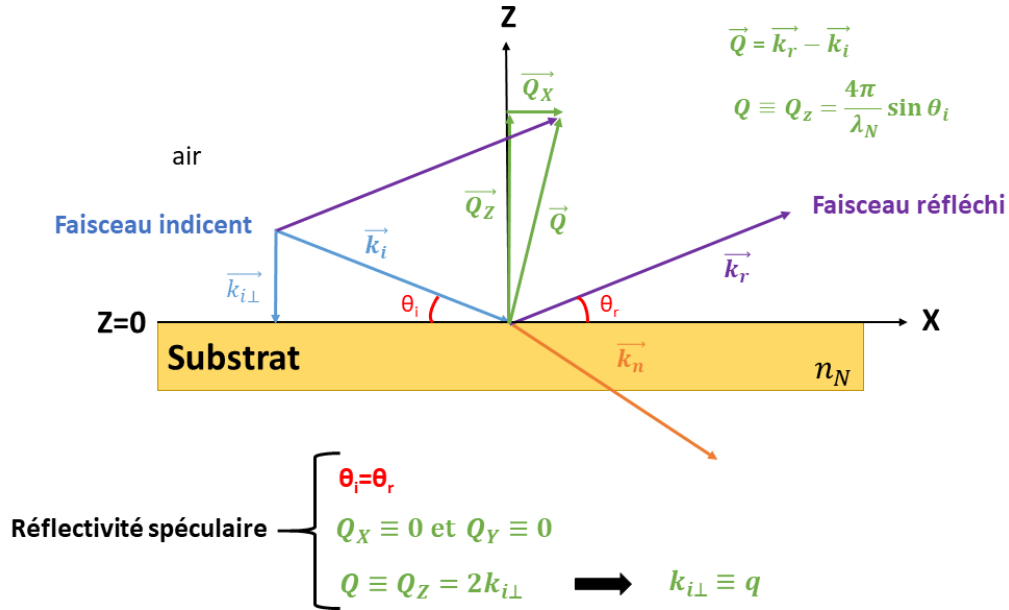


Figure 75 : Principe d'une expérience de réflectivité spéculaire de neutrons ($|\theta_i| = |\theta_r|$) : \vec{k}_i et \vec{k}_r sont les vecteurs d'ondes des faisceaux incident et réfléchi et \vec{Q}_Z le vecteur de diffusion dirigé selon Z

Expression de l'indice de réfraction neutronique : étude de la réflexion sur une surface plane

Les neutrons sont assimilés à des particules décrites par une superposition linéaire d'ondes planes. Le pseudo-potentiel de Fermi $V(r)$ décrit l'interaction neutron/matière. La fonction d'onde $\Psi(r)$ du neutron soumis à ce potentiel $V(r)$ modélise la propagation du neutron réfléchi sur une surface plane (interface air/milieu d'indice de réfraction neutronique n_N de la Figure 75). $\Psi(r)$ est solution de l'équation de Schrödinger :

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} \Delta \Psi(r) + [E_N - V(r)] \Psi(r) = 0 \quad (49)$$

En réflectivité spéculaire de neutron, le seul gradient de potentiel possible est selon Z. $V(r)$ ne dépend alors que de Z :

$$V_Z = \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} \rho_N(Z) \quad (50)$$

avec ρ_N la densité de longueur de diffusion neutronique du matériau analysé défini par :

$$\rho_N = \frac{\sum_{j=1}^N b_j}{v_M} \quad (51)$$

avec b_j la longueur de diffusion de l'atome j et v_M le volume moléculaire contenant les N atomes. b_j représente la capacité du noyau à diffuser les neutrons et caractérise donc l'intensité de l'interaction neutron/atome.

L'écriture de l'équation de Schrödinger selon Z donne :

$$\frac{\hbar^2}{2m_N} \frac{d^2 \psi_Z}{dz^2} + [E_Z - V_Z] \psi_Z = 0 \quad (52)$$

La loi de conservation de l'énergie en $Z=0$ lorsque le neutron incident entre dans un milieu homogène d'indice n_N (diffusion élastique des neutrons) suppose :

La loi de conservation de l'énergie en $Z=0$ lorsque le neutron incident entre dans un milieu homogène d'indice n_N (diffusion élastique des neutrons) suppose :

$$\frac{\hbar^2 k_i^2}{2m_N} = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m_N} + V_Z \quad (53)$$

On peut alors exprimer l'indice de réfraction neutronique n_N d'un matériau homogène et non absorbant (ex : silicium) :

$$n_N^2 = \frac{k_n^2}{k_i^2} \quad (54)$$

$$n_N \approx 1 - \frac{\lambda_N^2 \rho_N}{2\pi} \quad (55)$$

Les différentes équations menant à l'expression (55) de n_N à partir l'équation (53) sont détaillées en Annexe 18a.

⇒ L'intensité de l'interaction neutron/matière dépend de son indice de réfraction neutronique et plus particulièrement de sa densité de longueur de diffusion ρ_N (terme de contraste en réflectivité de neutrons).

Substitution isotopique

L'interaction neutron/matière dépend de l'élément atomique du tableau périodique considéré mais également du choix de l'isotope. La substitution isotopique est judicieuse car elle permet une augmentation du contraste ρ_N sans modifier la nature chimique de l'élément considéré (non possible aux rayons X).

Définition de l'angle critique

On peut définir un angle critique θ_c , tel que si $\theta_i < \theta_c$: il y a réflexion totale ($R(q) = 1$). L'angle critique de réflexion totale est défini par $\theta_r = 0$. L'écriture de la loi de réfraction de René-Descartes pour une interface air/milieu d'indice n_N donne :

$$\cos \theta_i = n_N \cos \theta_r \quad (56)$$

En combinant les équations (55) et (56) pour $\theta_i = \theta_c$, on obtient :

$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{\rho_N}{\pi}} \lambda_N \quad (57)$$

On peut alors en déduire le module du vecteur de diffusion critique q_c (on rappelle que $q = Q_z/2$) en combinant les équations (47) et (57) :

$$q_c = \frac{Q_c}{2} = \sqrt{4\pi\rho_N} \quad (58)$$

⇒ Ainsi, à partir de la mesure de q_c , on peut déterminer la composition chimique du matériau homogène analysé par la détermination de ρ_N . Pour un matériau non homogène, le calcul devient plus complexe mais q_c est fonction du ρ_N moyen.

En combinant les équations (50) et (58), le pseudo-potentiel de Fermi s'écrit :

$$V_Z = \frac{\hbar^2}{2m_N} q_c^2 \quad (59)$$

L'équation de Schrödinger (49) devient alors :

$$\frac{d^2\psi_Z}{dz^2} = (q^2 - q_c^2)\psi_Z = 0 \quad (60)$$

On pose :

$$q_{n_N}^2 = (q^2 - q_C^2) \quad (61)$$

avec q_{n_N} le module du vecteur de diffusion dans le milieu n_N . La solution de l'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\Psi_Z = A_{n_N} e^{iq_{n_N}Z} + B_{n_N} e^{-iq_{n_N}Z} \quad (62)$$

avec A_{n_N} et B_{n_N} les amplitudes de l'onde incidente et de l'onde réfléchie respectivement.

Détermination de A_{n_N} et B_{n_N} pour le calcul de la réflectivité : cas de la réflexion sur une interface délimitée par deux milieux d'indices n_N et n_{N+1}

On considère alors la propagation de l'onde d'un milieu homogène d'indice n_N à un autre milieu homogène d'indice n_{N+1} , les deux milieux étant séparés en $Z = Z_{n_N}$ (Figure 76).



Figure 76 : Milieux homogènes d'indices n_N et n_{N+1}

L'écriture des solutions des équations de Schrödinger pour les deux milieux ainsi que des conditions de continuité en $Z = Z_{n_N}$ permet d'en déduire l'expression des amplitudes des ondes A_{n_N} et B_{n_N} . Le calcul détaillé de la détermination de A_{n_N} et B_{n_N} est donnée en Annexe 18b. La réflectivité R en $Z = Z_{n_N}$ s'exprime comme le rapport de l'intensité de l'onde réfléchie $|B_{n_N}|^2$ par le milieu n_{N+1} sur l'intensité de l'onde incidente $|A_{n_N}|^2$ venant du milieu n_N :

$$R = \left| \frac{B_{n_N}}{A_{n_N}} \right|^2 \quad (63)$$

On peut alors de la même manière calculer la réflectivité pour toutes les interfaces du système jusqu'à la surface et déterminer la réflectivité du système analysé.

La méthode d'analyse des données de réflectivité spéculaire utilisée dans cette thèse est la méthode de la matrice optique (formalisme matriciel d'Abelès) qui implique l'écriture d'une matrice de transfert pour chaque interface étudiée. Cette méthode est détaillée dans l'Annexe 18c.

Profils classiques de réflectivités

Couche homogène de faible épaisseur :

Un exemple de profil de réflectivité est donné sur la *Figure 77*.

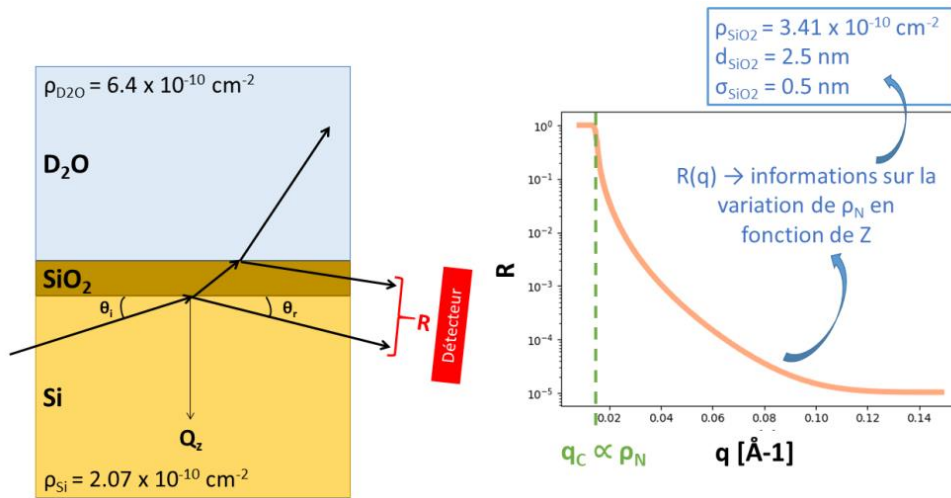


Figure 77 : Simulation du profil de réflectivité pour les interfaces Si/SiO₂/D₂O – les milieux Si et D₂O ont des épaisseurs infinies ; ρ_{SiO_2} , d_{SiO_2} et σ_{SiO_2} sont la densité de longueur de diffusion, l'épaisseur et la rugosité de la couche de SiO₂ respectivement

Un plateau de réflectivité est observé jusqu'à une valeur de $q = q_c$ (avec $q_c \propto \sqrt{\rho_{SiO_2}}$). Au-delà, la réflectivité décroît rapidement, en général en q^{-4} , d'après l'approximation de Born dans le cas d'une surface lisse :

$$R \approx \frac{16\pi^2}{q^4} \rho_N^2 \quad (64)$$

Couche homogène de grande épaisseur :

Les oscillations présentées sur la *Figure 78* sont le résultat des effets d'interférences entre les ondes réfléchies sur les différentes interfaces présentes (interfaces air/Ni et Ni/Si). La période des oscillations donne l'épaisseur de la couche de nickel ($\Delta q = 2\pi/d_{Ni}$) et leur amplitude est proportionnelle à ρ_{Ni} .

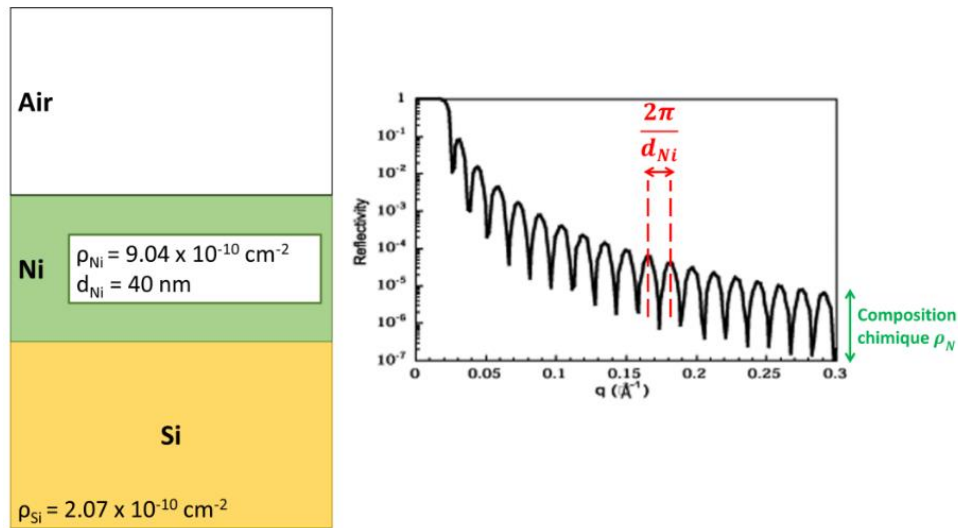


Figure 78 : Couche de nickel d'épaisseur d_{Ni} finie déposée sur un substrat silicium d'épaisseur infinie [177]

Rugosité de surface

Dans le cas d'interfaces non parfaites (rugosité de surface en Z), il existe des discontinuités de ρ_N en fonction de Z modifiant l'expression finale de la réflectivité. Cette rugosité à l'interface définie entre le milieu d'indice n_N et le milieu d'indice n_{N+1} est prise en compte en multipliant la réflectivité par un facteur de type Debye-Waller DW s'écrivant :

$$DW = e^{-4q n_N q n_{N+1} \sigma_{n_N}^2} \quad (65)$$

Chaque couche est alors caractérisée par σ_{n_N} sa rugosité propre. L'augmentation de σ_{n_N} induit une diminution de l'amplitude des oscillations dans le profil de réflectivité.

Une description plus détaillée de la technique est donnée dans la littérature [177–179].

3.2.2.2. Méthode

Mesure expérimentale :

Les expériences de réflectivité de neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) avec le réflectomètre Hermès (méthode par temps de vol³¹). Les mesures ont été effectuées à deux angles critiques : 0.93° et 2° correspondant à une variation de q allant de 0.008 à 0.15 \AA^{-1} . Le faisceau incident est envoyé à travers le silicium car le liquide provoquerait une trop grande absorption des neutrons (voir schéma sur la *Figure 74*).

L'allure du profil de réflectivité fournit des informations sur la couche de tensioactifs adsorbée sur la surface d'un wafer de silicium comportant une couche native d'oxyde : on peut alors déterminer les paramètres caractérisant la couche adsorbée comme son épaisseur, sa composition chimique ainsi que sa rugosité perpendiculairement à la surface.

Les densités de longueur de diffusion neutroniques ρ_N des matériaux analysés sont données dans le *Tableau 18*.

Tableau 18 : Densités de longueur de diffusion neutroniques des matériaux utilisés dans cette étude

	Formule	ρ_N [$\times 10^{-10} \text{ cm}^{-2}$]
Silicium	Si	2.07
Dioxyde de silicium	SiO ₂	3.40
Eau lourde	D ₂ O	6.4
Eau	H ₂ O	-0.5
Saumure CMSi³²	H ₂ O/D ₂ O : 0.595 : 0.405 en % m	2.6
NaAOT protoné	C ₂₀ H ₃₇ NaO ₇ S	0.64
NaAOT : queue hydrogénée	C ₈ H ₁₅	-0.14
NaAOT : tête hydrogénée	C ₄ H ₇ NaO ₇ S	2.03
NaAOT deutéré	(C ₈ D ₁₇ OOC) ₂ C ₂ H ₃ SO ₃ Na	6.59
NaAOT : queue deutérée	C ₈ D ₁₅	6.76
NaAOT tête : deutérée	C ₄ D ₄ H ₃ NaO ₇ S	4.97

³¹ Un faisceau de neutrons polychromatique est envoyé sur l'échantillon d'analyse. La méthode par temps de vol permet de séparer les λ_N à leurs arrivées sur le détecteur. Cette méthode repose sur la relation de Broglie : $\lambda_N = (h/Lm_N)t$. On calcule alors λ_N grâce à la mesure du temps t nécessaire aux neutrons pour passer du hacheur d'où sont envoyés les neutrons à $t = 0$ au détecteur placé à une distance L du hacheur.

³² La densité de longueur de diffusion neutronique de la saumure CMSi a été déterminée de manière exacte à partir de la courbe de réflectivité obtenue pour l'interface saumure CMSi/silicium.

Nettoyage des wafers de silicium utilisés :

Le protocole de nettoyage des wafers est similaire à celui utilisé par Lind et al. [85,86]. Les wafers sont plongés dans un mélange H₂O₂ à 30% / H₂SO₄ à 96% (0.595 : 0.405 en %v) pendant 45 min puis rincés abondamment à l'eau distillée. L'attaque acide a pour but d'éliminer toute trace d'impuretés présentes sur la surface. Elle a pour conséquence de former une couche d'oxyde de silicium nanométrique d'épaisseur et de rugosité variable. La mesure de l'interface « nue » (sans tensioactifs) est donc nécessaire.

Analyse des données expérimentales :

Les profils de réflectivité spéculaire de neutrons seront mesurés pour :

- AOT protoné (nommé « AOT (H) ») dans une saumure D₂O
- AOT deutéré³³ (nommé « AOT (D) ») dans une saumure H₂O/D₂O (0.595 : 0.405 en %m), nommée « CMSi »

La composition de la saumure « CMSi » a été choisie de manière à ce que ρ_{CMSi} soit proche de ρ_{Si} . Dans cette configuration, on obtient un solvant qui va pratiquement « masquer » le silicium, l'objectif étant de ne visualiser que les tensioactifs présents dans la couche adsorbée.

Les résultats expérimentaux sont analysés en utilisant la méthode des matrices optiques. Dans cette approche, l'interface est subdivisée en plusieurs couches, et chacune de ces couches est caractérisée par sa densité de longueur de diffusion neutronique ρ_N , son épaisseur d et sa rugosité σ . Plusieurs modèles peuvent correspondre à un même profil de réflectivité : le recours à la substitution isotopique en supposant la structure de l'interface inchangée permet la détermination d'un modèle unique. Les résultats expérimentaux de chaque contraste sont simultanément ajustés par un même modèle structural (même nombre de couches, mêmes épaisseurs et rugosités) avec seulement ρ_N qui varie.

³³ Provenance de l'AOT deutéré utilisé : l'AOT deutéré (C₂₀D₃₄H₃NaO₇S : sodium bis(2-ethylhexyl-d₁₇)sulfosuccinate) de pureté < 96% provient de Sigma Aldrich (numéro de produit 710652).

3.2.2.3. Résultats

3.2.2.3.1. Solutions d'AOT : $C < CVC$

L'adsorption de l'AOT en-dessous de la CVC (0.6CVC) sur des wafers de silicium a été étudiée à deux contrastes : AOT (H) dans une saumure D_2O (Figure 79a) et AOT (D) dans une saumure CMSi (Figure 79b). Le facteur de normalisation, afin de fixer $R(q) = 1$ pour $q < q_c$, est calculé sur la courbe de réflectivité correspondant à l'interface saumure D_2O / wafer de silicium. Le même facteur de normalisation est utilisé pour l'ensemble des courbes de réflectivité. Les profils de réflectivité obtenus dans la saumure CMSi ne présentent pas de plateau de réflectivité car on a choisi une saumure qui « masque » le silicium c'est-à-dire que $\rho_{Si} \approx \rho_{CMSi}$. Il n'y a donc pas de plateau de réflectivité car on considère que l'interface silicium / saumure est faiblement marquée ($q_c \propto \sqrt{\rho_N}$) et la comparaison des courbes de réflectivité est plus difficile.

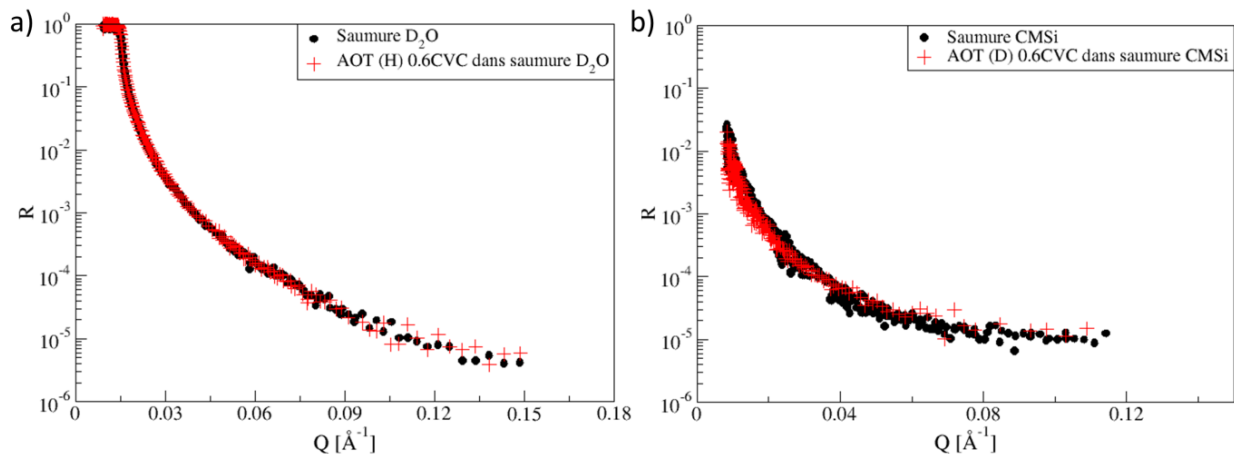


Figure 79 : Adsorption de l'AOT pour $C < CVC$ (0.6CVC) sur la silice – comparaison des profils de réflectivité obtenus pour la saumure (noir) et pour l'AOT (rouge) à différents contrastes a) AOT (H) dans saumure D_2O b) AOT (D) dans saumure CMSi

Les profils de réflectivité de la saumure et de la solution tensioactive sont identiques : aucune adsorption n'est donc mesurée à 0.6CVC. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus avec la méthode des restes (l'adsorption n'est mesurable qu'à partir de $C_{eq} \approx 0.7CVC$) et la QCM-D (une variation significative de $\Delta f_n/n$ n'est mesurée qu'à partir de 0.7CVC).

3.2.2.3.2. Solutions d'AOT : $C > CVC$

La *Figure 80* présente les courbes expérimentales (saumure et solution tensioactive) obtenues pour les deux contrastes étudiés. Dans les deux cas, les profils de réflectivité de l'interface silice/saumure et silice/solution tensioactive sont différents, témoignant de l'existence d'une couche adsorbée pour des concentrations en AOT supérieures à la CVC. Ce résultat est en accord avec les données obtenues avec la microbalance et la méthode des restes.

La présence d'une oscillation bien définie *Figure 80a* rend compte de l'existence d'une interface bien marquée et plutôt épaisse (période de l'oscillation : $\Delta q = 2\pi/d_{couche}$). De plus, on remarque que l'extension du plateau de réflectivité est quasiment identique pour la saumure et la solution tensioactive : le vecteur de diffusion critique q_C de l'interface avec la saumure est donc proche de celui de l'interface avec la solution tensioactive. Ceci rend compte de la présence d'une couche adsorbée très hydratée et peu contrastée : $\rho_{couche\ adsorbée}$ est proche de $\rho_{saumure\ D_2O}$.

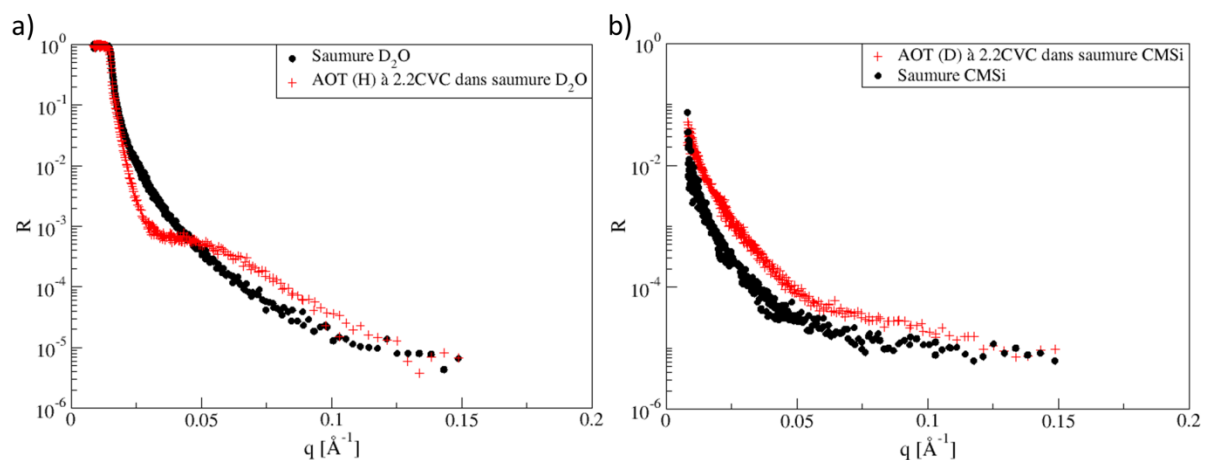


Figure 80 : Adsorption de l'AOT pour $C > CVC$ (2.2CVC) sur la silice – comparaison des profils de réflectivité obtenus pour la saumure (noir) et pour l'AOT (rouge) à différents contrastes a) AOT (H) dans saumure D_2O b) AOT (D) dans saumure CMSi

Les profils de réflectivité obtenus avec la saumure permettent de déterminer les caractéristiques (ρ_{SiO_2} , d_{SiO_2} et σ_{SiO_2}) de la couche de SiO_2 formée à l'interface Si/saumure pour chacun des wafers utilisés.

Il s'agit maintenant d'établir un modèle structural afin d'ajuster les paramètres du modèle choisi sur les données expérimentales. Les résultats obtenus avec la QCM-D suggèrent une couche adsorbée composée majoritairement de vésicules avec :

- soit une fraction de vésicules qui ont rompu pour former des bicouches
- soit une déformation des vésicules à la surface (vésicules aplaties)

Cas n°1 : Rupture des vésicules en bicouche

Nous avons d'abord vérifié l'absence de formation de bicouches complètes à la surface, cette structure n'ayant été obtenue qu'au pH acide (~ 1.5) d'après les données de la QCM-D. Ni une adsorption en bicouche (*Figure 81a*), ni l'ajout d'une fine couche d'eau séparant la bicouche de la surface (*Figure 81b*) ne permettent de rendre compte de la structure de la couche d'AOT formée. Dans les deux cas, la bicouche a été modélisée par une succession de trois couches séparant les parties hydrophiles et hydrophobes de la bicouche (t1 et t2 sont les couches des têtes polaires au contact de la surface et du liquide respectivement ; ch1 est le cœur hydrophobe de la bicouche).

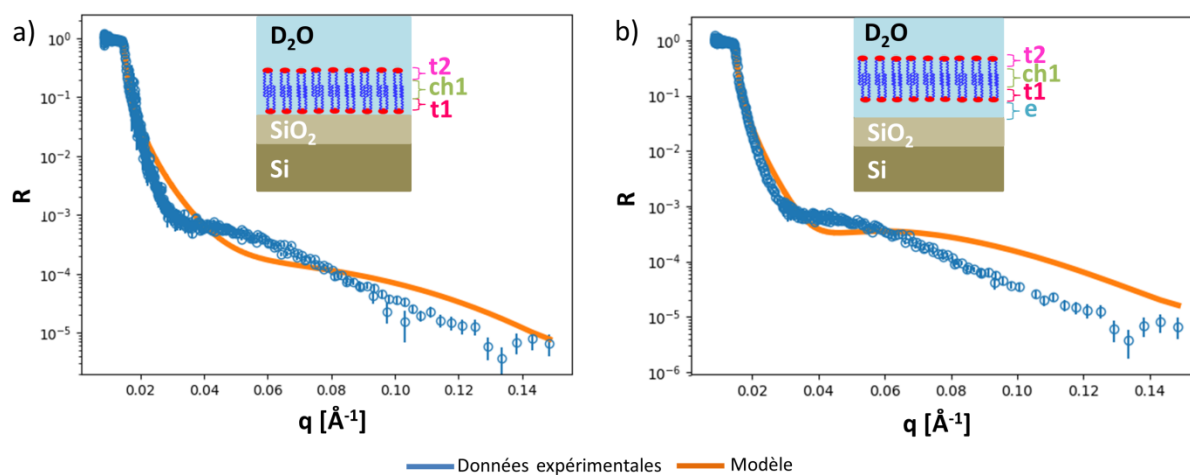


Figure 81 : Courbes d'ajustements obtenues pour deux modèles structuraux différents a) adsorption directe de la bicouche à la surface b) ajout d'une couche d'eau séparant la bicouche de la surface

Dans la littérature [86], il a été observé que dans certains cas des vésicules pouvaient être co-adsorbées sur la surface des bicouches. En réflectivité, si quelques vésicules sont co-adsorbées, du fait de la faible différence de contraste entre les vésicules et la saumure, seule la bicouche des vésicules directement liée à l'interface est visualisée. Une couche B1 représentant quelques vésicules co-adsorbées a donc été ajoutée au modèle de la *Figure 81b*.

Ce modèle est présenté sur la *Figure 82*. Ce modèle ne permet pas non plus d'ajuster correctement les données expérimentales.

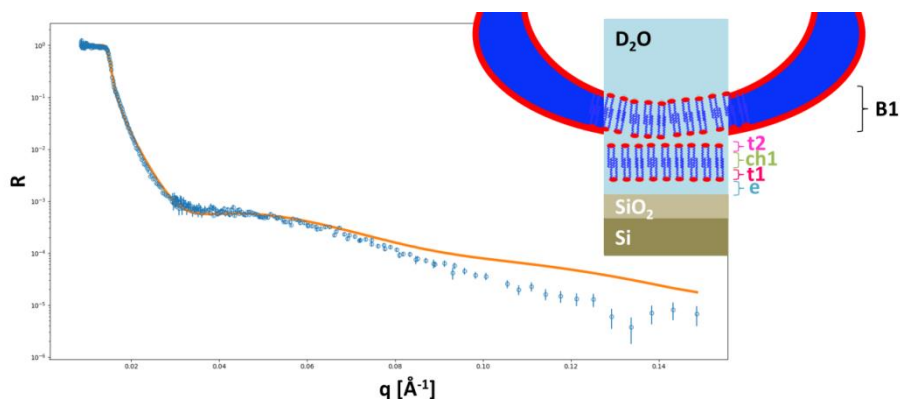


Figure 82 : Co-adsorption de quelques vésicules à la surface de la bicouche

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus précédemment avec la QCM-D : l'AOT ne forme pas de bicouche sur la silice pour des concentrations au-dessus de la CVC à pH neutre. Les différents paramètres (ρ , d et σ de chacune des couches) des modèles de structure en bicouches sont présentés dans l'Annexe 19a.

Cas n°2 : Adsorption de vésicules à la surface

Nous avons donc tenté de valider une des deux hypothèses (citées précédemment) en établissant un modèle de vésicules adsorbées sur la surface. Dans un premier temps, les vésicules ont été modélisées par une seule couche V (*Figure 83a*) puis afin d'améliorer la qualité de la courbe d'ajustement obtenue, la structure de la couche de vésicules a été découpée en trois couches (B1, C et B2 : *Figure 83b*).

La représentation en Rq^4 des données permet de se débarrasser de la contribution du substrat (équation (64) dans le cas de l'approximation de Born) et de mettre en valeur les caractéristiques de la couche de tensioactifs adsorbée.

Le modèle à 1 couche (*Figure 83a*) ne permet pas d'ajuster correctement les données expérimentales pour des valeurs de q supérieures à 0.04 \AA^{-1} . Cependant, on peut déjà déterminer l'ordre de grandeur de l'épaisseur totale de la couche adsorbée ($\sim 11 \text{ nm}$) par la présence d'un bon ajustement des données expérimentales aux faibles valeurs de q (détails des paramètres en Annexe 19b). Il s'agit maintenant d'affiner le modèle à 1 couche car une valeur moyenne de $\rho_{\text{couche adsorbée}}$ n'est pas suffisante.

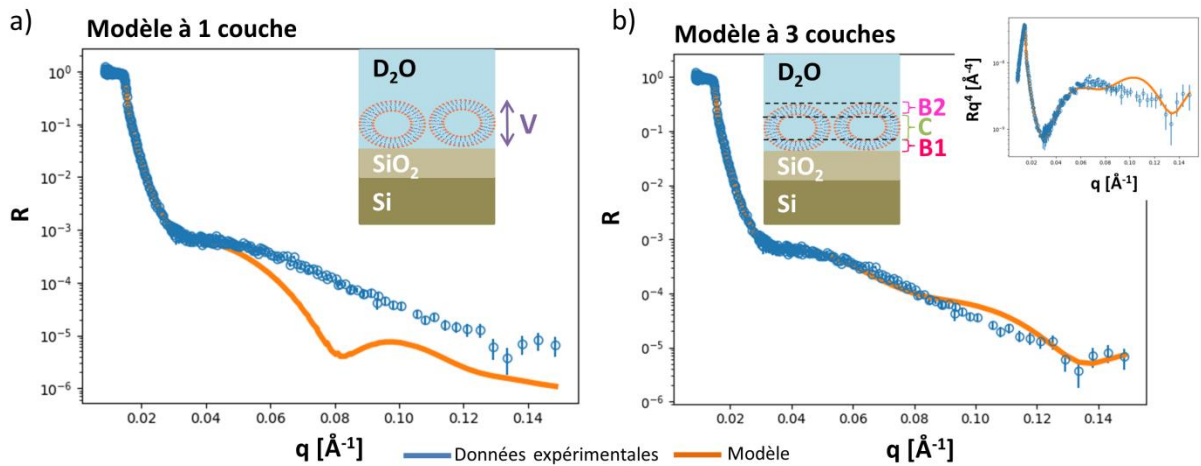


Figure 83 : Couche de vésicules adsorbées à la surface a) modèle à 1 couche b) modèle à 3 couches

La couche de vésicules a été donc divisée en 3 couches (B1 et B2 sont les bicouches des vésicules au contact de la surface et du liquide respectivement ; C la couche formée par les cœurs des vésicules) et la courbe d'ajustement correspondante est présentée sur la Figure 83b. Les différents paramètres (ρ , d et σ de chacune des couches) des modèles sont présentés dans l'Annexe 19b. Le modèle à 3 couches ne fournit pas un bon ajustement des données pour des valeurs de q supérieure à 0.09 \AA^{-1} . Nous avons donc affiné le modèle à 3 couches en séparant les contributions hydrophobes et hydrophiles des bicouches des vésicules au contact de la surface et du liquide. Le détail du modèle à 7 couches est présenté sur la Figure 84.

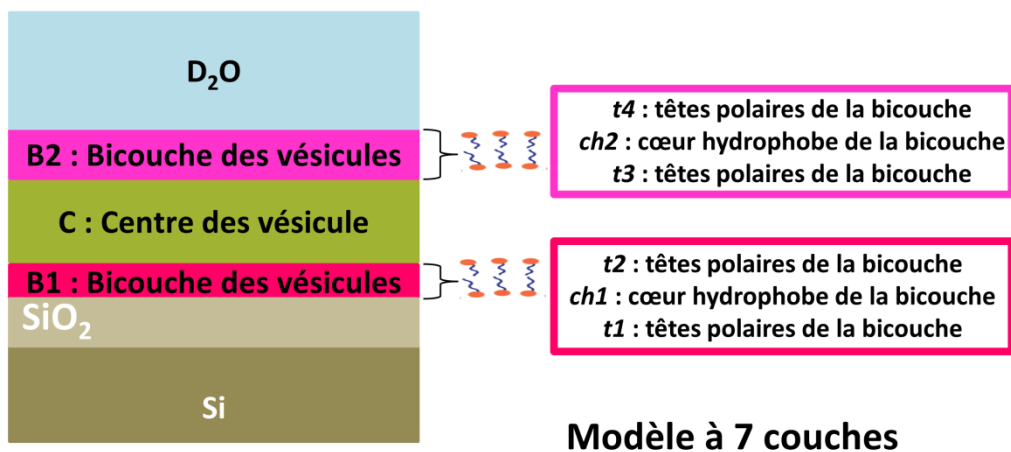


Figure 84 : Modèle à 7 couches correspondant à une couche de vésicules adsorbées sur la silice

Le modèle à 7 couches correspondant donne le meilleur ajustement de la courbe expérimentale (Figure 85).

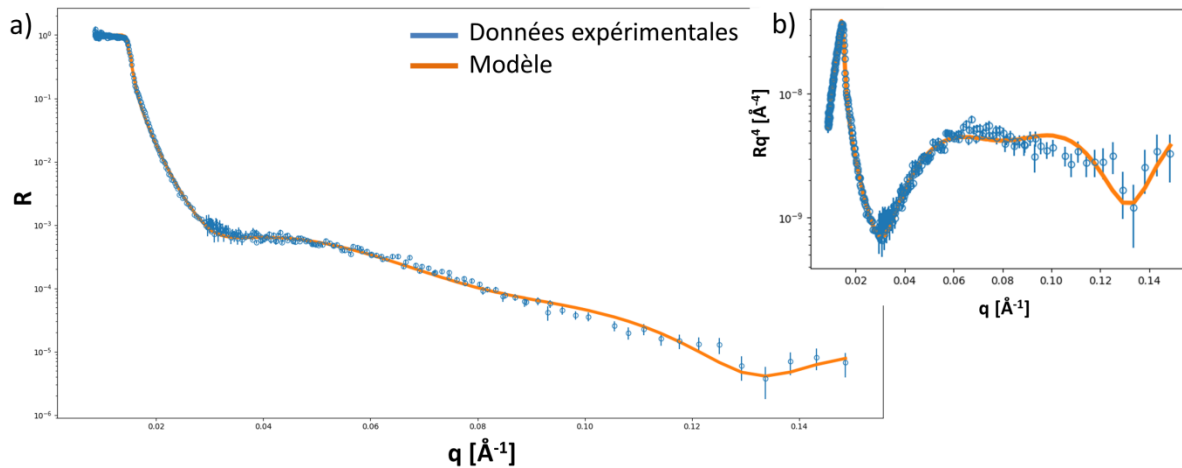


Figure 85 : Modèle donnant le meilleur ajustement des données expérimentales pour le 1^{er} contraste (AOT (H) dans une saumure D₂O)

Les paramètres du modèle sont présentés sur la Figure 86. L'épaisseur totale de la couche est de 9.2 nm. Dans le Chapitre 2, il a été montré que les solutions tensioactives étudiées sont majoritairement composées de vésicules de ~ 14 nm de diamètre. L'épaisseur de cette couche est cohérente : la couche adsorbée est donc composée de vésicules légèrement aplaties.

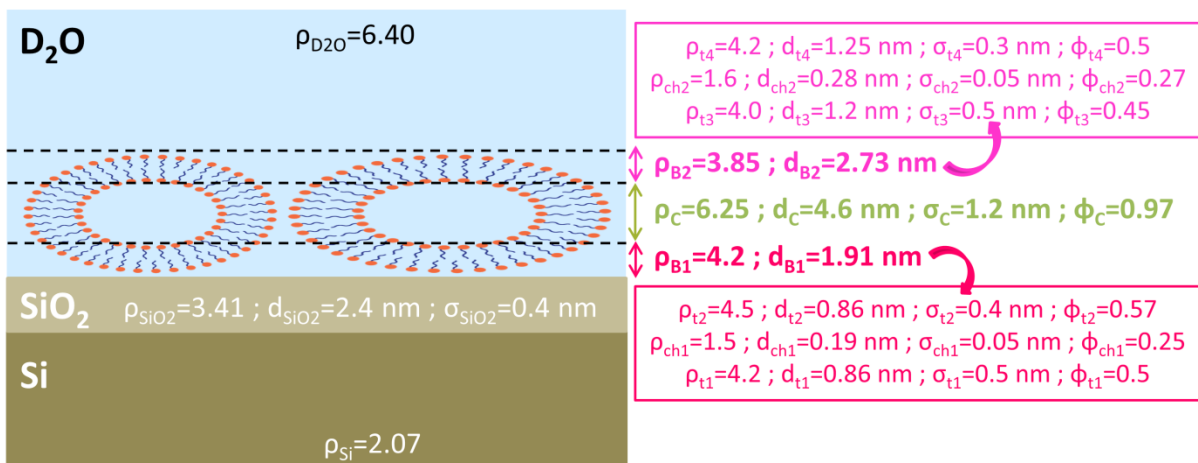


Figure 86 : Paramètres du modèle à 7 couches permettant le meilleur ajustement des données expérimentales obtenues pour le 1^{er} contraste et ϕ la fraction volumique d'eau

Les bicouches B1 et B2 caractérisées dans ce modèle contiennent les mêmes fractions volumiques d'eau ϕ et de tensioactifs ($1 - \phi$) : il semble alors qu'il n'y ait pas de bicouches locales adsorbées sur la surface (dans ce dernier cas la bicouche B1 aurait été plus concentrée en tensioactifs). De plus, la bicouche B2 au contact du solvant a les mêmes dimensions que celle déterminée au SAXS dans le Chapitre 2 (dont les dimensions des têtes hydrophiles et du

cœur hydrophobe sont de 1.2 nm et 0.3 nm respectivement). L'épaisseur de B2 étant identique à celle déterminée au SAXS, elle est donc cohérente. Enfin, on peut remarquer que l'épaisseur de la bicouche B1 à proximité de la surface est inférieure à l'épaisseur de la bicouche déterminée au SAXS (2.7 nm), témoignant de la présence d'une bicouche « écrasée » sur la surface du fait de la déformation et de l'aplatissement des vésicules au contact de la surface.

Par ailleurs, comme énoncé précédemment, la présence d'une oscillation bien définie témoigne d'une interface bien marquée ce qui tend en faveur d'une structure sous forme de vésicules aplaties (rendant les couches B1 et B2 plus denses et homogènes que si les vésicules restaient intacts sur la surface).

Validation du modèle par comparaison avec un autre contraste :

La validation du modèle à 7 couches est réalisée sur les données mesurées pour le 2^{ème} contraste (seules les densités de longueurs de diffusion sont modifiées). Les données expérimentales du 2^{ème} contraste ne peuvent pas être parfaitement ajustées avec exactement le même modèle à 7 couches que celui présenté précédemment (Annexe 19c).

Les différents paramètres du modèle à 7 couches présenté précédemment ont donc été affinés, tout en gardant les mêmes ordres de grandeurs, afin de déterminer ceux permettant le meilleur ajustement des données expérimentales du 2^{ème} contraste (*Figure 87*).

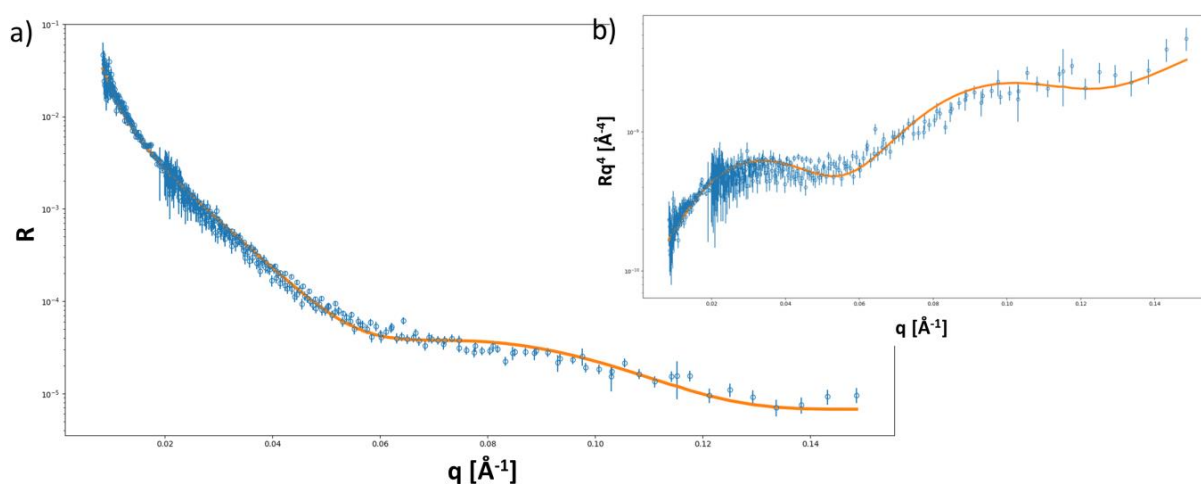


Figure 87 : Modèle donnant le meilleur ajustement des données expérimentales pour le 2^{ème} contraste (AOT(D) dans saumure CMSi)

La *Figure 88* présente les paramètres optimisés du modèle. Les deux modèles permettant d'ajuster les données expérimentales obtenues aux deux contrastes sont assez proches. Les données obtenues aux deux contrastes permettent donc de caractériser la structure de la couche adsorbée, même s'il n'y a pas unité des solutions.

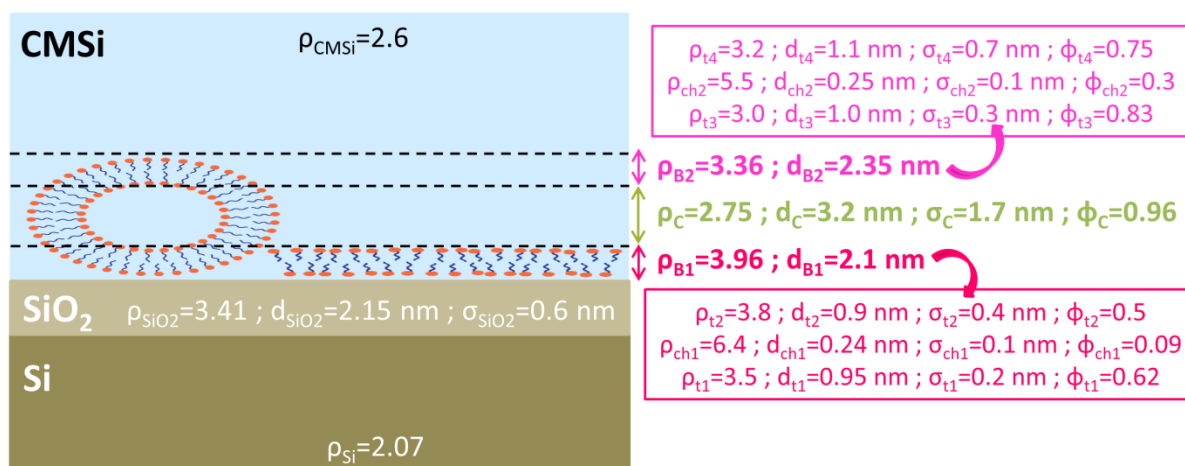


Figure 88 : Paramètres du modèle à 7 couches permettant le meilleur ajustement des données obtenues pour le 2^{ème} contraste

Au vu des différents paramètres déterminés (présentés sur la *Figure 88*), les deux couches B1 et B2 ne sont plus symétriques en termes de composition chimique. La bicouche B1 étant plus concentrée en tensioactifs, on a donc supposé être en présence d'une rupture partielle de vésicules en bicouches sur la surface. L'épaisseur totale de la couche (7.65 nm) est plus faible que celle trouvée avec le premier contraste (9.2 nm) mais les deux sont du même ordre de grandeur. Ces épaisseurs sont cohérentes avec celle calculée avec le modèle viscoélastique de Kelvin Voigt (8.5 nm) dans la partie 3.2.1.4.3.3. L'existence d'une épaisseur plus faible pour le 2nd contraste peut s'expliquer par la présence d'une interface moins bien définie (B2 contenant beaucoup plus d'eau, $\phi \sim 0.8$) rendant sa caractérisation plus difficile du fait de la faible différence de contraste avec le solvant.

Reimhult et *al.* [84] ont montré qu'un aplatissement des vésicules sur la surface suite à leur adsorption était possible. Le degré de déformation et contraction des vésicules dépend de la force des interactions attractives avec la surface. Les deux modèles établis permettent de confirmer les hypothèses établies avec la QCM-D. L'AOT forme bien à un pH neutre une couche de vésicules légèrement aplaties sur la surface pour des concentrations supérieures à la CVC.

3.2.2.4. Synthèse

Les deux modèles structuraux présentés ci-dessus présentent de fortes similitudes et permettent de valider les hypothèses émises dans ce chapitre. La non détermination d'un unique modèle structural pour les expériences effectuées aux deux contrastes (1^{er} contraste : AOT (H) dans saumure D₂O et 2^{ème} contraste AOT (D) dans saumure CMSi) s'explique par des conditions expérimentales non identiques :

- un wafer de silicium différent est utilisé pour chaque contraste
- la préparation des solutions vésiculaires n'est pas identique : pour la solution du 1^{er} contraste, l'AOT est directement mélangé à la saumure alors que la solution du 2^{ème} contraste est préparée à partir d'une solution micellaire
- les distributions en taille des vésicules obtenues par DLS sont légèrement différentes (Annexe 20) du fait de la substitution isotopique
- les temps d'exposition de la solution tensioactive avec les wafers avant mesure ne sont pas identiques (~4h pour le 1^{er} contraste et ~12h pour le 2^{ème} contraste)³⁴

De plus, la température n'a pas été contrôlée (mesures effectuées à la température du laboratoire) et peut avoir un impact sur la mesure.

Une amélioration de l'unité du modèle pourrait être obtenue avec l'acquisition des données à un troisième angle pour accéder aux grandes valeurs de q .

Les mesures ont été effectuées seulement sur la solution à pH neutre, pH intermédiaire où la structure finale de la couche adsorbée est plus sensible aux paramètres expérimentaux par rapport aux pH acides ou basiques, où les interactions attractives/répulsives sont mieux définies.

3.2.3. Conclusion générale sur l'adsorption de l'AOT dans la saumure sur la silice à pH neutre

La combinaison des trois techniques de mesures (QCM-D, méthode des restes et réflectivité de neutrons) a permis de confirmer la présence d'une couche adsorbée malgré l'existence de répulsions électrostatiques entre les tensioactifs anioniques et la surface de la

³⁴ Ces variations du temps d'exposition sont dues à un aspect purement pratique : les conditions expérimentales au LLB permettent de monter 4 cellules de mesure en parallèle et de lancer une programmation pour réaliser les mesures sur les 4 cellules à la filée.

silice chargée négativement. La QCM-D et la réflectivité de neutrons ont montré que ce sont les vésicules d'AOT qui s'adsorbent sur la surface à pH neutre. La QCM-D a révélé une longue cinétique d'adsorption ainsi qu'une longue cinétique de restructuration de la couche adsorbée. L'équilibre est atteint au bout de ~2h.

La comparaison des mesures effectuées à différents pH (acide, neutre et basique) avec la microbalance à quartz a permis de confirmer l'adsorption d'une couche sur la silice, composée majoritairement de vésicules (structure souple, peu dense en tensioactifs et hétérogène).

La réflectivité de neutrons a permis de caractériser la structure interne de la couche adsorbée : l'épaisseur de la couche de vésicules aplaties est de l'ordre de 10 nm. Viitala et *al.* [176] ont étudié l'adsorption de phospholipides anioniques sur la silice avec la QCM-D afin de déterminer la structure de la couche adsorbée à pH neutre : une couche de vésicules aplaties est observée également. Cependant, la réflectivité de neutrons ne permet pas de confirmer s'il existe ou non une rupture partielle des vésicules en bicouche sur la surface mais les données obtenues sont cohérentes avec celles de la QCM-D.

La couche adsorbée est donc principalement composée de vésicules aplaties (épaisseur de la couche adsorbée < 14 nm, le diamètre moyen des vésicules en solution).