



UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

en Physico-Chimie

par

Néstor Ivan ECHAVARRI FRANCO

**INTERACTION ENTRE POLYELECTROLYTES
CONJUGUES ET TENSIOACTIFS DE CHARGES
OPPOSEES**

Soutenue le 4 Avril 2011 devant la commission d'examen composée de :

M. Jean-François BERRET	Rapporteur externe
M. Thierry CHARITAT	Examineur interne
M. Jérôme COMBET	Co-encadrant
M. David DJURADO	Rapporteur externe
M. François SCHOSSELER	Directeur de thèse
M. Michel SCHOTT	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie énormément mon directeur de thèse François SCHOSSELER de m'avoir fait confiance pour travailler sur ce projet.

Un grand remerciement à François SCHOSSELER ainsi à mon co-directeur Jérôme COMBET pour la formation scientifique et technique qu'il m'ont apportée, pour leur soutien, leur disponibilité et leurs qualités humaines. Également je les remercie pour leurs aides et conseils dans ma vie personnelle. Je suis très heureux de les avoir eus comme directeurs de thèse.

Je tiens également à remercier Pr. Jean-François LEGRAND, Directeur de l'Institut Charles Sadron, pour sa gentillesse et pour sa disponibilité pour m'aider dans mes problèmes administratifs.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Messieurs Jean-François BERRET, Thierry CHARITAT, David DJURADO et Michel SCHOTT qui ont accepté de juger ce travail.

Un grand merci à M. Joseph SELB pour ses conseils et ses discussions sur la spectroscopie d'émission.

Je remercie M. Michel Duval pour ses renseignements et conseils sur la technique de diffusion de la lumière.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe « Polymères et Systèmes Mixtes » pour leurs conseils, leurs discussions et leur soutien : Jean-Marie CATALA, Michel RAWISO, Joseph SELB, Pierre PETIT, Michel

DUVAL, Guillaume FLEITH, Jean-Philippe LAMPS, Diana SALEM, Philippe LORCHAT, Lila BOUZINA et George SMOLYAKOV.

Un grand merci à M. Marc SCHUMUTZ pour les images de cryo-MET et à M. André SCHRÖDER pour les mesures de ITC.

Je souhaiterais remercier Madame Josiane WIDMAIER pour son aide et ses conseils sur l'électrophorèse capillaire.

Un chaleureux merci à Diana Salem, Johanna Davila, Rebecca BLELL, Patricia TIRADO, Gabriela POPA, David SANCHEZ, Cesar RIOS, Alexandru SARBU, Dominique SAUTER, Edgar CATARI et Nancy DIAZ pour leur amitié, leur soutien et pour leur courage de me supporter au quotidien pendant le doctorat.

Je n'oublierai pas les aides permanentes reçues du personnel administratif, merci beaucoup à tous.

Merci au gouvernement mexicain (DGETS) pour le financement qui m'a donné l'opportunité de venir faire ce projet.

Mes remerciements chaleureux à ma famille pour son soutien et pour m'avoir fait confiance dans chaque projet de ma vie.

TABLE DE MATIÈRES

Introduction générale	1
------------------------------	---

CHAPITRE I : Repères Utiles

I.1 Micelles et complexes micellaires	9
I.1.1 Modèle de Konop et Colby	9
I.1.2 Modèle de Diamant et Andelman	12
I.1.3 Isothermes d'absorption et modèle de Satake-Yang	13
I.2 Polyélectrolytes conjugués	15
I.2.1 Longueur de conjugaison	15
I.2.2 Relation entre la conformation de la chaîne et la bande d'absorption	16
I.2.3 Difficultés liées au caractère polyélectrolyte	17
I.3 Etudes antérieures de mélanges polyélectrolyte conjugué/tensioactif de charges opposées	20
Références du chapitre I	24

CHAPITRE II : Partie Expérimentale

II.1 Préparation des échantillons	27
II.1.1 Solution Tampon $\text{NaHCO}_3 + \text{NaOH}$	27
II.1.2 Solutions de tensioactif (xTAB)	27
II.1.3 Solutions de poly(3-thiophène acide acétique) (P3TAA)	29
II.1.4 Mélanges P3TAA/tensioactifs	30
II.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	30

II.2.1 Mesures ponctuelles	32
II.2.2 Mesures par titration	32
II.2.3 Exploitation des résultats	34
II.3 Spectroscopie d'émission (fluorescence)	35
II.3.1 Notions de base	35
II.3.2 Effets de filtre interne	36
II.3.3 Procédures expérimentales	37
II.4 Diffusion de la lumière	39
II.4.1 Expression de l'intensité diffusée	39
II.4.2 Diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)	40
II.4.3 Diffusion statique de la lumière	41
II.4.4 Généralisations	42
II.4.5 Détermination de la quantité $P(\tau)$	43
II.4.6 Préparation des échantillons et procédure expérimentale	45
II.5 Cryo-Microscopie Electronique en Transmission (Cryo-MET)	46
II.6 Microcalorimétrie de Titration Isotherme	47
II.6.1 Principe	47
II.6.2 Conditions expérimentales	48
Références du chapitre II	49

CHAPITRE III : Étude sur le P3TAA pur

III.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible	51
III.1.1 Influence de la concentration en polymère	51
III.1.2 Influence du pH	53

III.2 Spectroscopie d'émission (Fluorescence)	54
III.2.1 Influence de la concentration en polymère	54
III.2.2 Influence de l'énergie d'excitation	57
III.2.3 Influence du pH	58
III.3 Diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)	60
III.3.1 Influence de la concentration	60
III.3.2 Influence de temps d'acquisition	63
III.3.3 Analyse statistique	65
Références du chapitre III	68

CHAPITRE IV : Complexe P3TAA / DoTAB

IV.1 Analyses par spectroscopie d'absorption	69
IV.2 Analyses par spectroscopie d'émission (Fluorescence)	73
IV.3 Analyses des complexes par diffusion de la lumière	75
IV.3.1 Description générale	75
IV.3.2 Comportement de l'intensité diffusée	77
IV.3.3 Comportement des longueurs associées aux temps caractéristiques	78
IV.3.4 Conséquences de la filtration des solutions avant la diffusion de lumière	80
IV.3.5 Diffusion statique de la lumière	83
IV.3.6 Estimation des populations respectives dans les échantillons	84
IV.4 Cryo-Microscopie Electronique en Transmission (Cryo-MET)	86
IV.5 Discussion	88
Références du chapitre IV	90

CHAPITRE V : Effets de l'hydrophobie du tensioactif	
V.1 Résultats antérieurs ($C_p= 0,68$ mM)	97
V.2 Étude comparative par spectroscopie d'absorption à plus faible concentration en polymère ($C_p= 0,176$ mM)	99
V.3 Étude des complexes par fluorescence ($C_p= 0,176$ mM)	102
V.3.1 Influence de la longueur du tensioactif à stœchiométrie fixée $R=57$	105
V.4 Effet de la filtration sur la fluorescence	107
V.5 Microcalorimétrie de Titration Isotherme	109
V.5.1 Isotherme d'interaction	109
V.5.2 Comparaison avec les mesures d'absorption UV-visible	112
V.6 Discussion	115
V.6.1 Mesurons-nous la cac et une transition conformationnelle ?	115
V.6.2 Influence de la longueur des tensioactifs	122
V.6.3 Le second pic de fluorescence	124
Références du chapitre V	128
Conclusions et Perspectives	129
Références	135

ANNEXES

Annexe A : Correction des effets de filtre interne	137
Annexe B : Choix des paramètres d'entrée du programme CONTIN	139
Annexe C : Analyse statistique des résultats de CONTIN	145
Annexe D : Structures chimiques des polymères cités	153

INTRODUCTION GENERALE

Les polyélectrolytes conjugués sont des chaînes polymères possédant un squelette conjugué et portant des groupements latéraux ionisables dans l'eau. Grâce à cette ionisation, ils peuvent être hydrosolubles. Leur squelette conjugué leur donne des propriétés optiques intéressantes : leurs solutions dans l'eau sont colorées et fluorescentes.

L'étude de ces composés a réellement démarré il y a une dizaine d'années, motivée par la possibilité de les utiliser comme détecteurs optiques très sensibles. En effet leurs propriétés optiques sont fortement modifiées par de très faibles variations de leur environnement. En particulier, leur fluorescence peut être inhibée ou désinhibée grâce à des processus de complexation/décomplexation par des composés accepteurs d'électrons fonctionnalisés avec des sites de reconnaissance spécifiques aux substrats ciblés [1].

Des procédés extrêmement sensibles et n'exigeant pas de synthèse spécifique ont également été proposés.

Un exemple remarquable est celui rapporté par Doré et al [2]. Ces auteurs mettent en présence un brin d'ADN et un polythiophène fonctionnalisé avec un groupe imizadolum (fig. 1) pour obtenir un complexe de polyélectrolytes de charges opposées. Ce complexe auquel on a ajouté un peu de tensioactif neutre est ensuite mis en présence du brin d'ADN complémentaire. L'hybridation des deux brins complémentaires est alors détectée par la modification de l'intensité de fluorescence du polyélectrolyte conjugué. Un tel système a permis d'atteindre un seuil de détection en concentration de l'ordre de la zeptomole (10^{-18} M). De surcroît la cinétique de la croissance du signal dépend du nombre de défauts d'appariement et permet de repérer la présence de brins défectueux (fig. 1). Le tensioactif joue un rôle important dans l'augmentation de la sensibilité mais le mécanisme mis en jeu n'est pas élucidé de même qu'il n'existe que des hypothèses quant à la raison du changement du spectre d'émission du polyélectrolyte conjugué dans le processus d'hybridation.

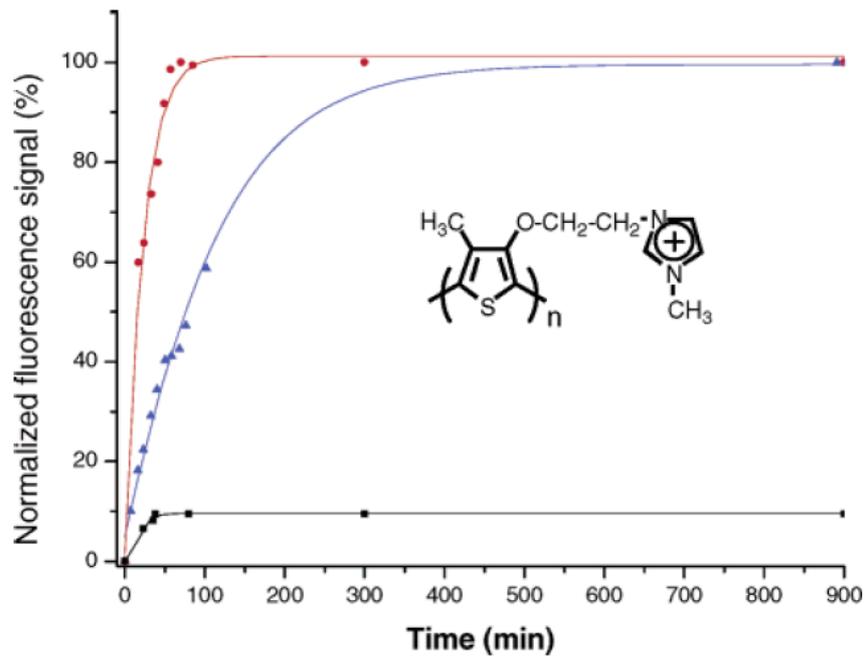


Figure 1 : Expérience de Doré et al : courbe de croissance de la fluorescence du complexe mis en présence d'un brin d'ADN complémentaire avec 0, 1 ou 2 bases non complémentaires. La structure chimique du monomère est montrée en insertion (tiré de [2]).

Des capteurs moins sensibles mais plus génériques peuvent être obtenus en corrélant la forme du spectre d'absorption UV-visible ou du spectre d'émission avec la nature de l'espèce détectée. L'interaction de cette dernière avec le polyelectrolyte conjugué modifie en particulier la conformation moyenne du squelette conjugué et donc le recouvrement des orbitales 2p associées à la conjugaison, ce qui se traduit immédiatement par une modification des propriétés optiques. Deux exemples frappants peuvent être cités.

Le premier est une étude de la fluorescence du poly(3-thiophène acide acétique) (P3TAA, fig. 1, annexe D) en présence de lignées différentes de prions tirées de différents ruminants [3]. Les auteurs montrent d'une part que ces polyelectrolytes conjugués sont plus efficaces que les marqueurs fluorescents usuels pour repérer les agrégats amyloïdes à l'origine des troubles pathologiques associés à ces protéines défectueuses. Mais surtout ils montrent que le spectre d'émission du P3TAA dépend du type de prions avec lequel il interagit (fig. 2).

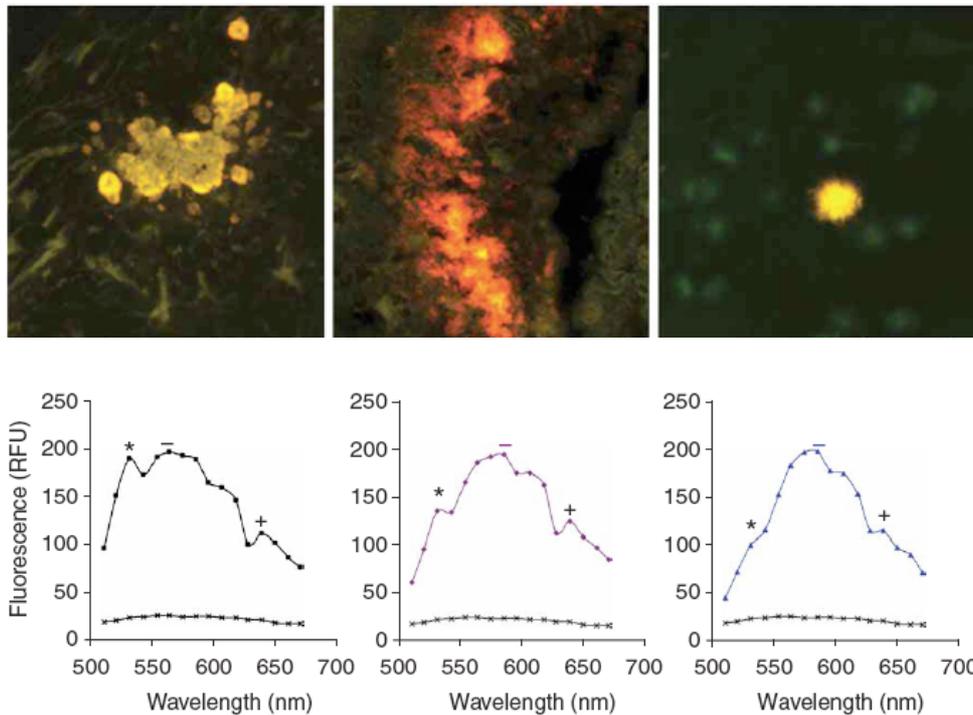


Figure 2 : Marquage de coupes cérébrales prélevées sur des souris infectées avec différents types de prions (haut) et spectres d'émission correspondants (bas) (tiré de [3]).

L'hypothèse des auteurs pour expliquer ces variations spectrales repose sur une différence de la structure des agrégats formés par ces différentes souches de prions et sur le fait que le polyélectrolyte, en se complexant avec ces agrégats, voit sa conformation changer en conséquence. Les spectres de fluorescence différents traduisent donc des différences de conformation du P3TAA dans les complexes formés avec les agrégats amyloïdes. En fait la différence de structure de ces agrégats suivant leur origine reste une hypothèse. Une étude postérieure par le même groupe examine l'effet des groupements latéraux sur la détection de fibrilles amyloïdes associées à la maladie d'Alzheimer par un polyélectrolyte à squelette poly(thiophène) [4].

Un troisième exemple, plus récent, concerne l'utilisation de P3TAA pour détecter et identifier des amines d'origine biologique comme celles que l'on peut trouver dans une tranche de saumon vieillissante [5]. Les auteurs utilisent une analyse statistique pour discriminer 22 amines différentes à partir du spectre d'absorption UV-visible du P3TAA modifié par la présence de ces composés.

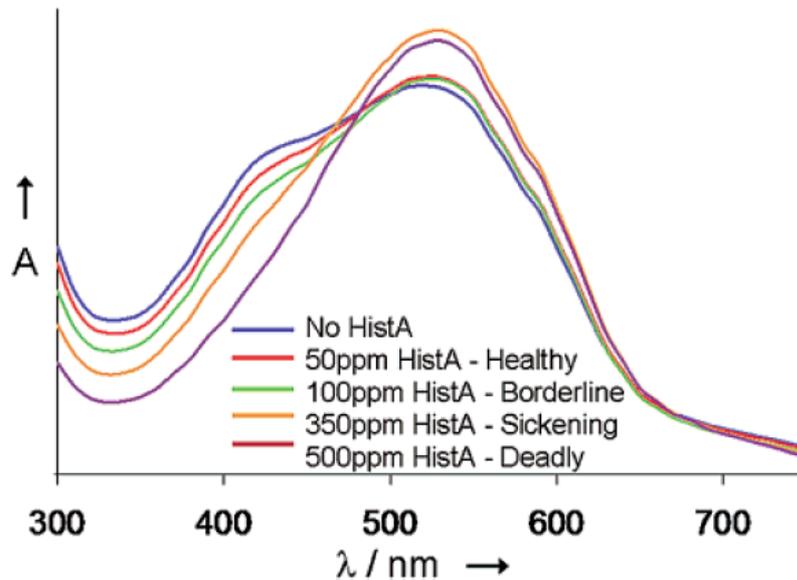


Figure 3 : Evolution de l'absorption UV-visible d'un P3TAA en présence de concentrations croissantes d'histamine A (tiré de [5]).

Les exemples précédents montrent le potentiel des polyélectrolytes conjugués dans le domaine des biocapteurs et mettent en lumière le peu de compréhension que nous avons des mécanismes qui affectent leurs propriétés optiques.

Des études pionnières ont mis en lumière les liens qui existent entre les propriétés optiques des polymères conjugués et leur conformation moyenne [6-10]. Néanmoins en ce qui concerne les polyélectrolytes conjugués, des effets supplémentaires, en particulier électrostatiques, se superposent aux effets conformationnels pour affecter les spectres d'absorption [11,12].

De plus les interactions avec des objets comme les protéines vont aussi affecter plus directement les électrons π délocalisés : l'existence de forces électrostatiques, de liaisons hydrogènes, d'interactions hydrophobes sont susceptibles de perturber le nuage électronique des groupements latéraux, ce qui peut avoir un retentissement sur la structure de bandes du squelette conjugué. Les corrélations entre la forme des spectres et la nature des espèces détectées restent donc pour l'instant empiriques et très peu de résultats théoriques permettent de guider leur compréhension.

Ce travail vise à établir quelques repères expérimentaux pour la compréhension de ces corrélations. La démarche adoptée consiste à étudier les complexes formés

entre des polyélectrolytes conjugués et des tensioactifs de charge opposée. De tels systèmes ont été abondamment étudiés dans le cas de polyélectrolytes à squelette saturé et il existe une très vaste littérature sur le sujet, avec un consensus assez large pour l'interprétation des résultats expérimentaux [13-15]. Ces systèmes permettent donc de définir des modèles expérimentaux pour lesquels les effets des interactions électrostatiques et hydrophobes sont relativement bien compris. L'interprétation de l'évolution des spectres optiques doit être facilitée. Inversement les techniques spectroscopiques sont extrêmement sensibles et peuvent être utilisées à des concentrations beaucoup plus faibles que celles utilisées dans les études menées sur les polyélectrolytes saturés. Des informations sur de nouvelles régions du diagramme de phases de ces systèmes peuvent ainsi être espérées.

Dans ce travail nous étudions les interactions entre un polyacide faible à squelette conjugué, le poly(3-thiophène acide acétique), et des tensioactifs de la famille des *n*-alkyles triméthylammonium, dans un tampon à fort pH (pH = 9,7), conditions pour lesquelles les polymères sont totalement ionisables dans un milieu de force ionique 0,07 M. Le rapport *R* des concentrations molaires de tensioactif ajouté et de monomères varie entre 10^{-5} et 10^2 , mais la concentration en polymère reste suffisamment faible ($\approx 0,2$ mM) pour que la concentration en tensioactif reste toujours inférieure à la concentration micellaire critique.

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous avons rassemblé quelques repères utiles pour s'orienter dans le sujet. Ce travail emprunte des notions à plusieurs domaines qui ont chacun engendré une littérature considérable : les solutions de polyélectrolytes, les complexes polyélectrolytes/tensioactifs et les polymères conjugués. Nous nous limitons donc strictement aux notions de base utilisées dans ce travail.

Dans le chapitre II nous avons regroupé la description des expériences : protocoles de préparation et de mesure des solutions, principes des mesures, méthodes d'exploitation. Les principales techniques utilisées sont les spectroscopies d'absorption et d'émission optiques dans le domaine UV-visible et la diffusion quasi-élastique de la lumière. Cette dernière technique a été utilisée dans des conditions non-standard et nous décrivons l'analyse statistique de ses résultats. Nous décrivons également la préparation des échantillons pour la cryo-microscopie électronique à

transmission et le protocole des expériences de microcalorimétrie de titration isotherme (ITC), deux techniques que nous avons utilisées de manière ponctuelle et pour lesquelles les expériences ont été réalisées par M. Schmutz (microscopie électronique) et A. Schröder (ITC).

Dans le chapitre III, nous déterminons l'effet de la concentration en polymère sur les propriétés optiques des solutions et une concentration en polymère unique pour laquelle nous pouvons utiliser nos trois techniques expérimentales principales qui demandent des plages de concentrations en polymère a priori peu compatibles. Après avoir cerné les différentes sources d'erreur, nous fixons la concentration en polymère à 0,176 mM pour l'étude des complexes.

Nous étudions en détail dans le chapitre IV la complexation du polymère par le tensioactif dodecyltriméthyl ammonium bromure (DoTAB) et nous relierons l'évolution des propriétés optiques à celle de la taille des complexes.

Dans le dernier chapitre (V) nous abordons l'influence de la longueur de la chaîne alkyle en utilisant essentiellement les spectroscopies d'absorption et d'émission, complétées par une expérience de microcalorimétrie de titration isotherme.

Dans la conclusion, nous rassemblons les éléments discutés dans les chapitres IV et V et nous envisageons les développements possibles de ce travail.

Nous avons regroupé dans des annexes les points plus techniques qui ne sont pas nécessaires à l'exposé dans les chapitres.

REFERENCES DE L'INTRODUCTION

[1] Quatre revues très récentes montrent l'activité de ce domaine :

A. V. Ambade, B. S. Sandanaraj, A. Klaikherd, S. Thayumanavan, *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 252.

R. A. Simon, K. P. R. Nilsson, *Springer Ser.Fluoresc.*, **2010**, 9, 389.

F. Feng, L. Liu, Q. Yang, S. Wang, *Macromol. Rapid Comm.*, **2010**, 31, 1405.

M. J. Tapia, M. Montserín, A. J. M. Valente, H. D. Burrows, R. Mallavia, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2010**, 158, 94.

[2] K. Doré, S. Dubus, H.-A. Ho, I. Lévesque, M. Brunette, G. Corbeil, M. Boissinot, G. Boivin, M. G. Bergeron, D. Boudreau, M. Leclerc, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4240.

[3] C. J. Sigurdson, K. P. R. Nilsson, S. Hornemann, G. Manco, M. Polymenidou, P. Schwarz, M. Leclerc, P. Hammarström, K. Wüthrich, A. Aguzzi, *Nature Methods*, **2007**, 4, 1023.

[4] K. P. R. Nilsson, A. Åslund, I. Berg, S. Nyström, P. Konradsson, A. Herland, O. Inganäs, F. Stabo-Eeg, M. Lindgren, G. T. Westermark, L. Lannfelt, L. N. G. Nilsson, P. Hammarström, *ACS Chem. Biol.*, **2007**, 2, 553.

[5] M. S. Maynor, T. L. Nelson, C. O'Sullivan, J. J. Lavigne, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 3217.

[6] G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt, *J. Polym. Sci.*, **1978**, 16, 607.

[7] K. C. Lim, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 522.

[8] M. Rawiso, J.-P. Aimé, M. Schott, J.-L. Fave, M. Schmidt, G. Muller, G. Wegner, *J. Phys. Paris*, **1988**, 49, 861.

[9] J.-P. Aimé, F. Bargain, M. Schott, H. Eckhardt, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62, 55.

[10] J.-L. Fave, M. Schott, *J. Chim. Phys.*, **1992**, 89, 931.

[11] P. Vallat, thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2006**.

[12] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Europhys. Lett.*, **2008**, 82, 28009.

[13] D. Langevin, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, 147-148, 170.

[14] C. D. Bain, P. M. Claesson, D. Langevin, R. Meszaros, T. Nylander, C. Stubenrauch, S. Titmuss, R. von Klitzing, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2010**, 155, 32.

[15] K. Kogej, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **2010**, 158, 68.

CHAPITRE I : Repères Utiles

I.1 Micelles et complexes micellaires	9
I.1.1 Modèle de Konop et Colby	9
I.1.2 Modèle de Diamant et Andelman	12
I.1.3 Isothermes d'absorption et modèle de Satake-Yang	13
I.2 Polyélectrolytes conjugués	15
I.2.1 Longueur de conjugaison	15
I.2.2 Relation entre la conformation de la chaîne et la bande d'absorption	16
I.2.3 Difficultés liées au caractère polyélectrolyte	17
I.3 Etudes antérieures de mélanges polyélectrolyte conjugué/tensioactif de charges opposées	20
Références du chapitre I	24

CHAPITRE I REPERES UTILES

Dans ce chapitre, nous introduisons quelques notions essentielles sur les tensioactifs et leurs mélanges avec les polyélectrolytes, ainsi que sur les polyélectrolytes conjugués. Nous présentons aussi quelques résultats expérimentaux significatifs obtenus sur les mélanges polyélectrolytes conjugués/tensioactifs. Nous nous limitons toutefois aux aspects utiles pour notre travail.

I.1 MICELLES ET COMPLEXES MICELLAIRES

Nous nous limitons ici aux principales descriptions concernant les solutions diluées de polyélectrolytes en présence d'une faible quantité de tensioactif. Nous laissons de côté les très nombreux travaux qui s'intéressent aux diagrammes de phases des systèmes mixtes à base de polyélectrolytes et de tensioactifs en régime plus concentré. Malgré leurs intérêts théorique et pratique très importants, ces aspects ne nous concerneront pas dans ce travail.

De nombreux modèles existent pour expliquer l'organisation de tensioactifs en micelles, en présence ou non de polyélectrolytes. Ils sont plus ou moins complexes suivant les détails qu'ils veulent prendre en compte. Nous présentons tout d'abord le modèle très simplifié de Konop et Colby qui se focalise sur le rôle essentiel joué par les contreions condensés dans les processus de micellisation, ainsi que sur la valeur de la concentration micellaire critique (cmc) et de la concentration d'agrégation critique (cac). Nous parlerons ensuite du modèle de Diamant et Andelman qui examine la conformation des chaînes au voisinage de la cac. Enfin nous décrirons les déterminations d'isothermes d'adsorption et le modèle de Satake-Yang.

I.1.1 Modèle de Konop et Colby

Konop et Colby examinent les différents termes de l'énergie libre qui détermine la micellisation de tensioactifs ioniques [1]. Ils insistent sur le rôle joué par la

contribution entropique des contreions condensés. Pour des tensioactifs neutres, la micellisation est gouvernée par la minimisation de l'énergie libre :

$$\frac{\Delta G}{kT} = -N \ln\left(\frac{C_{cmc}}{C_w}\right) - \psi Nn + \frac{\Delta G_{corr}}{kT} \quad \text{I.1}$$

où N est le nombre d'agrégation des micelles, C_w la concentration en solvant, C_{cmc} la concentration en tensioactif à la cmc, ψ le gain d'énergie (en unités de kT) associé à l'inclusion d'un chaînon hydrophobe dans le coeur micellaire et n le nombre de chaînons hydrophobes par tensioactif. Cette équation exprime que la valeur de la cmc résulte essentiellement de l'optimisation entre les pertes d'entropie translationnelle des tensioactifs associés en micelles et les gains d'enthalpie obtenus en groupant ensemble les parties hydrophobes pour les protéger des contacts avec le solvant aqueux. Le dernier terme contient tous les ingrédients nécessaires pour prédire la forme et la taille des micelles. Ce qui est important est que ce dernier terme croît plus lentement que N . A la cmc, $\Delta G = 0$ et on obtient :

$$\ln(C_{cmc}) = \frac{\Delta \bar{G}_{corr}}{N} + \ln(C_w) - \psi n \quad \text{I.2}$$

A partir de maintenant les énergies sont comptées en unités de kT , ce que nous symbolisons par la notation $\Delta \bar{G}_{corr}$.

Dans le cas où les tensioactifs sont ioniques, les têtes polaires ionisées apportent une charge électrique et l'agrégation en objet sphérique de rayon ρ est responsable d'un champ électrique qui tend à condenser les contreions ce qui a un coût entropique. L'énergie libre s'écrit alors :

$$\Delta \bar{G} = -N \ln\left(\frac{C_{cmc}}{C_w}\right) - \alpha N \ln\left(\frac{C_{cmc} + C_s}{C_w}\right) - \psi Nn + \frac{\ell(1-\alpha)^2 N^2}{\rho} + \Delta \bar{G}_{corr} \quad \text{I.3}$$

où ℓ est la longueur de Bjerrum et α la fraction de contreions condensés. La valeur de la cmc dépend beaucoup de la concentration en sel ajouté C_s et deux cas peuvent être distingués :

$$\ln(C_{cmc}) = \frac{\Delta\bar{G}_{corr}}{N} + \ln(C_w) + \frac{(1-\alpha)^2 N\ell}{\rho} - \psi n, C_s \gg C_{cmc} \quad 1.4$$

$$\ln(C_{cmc}) = \frac{\Delta\bar{G}_{corr}}{(1+\alpha)N} + \ln(C_w) + \frac{(1-\alpha)^2 N\ell}{(1+\alpha)\rho} - \frac{\psi n}{1+\alpha}, C_s \ll C_{cmc}$$

En présence d'un excès de sel ajouté, la dépendance de la cmc en fonction de n doit donc être identique à celle des tensioactifs neutres, avec un décalage dans la valeur absolue donné par le troisième terme de l'équation 1.4, qui correspond au facteur de l'ordre de 30 à 100 observé pour beaucoup de couples de systèmes tensioactifs. Dans le cas d'une force ionique donnée essentiellement par les tensioactifs, la pente de la dépendance de $\ln(C_{cmc})$ en fonction de n est réduite d'un facteur $(1+\alpha)^{-1}$, qui est voisin de $1/1,6 \approx 0,63$. En effet, α est assez élevé parce que le champ électrique généré par un objet sphérique chargé est important :

$$\alpha = 1 + \frac{\rho}{N\ell} \ln\left(\frac{C_{cmc} + C_s}{C_w}\right) \quad 1.5$$

L'estimation d'un ordre de grandeur donne $\alpha \approx 0,7$ en bon accord avec les valeurs déterminées pour beaucoup de tensioactifs. Cette forte condensation explique pourquoi la cac d'un système polyélectrolyte/tensioactif de charges opposées est plusieurs ordres de grandeur plus faible que la cmc. Comme le polyélectrolyte est fortement attiré par la surface des micelles et peut compenser les charges de surface, la fraction α de contreions condensés peut être libérée. De plus si le polyélectrolyte est suffisamment chargé pour qu'une fraction $(1-f)$ de ses contreions soit condensée (condensation de Manning-Oosawa), une fraction de ceux-ci peuvent être également libérés dans le processus de micellisation mixte. Le gain d'entropie de translation pour les contreions condensés abaisse énormément la cac par rapport à la cmc du tensioactif seul :

$$\ln(C_{cac}) = \frac{\Delta\bar{G}_{corr}}{N} + \ln(C_w) + \gamma \ln\left(\frac{fC_p + C_s}{C_w}\right) - \psi n \quad 1.6$$

où C_p est la concentration en polyélectrolyte et γN est le nombre de contreions du polyélectrolyte libérés quand une micelle de N tensioactifs se forme.

La pente attendue pour la variation de $\ln(C_{cac})$ en fonction de la longueur des tensioactifs n est donc la même que pour la cmc de ces tensioactifs en présence

d'un excès de sel. Les valeurs expérimentales typiques de ψ sont comprises entre 1 et 1,3 pour des chaînons alkyles. Il est important de noter que le sel ajouté a un effet opposé sur les valeurs de la cmc et de la cac. Dans le cas de la cmc, le sel ajouté diminue les interactions électrostatiques et permet de libérer plus de contreions condensés ce qui diminue le coût entropique lié à la formation d'une micelle. Dans le cas de la cac, le sel ajouté, qui partage un ion commun avec le polyélectrolyte, diminue le gain entropique lié à la libération des contreions condensés sur le polyélectrolyte.

I.1.2 Modèle de Diamant et Andelman

Le modèle précédent ne considère aucune interaction autre qu'électrostatique entre le tensioactif et le polyélectrolyte. Pourtant la plupart des polyélectrolytes ont un squelette hydrophobe qui peut interagir avec la partie hydrophobe des tensioactifs. Diamant et Andelman ont inclus ces effets [2,3] en traitant les interactions polyélectrolytes/ tensioactifs comme des termes correctifs à une interaction effective entre monomères v_{eff} :

$$v_{eff} = v - \frac{w^2}{f'_s(C_b)} \quad 1.7$$

Dans cette équation, $f'_s(C_b)$ est l'énergie libre de la solution de tensioactif en absence du polymère et la condition :

$$f'_s(C_{cmc}) = \left. \frac{\partial^2 f_s}{\partial C^2} \right|_{C_{cmc}} = 0 \quad 1.8$$

définit la cmc. Le terme w caractérise la force des interactions polyélectrolyte-tensioactif. L'équation 1.7 montre que l'interaction effective entre monomères dans le mélange, v_{eff} , correspond à l'interaction nue entre monomères v réduite d'une quantité qui dépend de la force des interactions polymère/tensioactif et de la proximité de la valeur de la cmc. Dans le paramètre w , on peut inclure les attractions coulombiennes mais aussi les attractions entre squelette et tensioactifs dues à leur caractère hydrophobe. La cac est atteinte quand cette interaction effective s'annule

et le modèle permet alors d'obtenir une expression qui relie les valeurs de C_{cmc} et de C_{cac} en fonction des interactions entre polymères et tensioactifs :

$$C_{cac} = C_{cmc} F\left[\frac{v}{w^2 C_{cmc}}\right] \quad 1.9$$

où : $F[x] \sim x$ quand $x \ll 1$ et $F[x] = 1$ quand $x \gg 1$. La variable x dépend des interactions polymère-polymère (v), tensioactif-tensioactif ($1/C_{cmc}$) et polymère-tensioactif (w). Dans le cas d'interactions fortes entre polymère et tensioactif, comme c'est le cas si ces espèces portent des charges opposées, $x \ll 1$ et $C_{cac} \sim v/w^2$ devient indépendant de C_{cmc} .

Un aspect intéressant de ce modèle est d'inclure une instabilité conformationnelle des polymères au voisinage de la cac et même d'en faire la signature. Ce modèle prédit également que la cac doit augmenter avec la concentration en sel ajouté et dépendre faiblement de la densité de charge sur le polymère.

I.1.3 Isothermes d'adsorption et modèle de Satake-Yang

Plusieurs méthodes pour détecter l'association entre un polyélectrolyte et un tensioactif de charge opposée ont été utilisées, certaines étant des généralisations de celles utilisées pour caractériser la cmc des tensioactifs purs comme la conductimétrie [4], la tension de surface [5] ou la fluorescence de sondes hydrophobes [6]. La méthode la plus sensible reste toutefois la potentiométrie en utilisant une électrode sensible de façon spécifique au tensioactif considéré [7,8]. Après étalonnage préalable avec une solution du tensioactif pur non-associé, le potentiel mesuré par l'électrode mesure la concentration de tensioactif libre et la différence avec la quantité totale de tensioactif ajoutée permet de connaître la fraction ζ de tensioactif lié au polyélectrolyte. Plus récemment, une nouvelle technique de microcalorimétrie de titration isotherme a montré des possibilités intéressantes de caractérisation des processus d'agrégation au voisinage de la cac [9].

La potentiométrie permet d'établir une isotherme d'adsorption ou d'interaction (binding isotherm) c'est à dire la variation de ζ en fonction de la concentration en

tensioactif libre C_s^f . Le modèle de Satake-Yang [10,11] est le plus couramment utilisé pour interpréter ces courbes. Il considère une chaîne polyélectrolyte comme un réseau périodique à une dimension sur lequel viennent s'adsorber les tensioactifs avec une probabilité qui prend deux valeurs distinctes suivant que le site d'adsorption est voisin d'un site déjà occupé ou non. C'est une transposition d'un modèle utilisé pour décrire la transition hélice-pelote d'une chaîne polymère [12]. L'isotherme d'adsorption est décrite dans ce modèle par :

$$\xi = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{(y-1)}{[(1-y)^2 + 4y/u]^{1/2}} \right\} \quad \text{I.10}$$

où u est le paramètre de coopérativité et $y = KuC_s^f$, avec K la constante d'adsorption d'un tensioactif sur un site qui n'est pas voisin d'un site déjà occupé. Le paramètre de coopérativité u est tel que Ku est la constante d'adsorption d'un tensioactif sur un site voisin d'un site déjà occupé. En pratique, l'équation (I.10) sert surtout à estimer les paramètres K et u à partir du départ de l'isotherme d'adsorption, celle-ci étant rarement décrite par l'équation (I.10) sur toute la gamme de concentration en tensioactif.

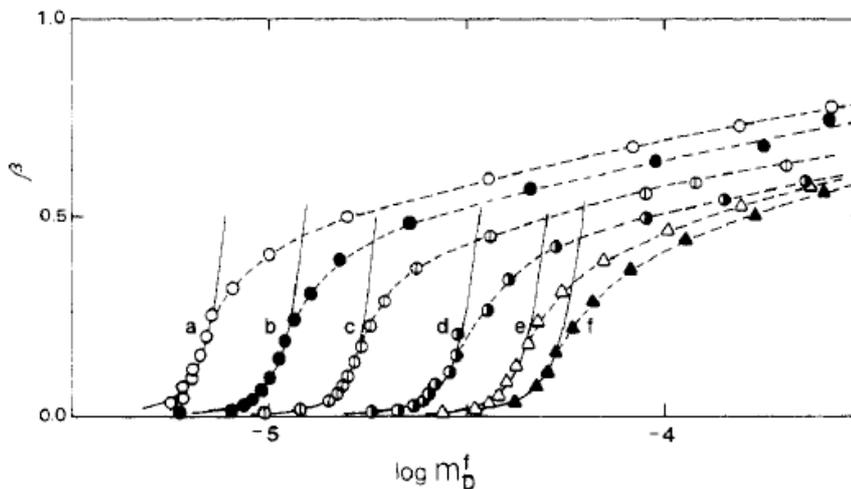


Figure 1.1 : Exemple d'isothermes d'adsorption pour du polystyrène sulfonate de sodium en présence de DoTAB et de différentes quantités ajoutées de NaCl. Sur la figure β et m_D^f correspondent respectivement à ξ et C_s^f dans le texte : la cac correspond à l'augmentation brutale de la fraction de tensioactif adsorbé et augmente avec la concentration en sel de fond (tiré de [7]).

Contrairement au modèle de Diamant et Andelman, le modèle de Satake-Yang ne prend pas en compte la transition conformationnelle des chaînes polyélectrolytes au voisinage de la cac et n'inclut pas explicitement d'interactions hydrophobes entre tensioactifs et squelette. Il est a priori plus adapté à la description de chaînes rigides plutôt hydrophiles en interaction avec des tensioactifs de charge opposée.

Des raffinements du modèle de Satake-Yang ont été proposés en particulier pour prendre en compte les encombrements stériques entre tensioactifs [13,14] et les interactions entre sites non-adjacents sur la chaîne. Ces raffinements introduisent des paramètres supplémentaires mais permettent une meilleure description des isothermes d'adsorption [15].

Plus récemment, des essais ont été effectués pour interpréter les isothermes d'adsorption mesurées par microcalorimétrie de titration isotherme avec le modèle de Satake-Yang [16]. Les mêmes limites du modèle sont mises en évidence par ces expériences.

I.2 POLYELECTROLYTES CONJUGUES

Les molécules conjuguées sont constituées d'une alternance de simples et doubles (voire de triples) liaisons que l'on appelle séquences de doubles liaisons conjuguées. La délocalisation des électrons π le long de la chaîne rend le polymère insoluble et des efforts importants sont faits pour modifier les monomères de façon à augmenter la solubilité sans compromettre la délocalisation des électrons π . Une méthode intéressante pour ce but est d'ajouter des groupes latéraux ionisables. Le polyélectrolyte conjugué obtenu est soluble dans l'eau, et des nouvelles applications sont envisageables comme bio-capteur ou chemo-capteur dans un milieu aqueux [17]. La mise en oeuvre de nano-conducteurs, transistors, cellules photovoltaïques, etc. dans des solvants moins polluants peut également être envisagée [18-20].

I.2.1 Longueur de conjugaison

La notion de longueur de conjugaison représente le degré de délocalisation des électrons π le long d'une chaîne. Elle est souvent utilisée pour interpréter les

résultats d'expériences impliquant la structure électronique des polymères conjugués. Elle traduit le fait que l'extension spatiale de la délocalisation des électrons π le long d'une chaîne conjuguée va être limitée par les défauts de recouvrement des orbitales électroniques d'atomes de carbone voisins. Ces défauts de recouvrement sont donc déterminants pour les propriétés électroniques de ces matériaux [21] et peuvent avoir des origines multiples : hétérogénéité chimique, agitation thermique, encombrements stériques, interactions inter- ou intra-chaînes, interactions avec un substrat, défauts de cristallisation, ...

La longueur de conjugaison peut être envisagée d'abord comme une grandeur uniquement expérimentale mesurée à partir d'une loi empirique. Elle peut ainsi être considérée comme la longueur moyenne de séquences planaires de monomères, complètement déconjuguées entre elles par l'existence de défauts chimiques (hydrogénation de sites ou de liaisons doubles) ou physiques (rotation de 90°) ; ou encore être fixée par les torsions, régulières ou non, qu'expérimente le squelette du polymère [21]. La nature aléatoire de ces phénomènes entraîne une distribution de longueurs de conjugaison. La mise en solution des polymères conjugués, rendue possible par l'introduction de groupements latéraux, fait apparaître un désordre conformationnel et augmente le rôle de l'agitation thermique. Décrire les fluctuations du recouvrement des orbitales électroniques dans ces conditions devient alors un défi formidable.

"Il serait agréable de corrélérer les propriétés électroniques aux grandeurs statistiques mesurables sur la solution par les méthodes usuelles des polyméristes" [21].

I.2.2 Relation entre la conformation de la chaîne et la bande d'absorption

Le recouvrement des orbitales 2p dans des molécules conjuguées est responsable de la délocalisation des électrons π . La chaîne conjuguée a une structure électronique de semiconducteur avec une largeur de bande interdite $E_g \geq 1$ eV. Les spectres d'absorption des polymères conjugués correspondent à des transitions électroniques entre niveaux π et π^* .

Le spectre des transitions qui traversent la bande interdite peut être directement mesuré par spectroscopie d'absorption UV-visible. A cause du désordre statique et

dynamique associé à la structure et à la conformation des polymères conjugués le spectre d'absorption $\varepsilon(\lambda)$ est large et typiquement avec un pic à $\lambda_{max} \sim E_g^{-1}$. L'aire de cette courbe est reliée à la somme des probabilités de toutes les transitions possibles entre les états i et f avec des énergies E_i et E_f :

$$\bar{\varepsilon} = \int \varepsilon(\lambda) d\lambda \propto \sum_{i,f} (E_f - E_i) \left| \langle f | P | i \rangle \right|^2 \quad \text{I.11}$$

où P est le moment dipolaire de transition de la chaîne [22]. Il est possible d'estimer l'équation I.11 comme : $\bar{\varepsilon} \propto \mu^2 / \lambda_{max}$, où $\mu^2 = \sum_{i,f} \left| \langle f | P | i \rangle \right|^2$ est l'intégrale du moment dipolaire de transition de la chaîne conjuguée. La chaîne étendue est associée à une diminution du désordre conformationnel et typiquement à une meilleure superposition des orbitales 2p, avec une bande interdite plus petite et une polarisabilité augmentée. L'augmentation de λ_{max} et μ^2 peut être mesurée dans des solutions diluées par absorption UV-visible. Il existe donc une corrélation forte entre la conformation du polymère conjugué et son spectre d'absorption [21,23-28].

Plus la structure interne d'une macromolécule est dense, plus son extension spatiale ainsi que son moment dipolaire sont faibles. Pour la spectroscopie d'absorption, cela se traduit par un moment dipolaire de transition plus faible. Au premier ordre, l'amplitude de la bande d'absorption sera donc aussi plus faible. À l'inverse, plus la structure d'une macromolécule est étendue, plus le moment dipolaire de transition et l'amplitude de la bande d'absorption sont grands. Corrélativement, la position du maximum d'absorption se déplacera vers les plus grandes longueurs d'onde en accord avec une délocalisation plus grande des électrons π . Une relation entre la longueur de persistance et la localisation moyenne des électrons π , soit la valeur de λ_{max} , a été confirmée par des études expérimentales sur des polydiacétylènes [23] et des polythiophènes neutres [24].

I.2.3 Difficultés liées au caractère polyélectrolyte

Avec les polymères conjugués neutres, la délocalisation des électrons π est limitée par un certain nombre de défauts géométriques ou conformationnels. L'introduction

de charges électrostatiques localisées le long de la chaîne ajoute encore à la complexité en constituant une nouvelle source de désordre pour la structure électronique des électrons π du squelette [29]. Il faut prendre en compte l'influence des charges apportées par les groupes ionisés latéraux et les contre-ions condensés voisins du squelette.

Vallat a étudié l'évolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} pour le P3TAA en fonction de son degré de neutralisation par une base forte f [29]. Elle a en particulier étudié l'influence de la force ionique sur les courbes de titration (fig. I.2).

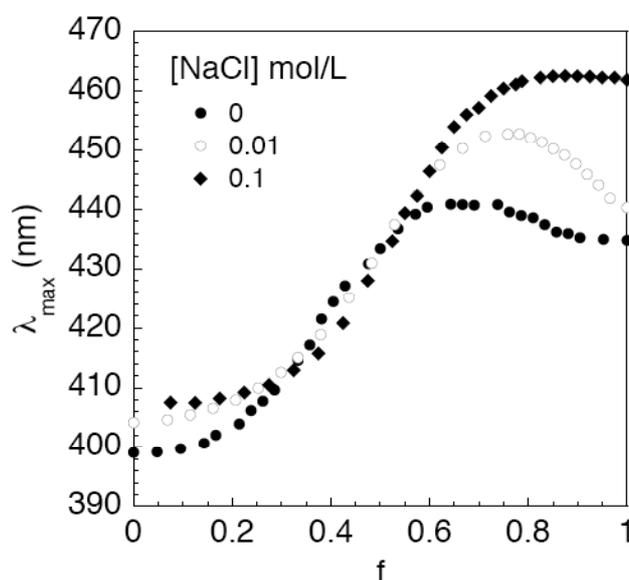


Figure I.2 : Influence de la force ionique (NaCl) sur la variation de la position du maximum d'absorption λ_{max} en fonction du taux de neutralisation f (P3TAA, $C_p=1,6$ mM) [27].

A mesure que le taux de neutralisation augmente, la valeur de λ_{max} augmente jusqu'à un taux de neutralisation $f \approx 0,6$. Cette tendance peut parfaitement s'expliquer dans le cadre d'une transition conformationnelle, le polyacide faible à squelette hydrophobe se déployant progressivement à mesure que son taux de charge augmente. Toutefois au-delà de $f \approx 0,6$, la décroissance de la valeur de λ_{max} ne peut plus être liée à un effet conformationnel. Vallat et al. (2008, non publié) attribuent cette décroissance à une localisation des électrons π par le potentiel électrostatique créé par les groupes latéraux chargés et les contre-ions condensés. En effet en augmentant la force ionique, cet effet disparaît et λ_{max} augmente de manière monotone avec le taux de neutralisation (fig. I.2).

La modélisation d'un tel effet est très complexe parce que le taux de charge produit deux effets opposés : d'une part il rigidifie le squelette et favorise le recouvrement des orbitales électroniques, d'autre part les charges électrostatiques créent des barrières de potentiel qui tendent à limiter la délocalisation des électrons π . Vallat mentionne deux approches pour modéliser cette influence des charges.

La première est de prendre le modèle de la boîte quantique et de décrire la présence de charges le long du squelette par un potentiel périodique statique constitué d'une succession de barrières de potentiel. La justification de ce modèle est le fait que la mobilité des électrons π est plus grande que celles des charges localisées le long de la chaîne et des contre-ions condensés à leur voisinage, c'est à dire que pour les électrons π , le réseau des charges est statique. Un tel potentiel périodique conduit à une localisation. La localisation sera d'autant importante que la densité de charge sera plus grande. Les contre-ions condensés ont un effet d'écrantage ou bien augmentent la période du potentiel. Dans les deux cas, cela revient à atténuer l'effet de localisation si on suppose que la symétrie de translation est maintenue avec les contre-ions [29].

Une autre approche serait d'utiliser le modèle de chaîne à longueur de persistance pour décrire la conformation moyenne de la chaîne conjuguée et l'approche de Hückel pour décrire sa structure électronique [30]. Plusieurs complications existent [29] :

i) Les charges électrostatiques localisées sur les groupes latéraux induisent des répulsions entre monomères successifs et peuvent, via les enchaînements entre monomères et les torsions autour des liaisons σ entre carbones, modifier les recouvrements des orbitales 2p des atomes de carbone adjacents : c'est un effet local comparable à l'effet stérique d'une longue chaîne latérale.

ii) Mais les charges électrostatiques modifient aussi les fluctuations de courbure et de torsion. Dans le cas des polyélectrolytes conjugués, la longueur de persistance a une contribution non-électrostatique et une contribution électrostatique qui dépend de la densité de charge effective et de la force ionique. Les charges le long de la chaîne ne peuvent qu'augmenter la longueur de persistance et favoriser une délocalisation des électrons π .

iii) L'effet des charges électrostatiques fixes doit être intégré dans l'hamiltonien de Hückel et il existe au moins deux difficultés : 1) le terme correspondant dans l'hamiltonien peut difficilement être traité comme une perturbation ; 2) le potentiel ne peut être considéré comme périodique et la statistique de la répartition des contre-ions condensés doit être prise en compte.

L'interprétation de la structure électronique des polyélectrolytes conjugués est donc beaucoup plus compliquée à comprendre que celle des polymères conjugués neutres. La relation entre les propriétés optiques de ces matériaux et leur conformation reste délicate à établir et il faut vérifier les résultats de spectroscopie à l'aide d'autres techniques qui mesurent directement la conformation.

On comprend également que la prise en compte d'interactions supplémentaires avec d'autres solutés soit encore plus compliquée. Notamment l'existence de liaisons hydrogène ou d'interactions hydrophobes peut jouer un rôle important.

Toutes ces difficultés expliquent que l'utilisation des polyélectrolytes conjugués comme bio-capteurs reste basée sur une approche empirique, comme nous l'avons dit dans le chapitre d'introduction.

I.3 ETUDES ANTERIEURES DE MELANGES POLYELECTROLYTES CONJUGUES/TENSIOACTIFS DE CHARGES OPPOSEES

Nous donnons ici un bref aperçu des travaux antérieurs effectués dans le domaine.

Une grande partie des études antérieures de mélanges polyélectrolytes conjugués/tensioactifs ont été motivées par une observation de Chen et al [31,32]. Ces auteurs remarquent une augmentation d'un facteur 20 de la fluorescence d'un polymère MPS-PPV (fig. D.2) en présence de DoTAB : l'effet est sensible à partir d'un rapport de stoechiométrie 1:100 et sature quand ce rapport atteint 1:3. De plus l'addition de tensioactif diminue le désordre conformationnel du polymère et change les caractéristiques du spectre d'émission qui se décale vers le rouge et devient mieux structuré. Par ailleurs la présence de tensioactif au voisinage des chaînes diminue l'efficacité d'un inhibiteur de fluorescence de plusieurs ordres de grandeur. Ces articles attirent l'attention sur la possibilité de moduler les propriétés optiques

des polymères conjugués avec un faible coût de synthèse en les faisant interagir avec des tensioactifs commerciaux.

Un peu plus tard, Chen et Dalvi-Malhotra [33] montrent que ces comportements peuvent être qualitativement modifiés en jouant sur le tensioactif et l'inhibiteur de fluorescence. Toujours avec le même polyanion à squelette PPV mais n'ayant qu'un monomère chargé sur deux, le CO-MPS-PPV (fig. D.2), Gu et al mettent en évidence le rôle de l'hydrophobie du squelette en montrant que pour ce copolymère la fluorescence diminue en ajoutant du DoTAB [34]. Enfin des études sur un polycation à squelette PPV, le TEAO-PPV (fig. D.2), en interaction avec un tensioactif anionique, le SDS, ont montré la corrélation de l'évolution des propriétés optiques avec le passage de la cac et de la cmc du tensioactif [35].

Sur d'autres types de polymères conjugués, à squelette PPE ou PFP, les résultats présentent moins de rapport avec notre sujet, essentiellement parce que les squelettes sont très rigides et les chaînes parfois très courtes, de l'ordre de quelques monomères. Pour ces raisons, ces oligomères ont des interactions très fortes et sont rarement solubles à l'échelle moléculaire. C'est le cas notamment des polyélectrolytes à base de PPE (fig. D.5) pour lesquels le tensioactif est souvent ajouté à des concentrations supérieures à la cmc pour tenter de disperser les agrégats de chaînes [36-40]. Dans le cas des squelettes PFP, les oligomères sont encore plus courts (indice de polymérisation ≈ 9) et la solubilité reste pourtant difficile, les mesures n'étant reproductibles qu'à condition de les faire rapidement après l'arrêt de l'agitation [41-46]. Les auteurs tentent néanmoins des expériences avec des concentrations en tensioactifs inférieures à la cmc et effectuent des comparaisons intéressantes en utilisant avec le même polyanion des tensioactifs cationiques, anioniques ou neutres. Les résultats sont néanmoins à prendre avec prudence compte tenu de la mauvaise solubilité des échantillons en absence de tensioactif.

Finalement, il existe peu d'études sur les mélanges de polyélectrolytes à squelette polythiophène avec des tensioactifs. Un article précoce en 2003 [47] étudie les spectres d'absorption et d'émission de P3TAA (fig. D.1) en présence de quantités équivalentes de tensioactif avec une entité terthiophène dans le chaînon hydrophobe. L'augmentation de fluorescence observée par les auteurs est attribuée

à un transfert d'énergie entre le squelette et l'oligomère conjugués. Le complexe précipite au-delà d'un rapport 1:2,4 entre les concentrations molaires de tensioactifs et de monomères. D'après notre expérience, la concentration en polymère utilisée est plus de 30 fois trop élevée par rapport aux effets de filtre interne (cf. chap. II et III) et ces résultats de fluorescence doivent être considérés comme très qualitatifs. Des complexes de stoechiométrie 1:1 ont également été préparés à partir du même polymère et de tensioactifs dialkyl diméthylammonium [48,49]. Après élimination des contreions libérés, ces complexes ont été préparés en films pour étudier leurs propriétés optiques en fonction de l'organisation de type cristal liquide imposée par les tensioactifs.

Un échantillon commercial de PTE-BS (fig. D.1) a été étudié en présence de tetra(butylammonium) perchlorate (TBA) pour des rapports de stoechiométrie variant entre environ 3:1 et 30:1 [50]. Dans ce régime, la fluorescence du polymère augmente d'un facteur 3 sans changement de la position du maximum d'émission λ_{em} . Un polymère homologue et de plus faible poids moléculaire a été étudié en présence de *n*-alkyl ammonium chlorure ($n = 8, 9, 10, 11, 12$) à des concentrations en tensioactif comprises entre $C_{cmc}/8$ et C_{cmc} [51]. Cette étude, la plus proche de nos conditions expérimentales que nous ayons pu trouver, met en évidence de faibles déplacements de λ_{max} avec la concentration en tensioactif et une augmentation globale de fluorescence par un facteur 4 pratiquement indépendant de la longueur des chaînes alkyles. Cependant l'augmentation de la fluorescence n'est pas toujours monotone avec la concentration en tensioactif, en fonction de l'hydrophobie de ce dernier. Le déplacement du spectre d'émission est faible (au maximum une dizaine de nanomètres) mais sa variation n'est pas monotone en fonction de la concentration en tensioactif et la forme de cette variation dépend également de la longueur des tensioactifs. Les auteurs proposent un modèle d'agrégation des chaînes lors de l'ajout initial du tensioactif suivi d'une redissolution progressive à mesure que la concentration en tensioactif approche de la cmc. Dans cette interprétation, l'influence de la longueur des chaînes alkyles s'exercerait par un éloignement plus ou moins grand entre chromophores imposé par les chaînons alkyles des tensioactifs complexés par les polymères.

Enfin une dernière étude met en jeu un polycation à squelette polythiophène, le P3TMAHT (fig. D.1), en interaction avec le SDS dans des mélanges de

stoechiométrie variable entre 1:5 et 5:1 [52]. L'étude utilise principalement la diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et, pour cette raison, les solutions sont nettement plus concentrées en polymère et donc en tensioactif. Les concentrations de ce dernier sont toujours au-dessus de la cmc. Les changements de couleur des solutions selon la concentration en tensioactif sont attribués à l'organisation des complexes polyélectrolytes/tensioactifs, différente suivant leur composition comme le montre la DNPA.

REFERENCES DU CHAPITRE I

- [1] A. J. Konop, R. H. Colby, *Langmuir*, **1999**, 15, 58.
- [2] H. Diamant, D. Andelman, *Europhys. Lett.*, **1999**, 48, 170.
- [3] H. Diamant, D. Andelman, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8050.
- [4] K. Thalberg, B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, **1989**, 93, 1478.
- [5] N. Jain, S. Trabelsi, S. Guillot, D. McLoughlin, D. Langevin, P. Letellier, M. Turmine, *Langmuir*, **2004**, 20, 8496.
- [6] P. Chandar, P. Somasundaran, N. J. Turro, *Macromolecules*, **1988**, 21, 950.
- [7] K. Hayakawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3866.
- [8] A. Malovikova, K. Hayakawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 1930.
- [9] C. Wang, K. C. Tam, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108, 8976.
- [10] G. Schwarz, *Eur. J. Biochem.*, **1970**, 12, 442.
- [11] I. Satake, J. T. Yang, *Biopolymers*, **1976**, 15, 2263.
- [12] B. H. Zimm, J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.*, **1959**, 31, 526.
- [13] J.D. McGhee, P.H. von Hippel, *J. Mol. Biol.*, **1974**, 86, 469.
- [14] T. Nishio, T. Shimizu, J.C.T. Kwak, A. Minakata, *Biophys. Chem.*, **2003**, 104, 501.
- [15] T. Nishio, T. Shimizu, *Biophys. Chem.*, **2005**, 117, 19.
- [16] Y. Lapitsky, M. Parikh, E. W. Kaler, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 8379.
- [17] R. A. Simon, K. P. R. Nilsson, *Springer Ser. Fluoresc.*, **2010**, 9, 389.
- [18] C. V. Hoven, A. Garcia, G. C. Bazan, T.-Q. Nguyen, *Adv. Mat.*, **2008**, 20, 3793.
- [19] H. Jiang, P. Taranekar, J. R. Reynolds, K. S. Schanze, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 4300.
- [20] A. Duarte, K.-Y. Pu, B. Liu, G. C. Bazan, *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 501.
- [21] J.-L. Fave, M. Schott, *J. Chim. Phys.*, **1992**, 89, 931.
- [22] P. W. Atkins, *Physical Chemistry*, 4th Edition; Oxford University Press: Oxford, **1990**.
- [23] G. N. Patel, R. R. Chance, J. D. Witt, *J. Polym. Sci.*, **1978**, 16, 607.
- [24] K. C. Lim, A. J. Heeger, *J. Chem. Phys.*, **1985**, 82, 522.
- [25] M. Rawiso, J.-P. Aimé, M. Schott, J.-L. Fave, M. Schmidt, G. Muller, G. Wegner, *J. Phys. Paris*, **1988**, 49, 861.
- [26] J.-P. Aimé, F. Bargain, M. Schott, H. Eckhardt, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, *Phys. Rev. Lett.*, **1989**, 62, 55.
- [27] B. J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, 54, 141.

- [28] S.-A. Chen, T.-H. Jen, H.-H. Lu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, 57, 439.
- [29] P. Vallat, thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2006**.
- [30] W.-P. Su, J. R. Schrieffer, A.-J. Hegger, *Phys. Rev. Lett.*, **1979**, 42,1698 ; A.-J. Hegger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, **1988**, 60, 781.
- [31] L. Chen, D. McBranch, R. Wang, D. Whitten, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 330, 27.
- [32] L. Chen, S. Xu, D. McBranch, D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9302.
- [33] J. Dalvi-Malhotra, L. Chen, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 3875.
- [34] Z. Gu, Y.-J. Bao, Yang Zhang, M. Wang, Q.-D. Shen, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3125.
- [35] J. S. Treger, V. Y. Ma, Y. Gao, C.-C. Wang, H.-L. Wang, M. S. Johal, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 760.
- [36] W. N. George, M. Giles, I. McCulloch, J. C. de Mello, J. H. G. Steinke, *Soft Matter*, **2007**, 3, 1381.
- [37] M. Wu, P. Kaur, H. Yue, A. M. Clemmens, D. H. Waldeck, C. Xue, H. Liu, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 3300.
- [38] H. Yue, M. Wu, C. Xue, S. Velayudham, H. Liu, D. H. Waldeck, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 8218.
- [39] W. Dou, C. Wang, G. Wang, Q. Ma, X. Su, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 12681.
- [40] T. Zhang, H. Fan, J. Zhou, Q. Jin, *J. Polym. Sci. A*, **2009**, 47, 3056.
- [41] H.D. Burrows, V.M.M. Lobo, J. Pina, M.L. Ramos, J. Seixas de Melo, A.J.M. Valente, M.J. Tapia, S. Pradhan, U. Scherf, S.I. Hintschich, C. Rothe, A.P. Monkman, *Colloids Surf. A*, **2005**, 270-271, 61.
- [42] M. J. Tapia, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, S. Pradhan, U. Scherf, V. M. M. Lobo, J. Pina, J. Seixas de Melo, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19108.
- [43] M. J. Tapia, H. D. Burrows, M. Knaapila, A. P. Monkman, A. Arroyo, S. Pradhan, U. Scherf, A. Pinazo, L. Perez, C. Moran, *Langmuir*, **2006**, 22, 10170.
- [44] H. D. Burrows, M. J. Tapia, C. L. Silva, A. A. C. C. Pais, S. M. Fonseca, J. Pina, J. Seixas de Melo, Y. Wang, E. F. Marques, M. Knaapila, A. P. Monkman, V. M. Garamus, S. Pradhan, U. Scherf, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4401.
- [45] S. M. Fonseca, M. E. Eusébio, R. Castro, H. D. Burrows, M. J. Tapia, U. Olsson, *J. Colloid Interf. Sci.*, **2007**, 315, 805.
- [46] M. Monteserin, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, V. M. M. Lobo, R. Mallavia, M. J. Tapia, I. X. Garcia-Zubiri, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 13560.
- [47] J. H. Youk, J. Locklin, A. Prussia, R. Advincula, *Langmuir*, **2003**, 19, 8119.
- [48] Y.-S. Yoon, K.-H. Park, J.-C. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **2009**, 210, 1510.
- [49] Y.-S. Yoon, H. Kang, B. G. Kim, J.-C. Lee, *Macromol. Chem. Phys.*, **2010**, 211, 353.
- [50] E. Lopez-Cabarcos, J. Rubio-Retama, V. Sholin, S. A. Carter, *Polym. Int.*, **2007**, 56, 588.
- [51] M. Laurenti, J. Rubio-Retama, F. Garcia-Blanco, E. Lopez-Cabarcos, *Langmuir*, **2008**, 24, 13321.

[52] M. Knaapila, R. C. Evans, V. M. Garamus, L. Almasy, N. K. Székely, A. Gutacker, U. Scherf, H. D. Burrows, *Langmuir*, **2010**, 26, 15634.

CHAPITRE II : Partie Expérimentale

II.1 Préparations des échantillons	27
II.1.1 Solution Tampon NaHCO ₃ + NaOH	27
II.1.2 Solutions de tensioactif (xTAB)	27
II.1.3 Solutions de poly(3-thiophène acide acétique) (P3TAA)	29
II.1.4 Mélanges P3TAA/tensioactifs	30
II.2 Spectroscopie d'absorption UV-visible	30
II.2.1 Mesures ponctuelles	32
II.2.2 Mesures par titration	32
II.2.3 Exploitation des résultats	34
II.3 Spectroscopie d'émission (fluorescence)	35
II.3.1 Notions de base	35
II.3.2 Effets de filtre interne	36
II.3.3 Procédures expérimentales	37
II.4 Diffusion de la lumière	39
II.4.1 Expression de l'intensité diffusée	39
II.4.2 Diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)	40
II.4.3 Diffusion statique de la lumière	41
II.4.4 Généralisations	42
II.4.5 Détermination de la quantité P(τ)	43
II.4.6 Préparation des échantillons et procédure expérimentale	45
II.5 Cryo-Microscopie Electronique en Transmission (Cryo-MET)	46
II.6 Microcalorimétrie de Titration Isotherme	47
II.6.1 Principe	47

II.6.2 Conditions expérimentales	48
Références du chapitre II	49

CHAPITRE II PARTIE EXPÉRIMENTALE

II.1 PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

II.1.1 Solution Tampon NaHCO_3 + NaOH

Nous avons dans la plupart des cas travaillé à pH élevé dans une solution tampon à base d'hydrogencarbonate de sodium ($\text{pKa NaHCO}_3/\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2 = 10,25$). Celle-ci a été préparée à base d'eau milli-Q. Les composés utilisés sont l'hydrogencarbonate de sodium (NaHCO_3) de degré analytique (NORMAPUR) et une solution de soude Fixanal (NaOH) de concentration 0,1 M (Aldrich). Nous avons fixé le pH à 9,7 et la force ionique à 72 mM, conditions qui permettent l'ionisation du P3TAA et une structure de chaîne globalement étendue. Pour préparer 100 mL de solution, il faut 0,105 g de NaHCO_3 et 5 mL de solution 0,1 M de NaOH complétés par de l'eau milli-Q.

La solution est laissée sous agitation pendant 1 heure et gardée sous argon pour éviter la carbonatation.

II.1.2 Solutions de tensioactif (xTAB)

Nous avons utilisé plusieurs tensioactifs : le bromure de dodécyltriméthylammonium (DoTAB), le bromure de décyltriméthylammonium (DeTAB) et le bromure d'octyltriméthylammonium (OTAB), tous fournis par Aldrich. La différence entre ces tensioactifs est la taille de la chaîne alkyle, ce qui se traduit par une variation d'hydrophobie et des concentrations micellaires critiques (cmc) différentes. Pour des solutions sans sel ajouté, celles-ci sont égales à environ 15 mM (DoTAB), 65 mM (DeTAB) et 290 mM (OTAB) [1].

Avant de préparer les solutions de DoTAB nous avons purifié le tensioactif par triple recristallisation pour éliminer un maximum d'impuretés. La technique utilisée et le montage de cristallisation (fig. II.1) sont décrits ci-dessous :



Matériel:

1 ballon à 3 cols.

1 tube réfrigérant à serpentín.

1 tube à vide.

2 pinces à noix pour statif.

1 agitateur magnétique chauffant.

1 cristalliseur.

Figure II.1 : Montage et matériel utilisés pour la cristallisation du DoTAB.

Procédure :

1. Préparer une solution acétone/éthanol absolu (dans un rapport 24/1 vol /vol)
2. Ajouter le DoTAB (environ 10% en volume)
3. Chauffer à 40-50 °C
4. Agiter jusqu'à la dissolution complète du DoTAB
5. Refroidir très lentement SANS AGITATION afin de déclencher la recristallisation
6. Filtrer sous vide la solution et laver les cristaux avec de l'acétone
7. Répéter trois fois la procédure.

Cette purification a surtout été réalisée par précaution pour les expériences de diffusion de lumière. Les deux autres tensioactifs ont été utilisés sans purification.

Toutes les solutions de tensioactifs utilisées au cours de cette étude ont été préparées en solutions tamponnées. Elles ont été obtenues par dilutions successives d'une solution mère de concentration 0,5 M; les concentrations des solutions de

tensioactifs avant mélange avec les solutions de P3TAA étaient comprises entre 0,5 μM et 0,5 M ; les concentrations finales après mélange variaient de 1 nM à 10 mM.

L'ajout de sel diminue la cmc. Cet effet semble plus important lorsque le tensioactif et le sel ajouté possèdent un ion commun, probablement parce qu'il est lié à la diminution du coût entropique associé à la condensation des contre-ions sur les micelles [2]. Pour une force ionique voisine de 70 mM, les données disponibles dans la littérature permettent d'estimer une cmc $\approx 5,5$ mM pour le couple DoTAB/NaBr et une cmc ≈ 55 mM pour le couple DeTAB/NaCl [3]. Dans nos mélanges, le sel du tampon ne partageant pas d'ion commun avec les tensioactifs, on peut penser que les valeurs des cmc restent assez proches des valeurs publiées pour l'eau pure. Dans ces conditions, la quantité de tensioactifs ajoutée est telle que la concentration finale dans les mélanges reste toujours inférieure à la cmc.

Notons que les solutions doivent être les plus fraîches possible et gardées sous argon pour éviter la carbonatation.

II.1.3 Solutions de poly(3-thiophène acide acétique) (P3TAA)

Le polyélectrolyte étudié a été synthétisé au sein de l'Institut Charles Sadron par Vallat et collaborateurs [4,5]. Il a été conservé en solution (après dialyse) à pH 5 environ et à une concentration de 8,76 mM (concentration en monomères). Il a un indice de polymérisation moyen en nombre de 125 et un indice de polymolécularité de 2,2. C'est un polymère conjugué régioaléatoire. Par la suite, toutes les concentrations en polymère (C_P) sont exprimées en unités répétitives (M ou mol/L).

Les solutions de polymère ont été préparées par dilution de la solution mère dans une solution tampon. L'ajout de la solution mère étant relativement limité, il ne modifie pas le pH de la solution. Le temps d'agitation est d'une heure à 250 t/mn.

Nous avons testé différentes concentrations en régime dilué : $5 \mu\text{M} < C_P < 1 \text{ mM}$. La plupart de nos résultats sont obtenus à une concentration de 0,176 mM. Cette concentration nous permet d'avoir les mêmes conditions pour les techniques de spectroscopie optique et pour la technique de diffusion de la lumière comme nous le

détaillons dans le chapitre III.

La solution tampon permet d'assurer une valeur constante du pH mais les échantillons doivent être conservés sous argon car le phénomène de carbonatation modifie les ions présents en solution et change l'ionisation du P3TAA (polyacide faible). Les propriétés optiques d'une solution tamponnée de P3TAA laissée à l'air libre évoluent de manière continue vers un état caractéristique des faibles pH. L'état initial peut être restitué par un bullage énergique d'argon.

II.1.4 Mélanges P3TAA/tensioactifs

Une fois les solutions de tensioactif et de P3TAA prêtes, nous avons préparé les mélanges P3TAA/tensioactif. Dans la plupart des cas, nous avons travaillé avec des échantillons de volume final 5,1 mL préparés à partir de 5 mL de solution P3TAA et de 0,1 mL de solution de tensioactif. La concentration de cette dernière était choisie de façon à obtenir le rapport de concentrations molaires [tensioactif]/ C_P souhaité. Celui-ci sera noté R par la suite.

Nous avons utilisé ce type de préparation dans toutes les techniques de caractérisation (mesures ponctuelles) sauf pour les expériences de titration avec mesure d'absorption UV-visible in situ, détaillées ci-après (II.2.1).

II.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

La spectroscopie d'absorption UV-visible permet d'étudier la structure électronique des matériaux en sondant les transitions énergétiques dans l'UV, le visible (200 - 800 nm) et dans le proche infrarouge (800 - 2200 nm). Les composés organiques, et en particulier ceux présentant un haut degré de conjugaison, absorbent généralement assez fortement dans ces régions du spectre électromagnétique.

Lorsqu'une substance absorbe de la lumière, l'énergie absorbée provoque des transitions dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Cette absorption est décrite d'un point de vue phénoménologique par la loi de Beer-Lambert (figure II.2).

L'absorbance A d'une solution (encore appelée densité optique) est directement proportionnelle à la concentration du soluté. Cette propriété peut donc être utilisée pour déterminer une concentration inconnue. Il est toutefois nécessaire de connaître la variation de l'absorbance avec cette concentration : ceci peut se faire à partir de références (tables de coefficients d'extinction molaire) ou, plus précisément, à partir d'une droite d'étalonnage.

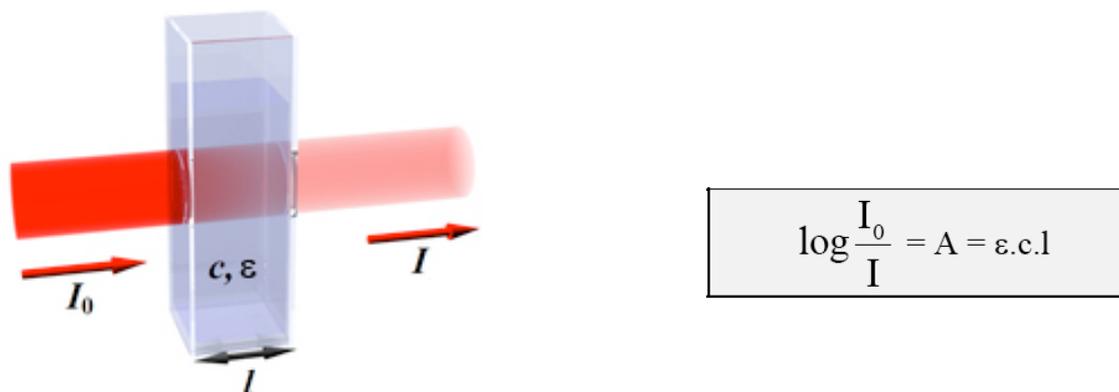


Figure II.2 : Loi de Beer-Lambert.

Où :

I_0 est l'intensité de la lumière incidente

I est l'intensité de la lumière sortante

ϵ est le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) qui dépend fortement de la longueur d'onde

l est la longueur du trajet optique (en cm)

c est la concentration (en $mol \cdot L^{-1}$).

La principale utilisation de la spectroscopie d'absorption UV-visible dans les systèmes polymères/tensioactifs repose sur le couplage important entre les propriétés optiques (spectre d'absorption) et conformationnelles des chaînes conjuguées. En effet comme l'a montré le travail de Vallat et al [4,6], le maximum d'absorption (λ_{max}) se déplace de façon importante lorsque la chaîne passe d'une conformation globalement étendue (totalement chargée) vers un état collapsé.

Deux types de mesures ont été effectués. Des mesures ponctuelles dans lesquelles les solutions à étudier sont insérées dans des cellules de quartz et mesurées

directement dans l'appareil, et des mesures par titration. Ces dernières sont réalisées à l'extérieur de l'appareil grâce à une sonde déportée. Elles permettent de faire varier de façon « continue » différents paramètres (comme la concentration en additif par ajout contrôlé, d'où le terme « titration ») et de mesurer instantanément les modifications induites sur les courbes d'absorption (mesures *in situ*).

II.2.1 Mesures ponctuelles

Les mesures ont été réalisées sur un appareil Varian Cary 500 « Scan UV-vis-NIR spectrophotometer », entre 300 et 800 nm avec des cellules Hellma OS de 10 mm. De manière classique, la mesure se fait par comparaison entre les intensités transmises par l'échantillon et par un échantillon témoin, dans notre cas la solution tampon. Ainsi les variations d'intensité des lampes en fonction de la longueur d'onde, l'absorption par le solvant, et les pertes dues aux réflexions sont automatiquement prises en compte. Cette mesure est donc a priori plus précise que celle effectuée *in situ* et décrite à la suite. Par contre, elle utilise des échantillons préparés individuellement. Les spectres mesurés sont alors plus facilement affectés par des petites variations non-contrôlées de paramètres autres que la quantité de tensioactif. Nous avons surtout utilisé cette méthode pour les études sur les solutions de polymère, ainsi que pour des vérifications de mélanges préparés pour la diffusion de lumière et la spectroscopie de fluorescence.

II.2.2 Mesures par titration

L'étude de l'évolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} en fonction de la concentration en tensioactif a été faite par titration. Nous avons utilisé le même appareil Varian Cary 500 en l'équipant d'une sonde déportée Hellma. Les spectres ont été mesurés dans le domaine UV-visible (300 - 800 nm) en plongeant la sonde dans le ballon de titration. La titration est une procédure très propre dans laquelle toute l'analyse se fait aux mêmes conditions (la dilution du polymère, tout comme la variation de la force ionique restent pratiquement négligeable). La mesure d'un grand nombre de concentrations en tensioactif, ainsi qu'une exploitation informatisée (cf. II.2.3) permettent de mettre en évidence des phénomènes subtils difficilement

visibles avec une série de mesures ponctuelles. La procédure et le montage (figure II.3) utilisés sont décrits ci-dessous :



Figure II.3 : Montage de l'analyse par titration.

Dans un ballon à quatre cols, nous avons introduit 50 mL d'une solution de P3TAA à une concentration de 0,176 mM. Dans les trois cols latéraux nous avons mis :

- une sonde Hellma connectée au spectromètre par une fibre optique
- une électrode pour contrôler la valeur du pH
- une arrivée d'argon plongeant dans la solution pour maintenir une atmosphère inerte pendant toute la durée de les mesures, et éviter la carbonatation de la solution par l'air ambiant
- une burette de 25 mL pour ajouter la solution titrante (solution de tensioactif).

Nous avons préparé différentes solutions de tensioactifs à différentes concentrations comprises entre 0,5 μM et 0,1 M. Après introduction et dilution dans le ballon, la gamme de concentration en tensioactifs était comprise entre 1 nM et 10 mM.

Nous avons ajouté goutte à goutte un volume de solution titrante compris entre 0,05 et 0,1 mL. Après chaque ajout, nous avons attendu 3 mn sous agitation à 250 t/mn avant de mesurer le spectre d'absorption. Ce temps nous assure une homogénéisation de la solution et un temps de réaction suffisant entre les deux

espèces. Au final, le volume total rajouté variait entre 3 et 4 mL, suivant le tensioactif utilisé. Cette procédure limite la variation de la concentration du polyélectrolyte à moins de 10%.

Pour maintenir la température (25°C) nous avons utilisé un bain-marie thermostaté. L'agitation (constante) se fait par un barreau magnétique. La solution tampon a été mesurée dans les mêmes conditions et soustraite des mesures P3TAA/tensioactifs. Lors des enregistrements, il faut veiller à ne pas bouger la sonde et faire attention à ce que le flux d'argon ne soit pas très fort car les bulles formées peuvent affecter les résultats si elles pénètrent dans la zone de mesure.

II.2.3 Exploitation des résultats

Les expériences de titration génèrent typiquement une cinquantaine de spectres qu'il faut ensuite exploiter. Pour les analyser, et déterminer notamment la position et la valeur du maximum d'absorption, nous les ajustons au voisinage de leur maximum par une parabole (figure II.4). Cette procédure est automatisée dans un script PERL qui soustrait auparavant le spectre témoin, corrige la dilution et calcule de surcroît l'aire sous les courbes.

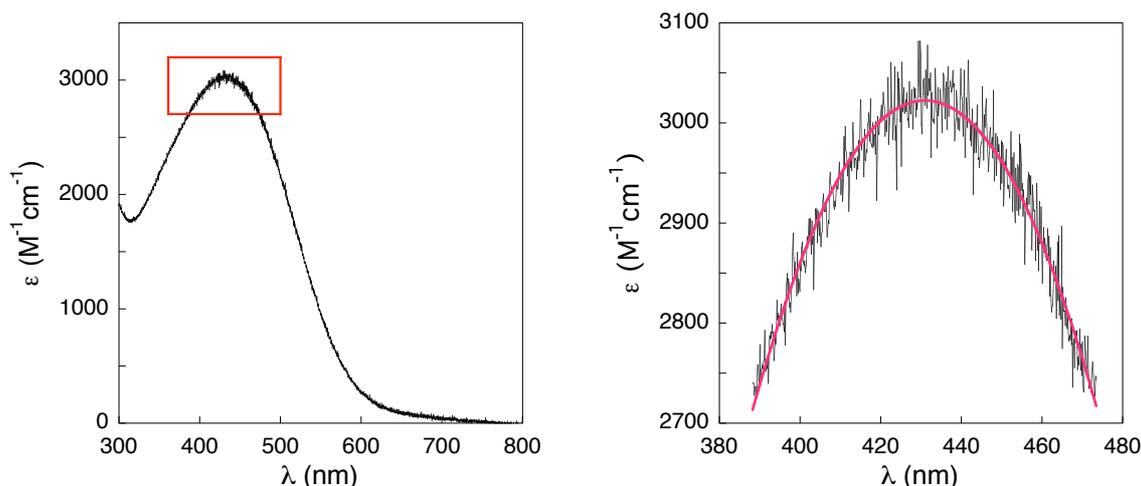


Figure II.4 : Ajustement parabolique et détermination de la position λ_{max} et de la valeur ϵ_{max} du maximum d'absorption. A droite l'agrandissement de la zone encadrée en rouge à gauche.

II.3 SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION (FLUORESCENCE)

II.3.1 Notions de base [7]

La spectroscopie de fluorescence permet de caractériser le retour à l'état fondamental de molécules excitées par l'absorption de radiation électromagnétique, généralement de la lumière dans le domaine ultraviolet. Ces espèces excitées relaxent à l'état fondamental en libérant l'excès d'énergie sous forme de photons d'énergie plus petite. Le spectre de fluorescence est caractéristique des transitions électroniques. Le diagramme d'énergie de Jablonski (figure II.5) schématise les différents types de relaxations.

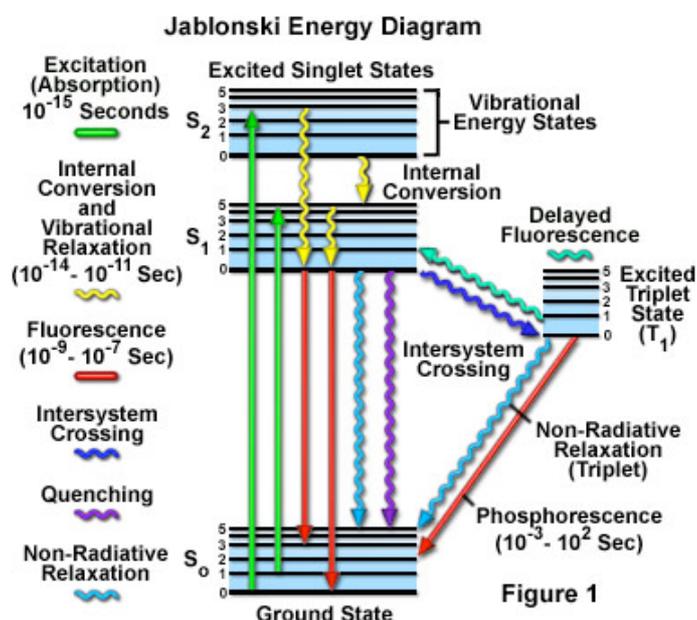


Figure II.5 : Diagramme d'énergie de Jablonski pour la fluorescence.

L'excitation (flèches vertes verticales) est un processus très rapide (\sim femtoseconde) au cours duquel l'électron passe de l'état fondamental S_0 à un état excité S_1 ou S_2 . Pour qu'un électron puisse transiter dans un niveau d'énergie supérieur, il faut un photon d'énergie correspondant à la différence des énergies entre l'état excité et l'état fondamental. Les modes de vibrations et de rotations des atomes de la molécule donnent à chacun des niveaux singulets des niveaux d'énergies supplémentaires qui contribuent à l'élargissement des bandes d'absorption.

Une partie de l'énergie de l'électron est très rapidement dissipée par les processus

de conversion interne ($S_2 \rightarrow S_1$) et de relaxation vibrationnelle sur une durée typique de l'ordre de la picoseconde (flèches jaunes ondulées). La fluorescence (flèches verticales rouges) est un processus beaucoup plus lent (\sim nanoseconde) qui correspond au retour vers l'un des niveaux vibrationnels du niveau fondamental S_0 , à partir du niveau d'énergie le plus bas de S_1 . C'est la raison pour laquelle le photon émis a toujours une énergie inférieure au photon d'excitation. Globalement le spectre d'émission est décalé vers le rouge par rapport au spectre d'excitation (décalage de Stokes). Si aucun autre processus intermoléculaire n'entre en jeu, ces spectres sont usuellement symétriques (effet miroir) parce que les niveaux d'énergie vibrationnels diffèrent très peu d'un état singulet à un autre.

En pratique, pour toute spectroscopie à l'état liquide, il y a une influence de l'environnement, ne serait-ce que par les collisions entre les fluorophores et les molécules de solvant qui contribuent à des échanges non-radiatifs de chaleur.

La concentration de fluorophores est également un facteur important à considérer. Elle peut engendrer de nouveaux phénomènes physiques, comme des transferts d'énergie non-radiatifs entre fluorophores ou des phénomènes d'auto-inhibition (self-quenching), ou bien des artefacts de mesures, comme les effets de filtre interne.

Les transferts d'énergie non-radiatifs sont un phénomène potentiellement important dans le cas des polymères conjugués. A cause du désordre conformationnel, il existe d'ordinaire des défauts de conjugaison le long du squelette qui délimitent des séquences de monomères de longueurs de conjugaison et donc de largeurs de bande interdite différentes. Comme la concentration intramoléculaire de fluorophores est nécessairement finie, il existe une probabilité de transfert d'énergie intramoléculaire des fluorophores de grande énergie vers les fluorophores de faible énergie qui deviennent alors les émetteurs de fluorescence. Si ces transferts d'énergie sont fréquents, le spectre d'émission est déformé avec un décalage vers le rouge.

II.3.2 Effets de filtre interne

Les effets de filtre interne, qui sont des artefacts de mesure liés à la concentration de fluorophores, sont universels et doivent être systématiquement vérifiés. Si ϕ_F est

l'efficacité quantique du processus d'émission, I_0 l'intensité de la lumière d'excitation de longueur d'onde λ_{exc} , $\varepsilon_{exc} = \varepsilon(\lambda_{exc})$ le coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde et C la concentration en fluorophores, la fluorescence à dilution élevée doit être proportionnelle à la concentration en fluorophores :

$$I_F \propto I_0 \phi_F \varepsilon_{exc} C \quad \text{II.1}$$

Mais la mesure de fluorescence implique la traversée de l'échantillon par les photons incidents et par les photons émis. La loi de Beer-Lambert s'applique à chacun de ces trajets. Comme l'absorption dépend fortement de la longueur d'onde, on obtient très vite une déformation des spectres d'émission mesurés. La correction précise de ces effets dits de filtre interne, demande de connaître précisément la géométrie de mesure ou de la mesurer par des calibrations préalables [8-10]. Dans le chapitre III, nous utiliserons une correction calculée (Annexe A) d'après les plans du constructeur. Avec une excellente précision cette correction peut être approchée par une formule parfois utilisée dans la littérature :

$$\frac{I_{obs}}{I_F} = 10^{-(d\varepsilon_{exc} + s\varepsilon_{em})C / 2} \quad \text{II.2}$$

Où :

I_F : intensité d'émission vraie

I_{obs} : intensité d'émission observée

ε_{em} : coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde d'émission

d : épaisseur traversée par le faisceau lumineux d'excitation

s : épaisseur traversée par le faisceau lumineux émis.

II.3.3 Procédures expérimentales

Dans un premier temps nous avons fait des tests avec les solutions de P3TAA avec quatre objectifs :

- apprendre les procédures de base de la spectroscopie de fluorescence
- prendre en main l'appareillage (Jobin-Yvon FluoroMax) qui venait d'arriver au laboratoire.
- caractériser la fluorescence du P3TAA qui n'avait pas été mesurée par Vallat.

- définir les meilleures conditions de mesure pour aborder l'étude des mélanges P3TAA/tensioactifs.

Pour choisir la longueur d'onde d'excitation nous avons utilisé une procédure en deux étapes :

- Mesure du spectre d'émission en utilisant comme longueur d'onde d'excitation la position λ_{max} du maximum d'absorption UV-visible. On obtient ainsi la position λ_{em} d'un maximum de fluorescence.
- Mesure d'un spectre d'excitation en fixant la détection à la longueur d'onde λ_{em} et en balayant les longueurs d'onde d'excitation. Ceci permet de déterminer la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} qui donne l'intensité de fluorescence maximale au maximum d'émission λ_{em} .

La longueur d'onde d'excitation λ_{exc} obtenue par cette procédure est de 370 nm. Nous avons vérifié cette valeur en mesurant des spectres d'émission complets en variant la longueur d'onde d'excitation entre 340 et 440 nm. Par la suite nous avons conservé $\lambda_{exc} = 370$ nm pour tous les échantillons.

Nous avons testé des concentrations en polymère comprises entre 8,8 μ M et 0,176 mM et des cuves de différentes tailles pour vérifier les effets de filtre interne.

Nous avons également vérifié que la symétrie des spectres d'émission et d'excitation (effet miroir dans le décalage de Stokes) est conservée pour toutes les concentrations en polymère inférieures ou égales à 0,176 mM avec une cuve de taille 10 mm.

Enfin nous avons fait des essais pour définir le mode opératoire optimal du nouvel appareil et en particulier l'ouverture des fentes d'excitation et d'émission. Nos conditions d'analyse standard ont été ensuite fixées comme suit :

- Longueur d'onde d'excitation : 370 nm
- Cuve : 10 mm
- Bande passante d'excitation : 5 nm
- Bande passante d'émission : 5 nm
- Temps d'intégration : 0,3 s

Pour les mélanges P3TAA/tensioactifs, nous n'avons pu effectuer que des mesures

ponctuelles. L'appareil Jobin-Yvon possède en option un dispositif de mesure déporté que nous avons testé dans une expérience de titration similaire à celles menées en absorption UV-visible. Néanmoins, ce dispositif s'est avéré très décevant car trop sensible à la lumière parasite.

Tous les spectres de fluorescence présentés dans ce manuscrit ont été normés par le dispositif de référence interne qui permet de tenir compte de la variation de l'intensité d'excitation avec la longueur d'onde (liée au spectre de la lampe d'excitation). Le spectre de la solution tampon, réalisé dans les mêmes conditions a systématiquement été soustrait des mesures pour éliminer le pic Raman de l'eau (très visible sur nos spectres car le P3TAA n'a pas un rendement quantique de fluorescence très élevé).

II.4 DIFFUSION DE LA LUMIÈRE [11]

Lorsqu'un faisceau de lumière est envoyé au travers d'une solution, la majeure partie de la lumière traverse directement ce milieu, mais une faible partie se trouve diffusée par les fluctuations locales de densité du solvant auxquelles s'ajoutent les fluctuations locales de concentration de la substance dissoute. La mesure de cette intensité diffusée permet d'obtenir la masse moléculaire et la taille des objets en solution. Comme pour les techniques expérimentales précédentes, nous nous contentons d'introduire ici les principales relations utilisées dans la suite du manuscrit.

II.4.1 Expression de l'intensité diffusée

Considérons un système constitué de N diffuseurs repérés par leur position $\vec{r}_i(t)$ au temps t et illuminé par une onde plane lumineuse monochromatique de longueur d'onde λ . Pour une distance d'observation suffisamment grande devant les dimensions de l'échantillon, on montre que l'amplitude du champ électromagnétique diffusé $\vec{A}(\vec{q}, t)$ est :

$$\bar{A}(\vec{q}, t) \propto \sum_{i=1}^N b_i \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_i(t)) \quad \text{II.3}$$

où b_i est le pouvoir diffusant du diffuseur i et \vec{q} le vecteur de diffusion défini par :

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad \text{II.4}$$

n étant l'indice de réfraction du milieu diffusant et θ l'angle de diffusion.

Le nombre $d\Sigma(\vec{q}, t)$ de photons détecté par l'élément de surface dS du détecteur est donné par :

$$d\Sigma(\vec{q}, t) \equiv \bar{A}(\vec{q}, t) \bar{A}^*(\vec{q}, t) dS \propto \sum_{i,j} b_i b_j \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))] d\Omega \quad \text{II.5}$$

où $d\Omega$ est l'angle solide sous lequel le détecteur voit le volume diffusant. L'intensité diffusée est alors :

$$I(\vec{q}, t) \equiv \frac{d\Sigma(\vec{q}, t)}{d\Omega} \propto \sum_{i,j} b_i b_j \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))] \quad \text{II.6}$$

II.4.2 Diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)

Pour une solution, l'intensité diffusée, mesurée à l'échelle de la seconde, est constante dans le temps. En fait, cette intensité fluctue très rapidement, à l'échelle de la microseconde, car les diffuseurs sont animés par le mouvement Brownien. Plus ils sont petits, plus vite ils se déplacent dans la solution et plus vite une configuration de diffuseurs $\{\vec{r}_i(t)\}$ à un instant donné t va être modifiée. Cette perte de corrélation est quantifiée par la fonction d'autocorrélation du champ diffusé définie par :

$$G^{(1)}(\vec{q}, t) \equiv \langle A(\vec{q}, t') A(\vec{q}, t' + t) \rangle \quad \text{II.7}$$

où les crochets désignent la moyenne temporelle. Le corrélateur utilisé dans l'expérience construit la fonction d'autocorrélation normée de l'intensité diffusée :

$$g^{(2)}(q,t) \equiv \frac{\langle I(q,t)I(q,t'+t) \rangle}{\langle I(q,t) \rangle^2} \quad \text{II.8}$$

Dans la plupart des conditions expérimentales, cette dernière est reliée à la fonction d'autocorrélation normée du champ diffusé $g^{(1)}(q,t)$ par la relation de Siegert :

$$g^{(2)}(q,t) = 1 + \gamma^2 |g^{(1)}(q,t)|^2 \quad \text{II.9}$$

où γ est le facteur de cohérence qui dépend de la géométrie expérimentale et

$$g^{(1)}(q,t) \equiv G^{(1)}(q,t)/G^{(1)}(q,0) \quad \text{II.10}$$

Si les diffuseurs sont des particules identiques indépendantes, $g^{(1)}(q,t)$ est une fonction exponentielle simple :

$$g^{(1)}(q,t) \equiv \exp(-t/\tau) \equiv \exp(-\Gamma t) \equiv \exp(-D_0 q^2 t) \quad \text{II.11}$$

où τ est le temps de décroissance caractéristique, Γ , le taux de décroissance et D_0 , le coefficient de diffusion des particules. La relation de Stokes-Einstein relie D_0 au rayon hydrodynamique R_H d'une sphère équivalente de même coefficient de diffusion:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_H} \quad \text{II.12}$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température et η la viscosité du solvant.

II.4.3 Diffusion statique de la lumière

Cette technique mesure la moyenne temporelle $I_t(q)$ de l'intensité diffusée instantanée totale (II.6) :

$$I_t(q) \equiv \langle I(\vec{q},t) \rangle \propto \langle \sum_{i,j}^N b_i b_j \exp[i\vec{q}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(t))] \rangle \propto G^{(1)}(q,0) \quad \text{II.13}$$

La somme sur tous les diffuseurs comprend des contributions des molécules de solvant et du soluté. Un solvant pur diffuse une intensité faible mais non-nulle due à

ses fluctuations de densité. Ceci permet de définir un pouvoir de diffusion moyen b . Il est commode ensuite de construire par la pensée des éléments de taille identique, petite devant la longueur d'onde de la lumière, caractérisés par un pouvoir diffusant défini par leur composition en soluté et en solvant. L'intensité moyenne garde la forme (II.13) mais cette fois la somme court sur tous les éléments de volume de position $\vec{r}_i(t)$ et de pouvoir diffusant $b_i = b + \delta b_i$. Les fluctuations de pouvoir diffusant δb_i sont ainsi liées aux fluctuations de concentration du soluté dans l'élément de volume i . Dans le cas de petites molécules de soluté, les fluctuations de concentration entre éléments de volume ne sont pas corrélées. Par contre, si de grandes macromolécules s'étendent sur plusieurs éléments de volume, les fluctuations de b_i sur ces volumes adjacents ne sont pas indépendantes. Dans tous les cas ces fluctuations sont reliées à la compressibilité osmoticque de la solution. On montre alors que si la concentration est suffisamment faible pour négliger les interactions entre les macromolécules :

$$I_t(q) - I_{\text{solvant}} \propto C_P M f(q, M) \quad \text{II.14}$$

où C_P est la concentration en polymère, M la masse moléculaire des polymères et $f(q, M)$ le facteur de forme du polymère, qui peut être développé en une série de q^2 :

$$f(q, M) = 1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + \dots \quad \text{II.15}$$

qui fait apparaître le rayon de giration R_g de la macromolécule.

II.4.4 Généralisations

En utilisant II.10, II.11, II.13 et II.14, on obtient pour $G^{(1)}(q, t)$:

$$G^{(1)}(q, t) = I_s + K C_P M f(q, M) \exp(-t / \tau) \quad \text{II.16}$$

où les intensités sont exprimées en nombre de coups par seconde (unités du corrélateur, kHz), I_s l'intensité diffusée par le solvant dans ces unités et K une constante d'appareil.

Dans le cas où la solution contient des objets indépendants de tailles différentes,

l'équation (II.16) se généralise en :

$$G^{(1)}(q,t) = I_s + K \sum_i C(M_i) M_i f(q, M_i) \exp[-t / \tau(M_i)] \quad \text{II.17}$$

où $C(M_i)$ est la concentration d'objets de masse M_i .

L'équation (II.17) peut aussi s'écrire de manière plus compacte :

$$G^{(1)}(q,t) = I_s + K \sum_i P(\tau_i) \exp[-t / \tau_i] \quad \text{II.18}$$

et c'est sous cette forme que nous utilisons et représentons la « distribution des temps de relaxation ». Il faut néanmoins se rappeler que : i) $P(\tau)$ est une quantité dépendante de q ; $P(\tau)$ ainsi définie n'est pas une distribution au sens mathématique du terme, même si elle est souvent nommée ainsi par abus de langage.

II.4.5 Détermination de la quantité $P(\tau)$

Dans ce travail, la détermination de $P(\tau)$ utilise le programme CONTIN écrit par Provencher [12]. Il s'agit d'un ajustement par moindres carrés régularisé par des contraintes (« constrained regularization »). Sans entrer dans les détails, la méthode cherche à résoudre le système d'équations linéaires

$$g^{(1)}(t_k) = \sum_{i=1}^{N_g} P(\tau_i) \exp(-t_k / \tau_i) \quad , \quad k = 1, \dots, N_y \quad \text{II.19}$$

où les $g^{(1)}(t_k)$ sont les N_y valeurs expérimentales mesurées aux temps t_k et les valeurs de τ_i sont choisies par l'utilisateur en fonction de l'allure de la fonction de corrélation.

Ce système d'équations linéaires admet un grand nombre de solutions à cause du bruit présent dans les mesures (« ill-conditioned problem »). Pour choisir une solution raisonnable, il est donc nécessaire d'introduire des critères de choix de la solution. Ces critères sont des contraintes a priori, comme par exemple le fait que les $P(\tau_i)$ doivent être positifs ou nuls pour avoir un sens physique, ou des critères de parcimonie, comme par exemple le fait de privilégier les solutions qui présentent le

plus petit nombre de pics. Au lieu de résoudre un problème usuel d'ajustement par moindres carrés du type :

$$Var = \sum_{k=1}^{N_y} w_k \left(y_k - \sum_{i=1}^{N_g} A_{ki} x_i \right)^2 = \text{minimum} \quad \text{II.20}$$

où les $\{y_k\}$ sont les valeurs expérimentales $g^{(1)}(t_k)$, les $\{w_k\}$ des poids statistiques et les $\{x_i = P(\tau_i)\}$ les inconnues, on cherche à minimiser la quantité :

$$Var + \alpha^2 \sum_{j=1}^{N_{reg}} \left(r_j - \sum_{i=1}^{N_g} R_{ji} x_i \right)^2 = \text{minimum} \quad \text{II.21}$$

Le terme supplémentaire dans (II.21) est le régularisateur et α est le paramètre de régularisation qui spécifie le poids donné aux N_{reg} contraintes, traduites par les ensembles de valeurs $\{r_j\}$ et $\{R_{ji}\}$.

CONTIN est un programme à la fois très souple, car il peut être adapté à un grand nombre de problèmes physiques, et peu commode d'emploi, car écrit en FORTRAN à l'époque des cartes perforées. De nos jours, il faut remplacer ce système de cartes par une interface qui fournit les données au programme. Pour la plupart des utilisateurs, ce travail est effectué de manière transparente par les logiciels fournis avec les corrélateurs, l'utilisateur ayant seulement la possibilité de régler quelques paramètres usuels par l'intermédiaire d'une interface graphique.

Ce fonctionnement n'est pas adapté à notre problème. Comme nous le verrons dans le chapitre III, nous avons été conduits à analyser un grand nombre de spectres en variant les contraintes imposées à la solution du système d'équations, ce qui devient vite insupportable avec une interface graphique. Il a donc fallu écrire des scripts pour automatiser le fonctionnement de CONTIN et l'analyse de ses résultats. Du coup nous avons retrouvé toute la souplesse et l'adaptabilité du programme originel. Cet aspect est détaillé dans le chapitre III et dans les annexes B et C.

II.4.6 Préparation des échantillons et procédure expérimentale

Les expériences ont été réalisées sur un système ALV/CGS-8f S/N 023 équipé d'un laser He-Ne ($\lambda = 632,8$ nm). La corrélation de photons est assurée par un corrélateur ALV-5000. La cellule de mesure (diamètre 1 cm) plonge dans un bain de toluène qui assure la thermostatisation (25°C).

Nous avons préparé des solutions de P3TAA pur, à une concentration de 0,176 mM. Nous avons testé différents angles de diffusion compris entre 30° et 120°. Les meilleurs résultats sont obtenus pour un angle de diffusion égal à 90° car les polymères sont relativement petits et diffusent peu à cette concentration. En s'écartant de cet angle, les problèmes de réflexions parasites deviennent vite gênants. Pour quelques systèmes contenant de gros objets et présentant une intensité diffusée plus importante, nous avons complété les mesures de DQEL à 90° par des mesures statiques sur la gamme d'angles compris entre 30° et 145°.

Nous avons mesuré la solution tampon et les solutions de tensioactif séparément, pour nous assurer de leur niveau de diffusion et vérifier l'absence de signaux parasites dûs à des impuretés dans les produits utilisés lors de la préparation.

La plupart des mesures sur les complexes ont été faites avec le DoTAB, le plus hydrophobe des tensio-actifs utilisés, car c'est avec lui qu'on peut espérer l'effet le plus marqué sur les dimensions de la chaîne. Nous avons fait quelques expériences avec le DeTAB et l'OTAB pour une seule concentration (6 mM) en tensioactif.

Les solutions de complexes utilisées sont préparées par la méthode décrite précédemment (partie II. 14). Les concentrations finales en tensioactif sont comprises entre 0,1 μ M et 10 mM. Les échantillons sont filtrés directement dans la cellule de diffusion en utilisant un filtre hydrophile PTFE de 0,45 μ m pour éliminer les poussières. La cellule est introduite dans l'équipement et laissée au repos un certain temps pour arriver à une stabilisation. Pour chaque durée d'acquisition (300 et 600 s), nous avons mesuré 30 spectres. Les résultats que nous présentons dans le chapitre III sont des expériences faites à un angle de diffusion de 90° et avec une durée d'acquisition de 600 sec après un temps de repos d'environ 2h30. Toutes les expériences ont été faites avec la même cellule en verre.

II.5 CRYO-MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (Cryo-MET)

La Cryo-MET est une technique d'imagerie électronique qui permet de sonder l'organisation macromoléculaire dans des solutions aqueuses avec une résolution de l'ordre du nm. Elle est basée sur une trempe extrêmement rapide de l'échantillon pour éviter la formation de glace cristalline. Il est ainsi possible de visualiser de petits objets, comme par exemple des micelles [13], immobilisées dans leur « environnement » (glace amorphe). Ce type de microscopie est assez délicate car elle nécessite de refroidir brutalement l'échantillon (10000°C/s environ [14]), mais également de le conserver à très basse température pendant toutes les mesures.

Les échantillons sont préparés en suivant la méthode des échantillons ponctuels (cf. II.1.4). La concentration du P3TAA est toujours de 0,176 mM. Nous avons fait des solutions entre $0 \leq R \leq 5,7$. Nous avons également analysé la solution tampon pour nous assurer que cette dernière ne contient pas de poussières ou d'impuretés. Les analyses sont faites au laboratoire par M. Schmutz. La procédure, le matériel et l'équipement utilisés pour l'analyse sont décrits ci-dessous :

- La première étape est de rendre hydrophile une grille de cuivre avec un film de carbone de maille dentelle de 400, par une légère décharge
- Prendre 5 μL d'échantillon dans la grille
- Laisser au repos pendant 2 mn pour que la grille absorbe la solution
- Retirer l'excès de la solution avec l'aide d'un papier-filtre (Whatman 2 ou 5), pour laisser un film fin
- Plonger rapidement la grille dans une solution d'azote liquide/éthanol.
- Transporter la grille dans un cryo-porteur Gatan 626 et mettre l'échantillon en place dans le microscope.

Les mesures ont été réalisées sur le microscope CM12 Philips équipé d'un dispositif additionnel d'anti-contamination. Les images ont été enregistrées sur des films SO163, développés dans des conditions standard. La numérisation des images a été faite par le logiciel « Visilong Image Analysis ».

II.6 MICROCALORIMETRIE DE TITRATION ISOTHERME

II.6.1 Principe

Cette technique permet de sonder les interactions entre deux espèces en mesurant la chaleur dégagée ou absorbée lors de leur mélange en solution. Elle permet d'apporter un nouvel éclairage sur la nature des interactions et les processus de complexation dans les systèmes polyélectrolyte/tensioactif.

Dans ces mesures, la solution de polymère est placée dans une cellule maintenue à température constante. Celle-ci est titrée par injections successives avec une solution de tensioactifs. A chaque ajout correspond une libération ou une absorption de chaleur caractéristique de l'interaction polymère/tensioactif. Suivant le caractère exothermique, ou endothermique de la réaction, le système de régulation diminue, ou accentue la puissance de chauffe de façon à maintenir la température initiale. Cette puissance présente en fonction du temps, une série de pics correspondants à chacune des injections, et dont les aires sont égales aux quantités de chaleur dégagées. Cette quantité de chaleur par mole de tensioactifs injectés dans la solution constitue l'isotherme d'interaction. Dans les cas les plus simples, sa modélisation permet de déterminer les paramètres thermodynamiques du processus de complexation (stoechiométrie, enthalpie, entropie, et constante d'association). Suivant la nature des ligands et leur interaction mutuelle (phénomènes coopératifs), l'interprétation peut rapidement se compliquer.

L'analyse des isothermes d'interaction nécessite de connaître, *a priori*, les interactions susceptibles d'intervenir dans le processus de complexation, et dans l'enthalpie d'interaction (et donc la chaleur ΔQ mesurée). Parmi les plus tangibles on peut noter les interactions électrostatiques entre les groupements de charge opposée, les interactions hydrophobes tensioactif/polymère et tensioactif/tensioactif, les effets d'hydratation des espèces chargés... Lors d'une réaction de titration, elles peuvent se combiner pour dégager une chaleur ΔQ positive (enthalpie négative, réaction exothermique), voire négative (enthalpie positive, réaction endothermique). Dans ce dernier cas, la réaction est rendue possible par une compensation entropique (comme le relargage des contreions condensés).

II.6.2 Conditions expérimentales

Nous avons choisi de ne pas introduire de tensioactifs sous forme micellaire dans la cellule de mesure. Le tensioactif devait posséder une cmc suffisamment élevée pour que l'ajout dans la solution conduise à des valeurs de R relativement importantes. Nous nous sommes finalement tournés vers le DeTAB.

L'appareil utilisé est un VP ITC (TA Instruments). Toutes les solutions ont été préparées en solution tamponnée (pH 9,7). Deux concentrations initiales en tensioactif (0,2 et 4 mM) ont été utilisées et injectées de façon contrôlée à l'aide d'une seringue de 200 μ l munie d'un agitateur rotatif (250 tours/mn). Différents volumes d'injection ont été programmés afin de suivre la chaleur dégagée sur une large gamme de concentrations (échelle logarithmique). L'injection des deux solutions de tensioactifs à la suite l'une de l'autre a permis de couvrir une gamme de R comprise entre 0.001 et ≈ 1 . La concentration en P3TAA a été fixée à 1,67 mM. Des tests réalisés à plus forte dilution (plus proche de nos conditions de mesure adoptées dans le chapitre IV) n'ont pas donné de résultats acceptables, les chaleurs dégagées étant difficilement mesurables. Les résultats ne pourront donc être comparés que de façon qualitative aux autres types de mesures, car la complexation dépend également de la concentration en polymère. Tous les échantillons (P3TAA pur, tensioactifs purs, et solution tampon) ont été préalablement dégazés 30 mn dans une enceinte sous vide avant utilisation. La cellule de mesure (de volume constant 1 ml) était réglée à 25 °C. Le temps d'attente entre chaque injection était de 10 mn. L'intégration de l'aire sous chacun des pics du thermogramme et la détermination de la quantité de chaleur dégagée par mole de tensioactifs injectés (ΔQ en kJ/mol) ont été réalisées avec un programme développé au laboratoire par A. Schröder. Pour obtenir l'isotherme d'interaction, il faut encore corriger ΔQ de la chaleur de dilution des tensioactifs dans la solution tampon (mesurée en titrant la solution tampon avec la solution de DeTAB pour des volumes d'injection identiques). Notons que les deux premières injections ont été supprimées des courbes présentées.

REFERENCES DU CHAPITRE II

- [1] R. Zana, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1980**, 78, 330.
- [2] A. J. Konop, R. H. Colby, *Langmuir*, **1999**, 15, 58.
- [3] M. F. Emerson, A. Holtzer, *J. Phys. Chem.*, **1965**, 69, 3718 ; *J. Phys. Chem.*, **1967**, 71, 1898.
- [4] P. Vallat, thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2006**.
- [5] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Macromolecules*, **2007**, 40, 3779.
- [6] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Europhys. Lett.*, **2008**, 82, 28009.
- [7] Molecular Expressions Optical Microscopy Primer
<http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescenceintro.html>
- [8] R. A. Leese, E. L. Wehry, *Anal. Chem.*, **1978**, 50, 1193.
- [9] T. D. Gauthier, E. C. Sham, W. F. Guerin, W. Rudolf Seltz, C. L. Gran, *Environ. Sci. Technol.*, **1986**, 20, 1182.
- [10] T. Larsson, M. Wedborg, D. Turner, *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 583, 357.
- [11] B. Berne, R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Wiley, NewYork, **1974**.
- [12] S. W. Provencher, *Comp. Phys. Comm.*, **1982**, 27 , 213 ; **1982**, 27 , 229.
- [13] R. Oda, P. Panizza, M. Schmutz, F. Lequeux, *Langmuir*, **1997**, 13, 6407.
- [14] Handbook of cryo-preparation methods for electron microscopy, A. Cavalier, D. Spohner, B. M. Humbel, CRC Press, **2008**.

CHAPITRE III : Étude sur le P3TAA pur

III.1 Spectroscopie d'absorption UV-visible	51
III.1.1 Influence de la concentration en polymère	51
III.1.2 Influence du pH	53
III.2 Spectroscopie d'émission (Fluorescence)	54
III.2.1 Influence de la concentration en polymère	54
III.2.2 Influence de l'énergie d'excitation	57
III.2.3 Influence du pH	58
III.3 Diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)	60
III.3.1 Influence de la concentration	60
III.3.2 Influence de temps d'acquisition	63
III.3.3 Analyse statistique	65
Références du chapitre III	68

CHAPITRE III ÉTUDE SUR LE P3TAA PUR

Dans ce chapitre, nous étudions les effets de concentration sur les mesures d'absorption UV-visible, de fluorescence et de diffusion quasi-élastique de la lumière sur des solutions diluées de P3TAA. Nous cherchons à définir une concentration commune en polymère où l'utilisation de ces trois techniques est envisageable.

III.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION UV-VISIBLE

III.1.1 Influence de la concentration en polymère

Nous nous attendons à ce que la spectroscopie d'absorption UV-visible donne indirectement, une information sur la conformation moyenne des macromolécules, via, en particulier, le moment dipolaire de transition. Comme l'a montré Vallat [1], cette spectroscopie est très sensible aux conditions de pH et de force ionique dans les solutions de P3TAA pur. Les mesures préliminaires de Lorchat ont également confirmé la sensibilité de cette technique dans l'étude des complexes du P3TAA avec des tensioactifs de charge opposée [2].

Nous avons analysé, par spectroscopie d'absorption UV-visible, différentes solutions tamponnées de P3TAA à des concentrations comprises entre $8,8 \mu\text{M}$ et $0,88 \text{ mM}$. Les spectres d'absorption mesurés dans une cellule de 10 mm à $\text{pH } 9,7$ sont présentés sur la figure III.1.

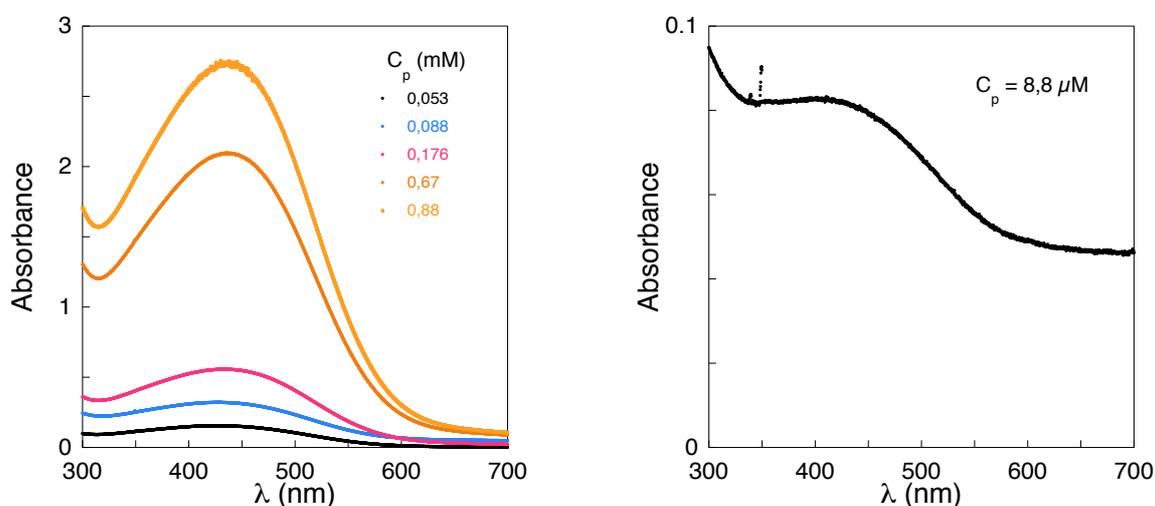


Figure III.1 : Spectres d'absorption de P3TAA à différentes concentrations ($\text{pH} = 9,7$).

L'absorbance ainsi que la position du maximum d'absorption λ_{max} dépendent clairement de la concentration en polyélectrolyte. Les variations de λ_{max} et du coefficient d'extinction molaire ϵ_{max} à cette longueur d'onde sont présentés sur la figure III.2.

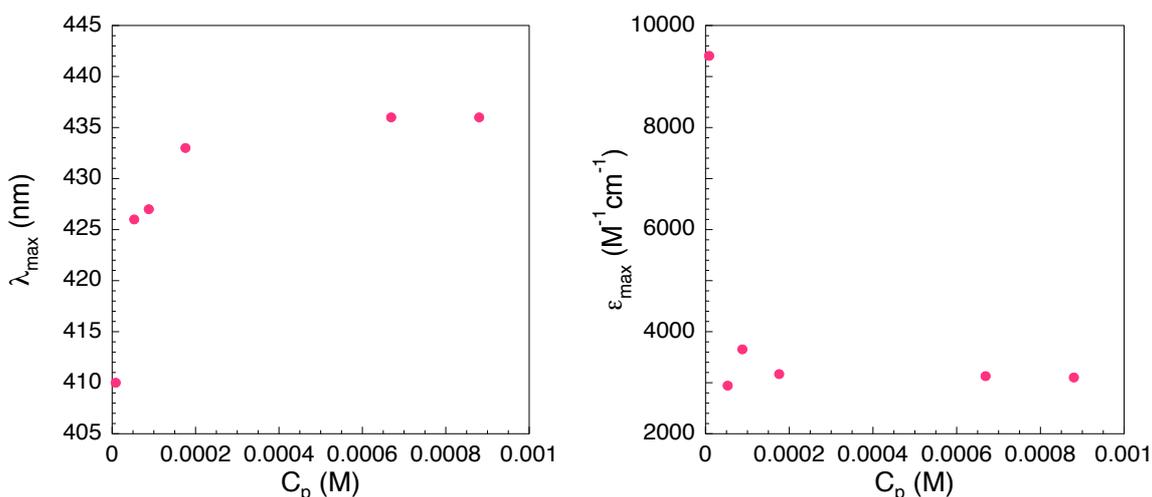


Figure III.2 : Évolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} et du coefficient d'extinction molaire correspondant ϵ_{max} en fonction de la concentration en P3TAA (pH = 9,7).

A part pour la concentration la plus faible (8,8 μ M), les courbes restent décrites par la loi de Beer-Lambert jusqu'à la concentration 0,88 mM. Le coefficient d'extinction molaire maximal reste en effet voisin de $3000 M^{-1} cm^{-1}$ pour chacune d'entre-elles. On note néanmoins une variation continue de la position du maximum d'absorption pour des concentrations inférieures à 0,176 mM. Cet effet est difficile à expliquer : il semble que l'absorbance aux plus faibles longueurs d'onde (≈ 300 nm) ne soit pas proportionnelle à la concentration et qu'elle influence la position du maximum mesuré aux faibles concentrations. Il semble donc plus judicieux de travailler à des concentrations supérieures ou égales à 0,176 mM. Toutefois pour des concentrations supérieures à 0,4 mM, l'absorbance devient supérieure à 1 (pour un parcours optique de 10 mm). Ces conditions de mesure sont déconseillées, en particulier parce que les mesures dans la zone du maximum correspondent à de très faibles intensités lumineuses transmises.

III.1.1 Influence du pH

Il faut noter que les polymères conjugués sont connus pour présenter de l'agrégation qui est d'autant plus favorisée que la concentration augmente. Une telle agrégation pourrait causer le décalage vers le rouge de λ_{max} observé dans la figure III.2. Ici, cette interprétation ne nous semble pas la bonne. D'une part parce que cet effet sature en augmentant la concentration. D'autre part, parce que à pH plus faible les courbes d'absorption montrent un décalage vers le bleu incompatible avec la présence d'agrégats. Ce comportement est analogue à celui décrit en détail par Vallat [1] qui a montré qu'il était lié à une transition conformationnelle. La figure III.3 montre l'évolution des spectres pour deux valeurs de pH à deux concentrations différentes.

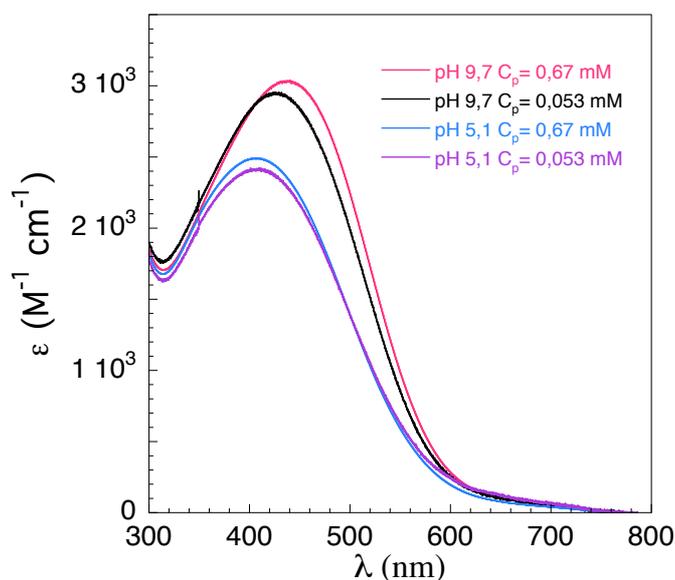


Figure III.3 : Spectres d'absorption du P3TAA pour deux valeurs de pH et deux concentrations en polymère.

Pour $C_p = 0,67$ mM, la position du pic change de 437 à 406 nm quand le pH passe de 9,7 à 5,1. A la concentration $C_p = 0,053$ mM, le pic se déplace de 426 à 407 nm pour la même variation de pH. Non seulement le pic se déplace vers le bleu quand le pH devient acide, mais sa position à faible pH ne varie pas avec la concentration. On peut donc exclure un effet d'agrégation qui devrait être augmenté à faible pH. Nous n'avons toutefois pas eu le temps d'étudier en détail l'effet de la concentration pour les plus faibles valeurs de pH.

En conclusion de cette partie, pour le pH qui nous intéresse (9,7), les courbes de coefficient d'extinction molaire peuvent être considérées indépendantes de la concentration en polymère quand celle-ci est comprise entre $\approx 0,15$ et 1 mM. En utilisant des cellules de 10 mm, il est prudent de travailler en dessous de 0,4 mM.

III.2 SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION (FLUORESCENCE)

III.2.1 Influence de la concentration en polymère

La spectroscopie de fluorescence est une technique plus sensible que la spectroscopie d'absorption. De nombreux artefacts peuvent néanmoins apparaître si les concentrations en chromophores sont trop importantes. Il est donc très important de vérifier leur absence avant d'analyser les données. Un conseil donné par le constructeur est de se placer dans des conditions où l'absorbance ne dépasse pas 0,05 pour éviter les problèmes de filtre interne. Nous avons mesuré la fluorescence des solutions de P3TAA pour des concentrations comprises entre 0,88 μM et 0,88 mM. Nous avons fait les analyses avec les conditions mentionnées dans le chapitre II. Dans la figure III.4 nous montrons les spectres d'émission obtenus avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{exc}} = 373$ nm. Après soustraction de la contribution du tampon, les spectres sont normés à la concentration en polymère.

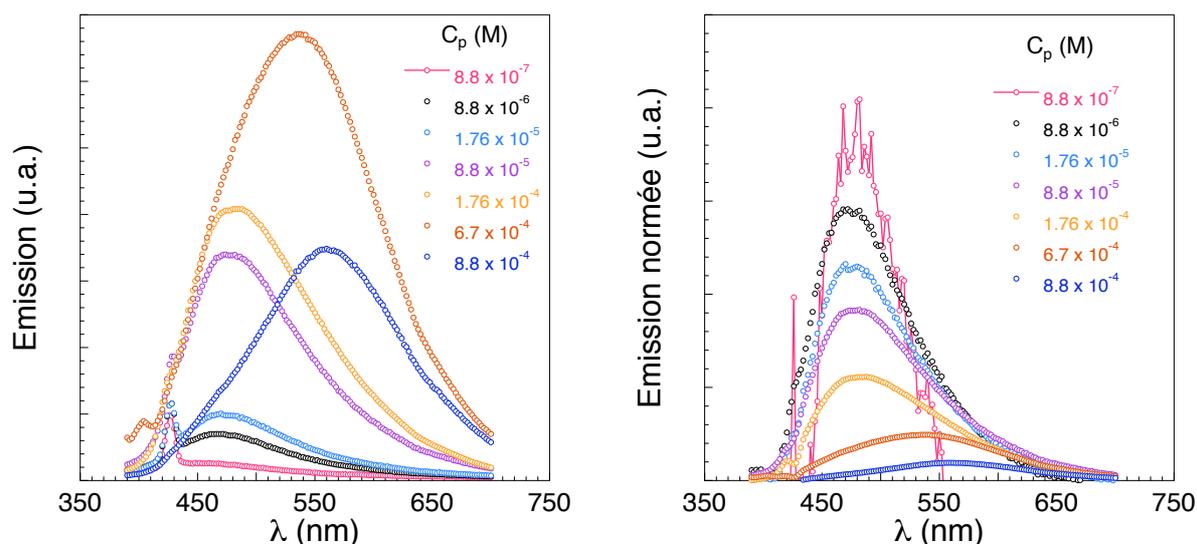


Figure III.4 : Spectres d'émission pour différentes concentrations en P3TAA (pH = 9,7) : gauche) spectres bruts ; droite) spectres soustraits du tampon et normés à la concentration en polymère ($\lambda_{\text{exc}} = 373$ nm, cuve 10 mm).

L'intensité des spectres d'émission normés n'est pas proportionnelle à la concentration même pour les plus faibles valeurs (les spectres normés ne se superposent pas). Pour $C_p = 0,88 \mu\text{M}$, le signal est très bruité, nous sommes sans doute assez proches de notre limite de détection. Pour les concentrations entre 8,8 et 88 μM , nous pouvons observer la présence d'une petite anomalie vers 424 nm (droite), qui correspond à la soustraction imparfaite du pic Raman de l'eau, visible sur les spectres bruts (gauche). Cette trace de pic disparaît en augmentant la concentration du polyélectrolyte. Cet effet est lié au rapport entre l'intensité du tampon et celle du P3TAA. Pour des concentrations comprises entre 8,8 μM et 0,176 mM, la position du maximum d'émission se trouve vers 475 nm et n'est pas affectée par la concentration (figure III.5) bien que l'intensité mesurée soit déjà affectée par les effets de filtre interne (fig. III.4 droite). Pour les concentrations plus importantes, le maximum d'émission se décale vers le rouge jusqu'à 560 nm pour $C_p = 0,88 \text{ mM}$ alors que son intensité brute diminue.

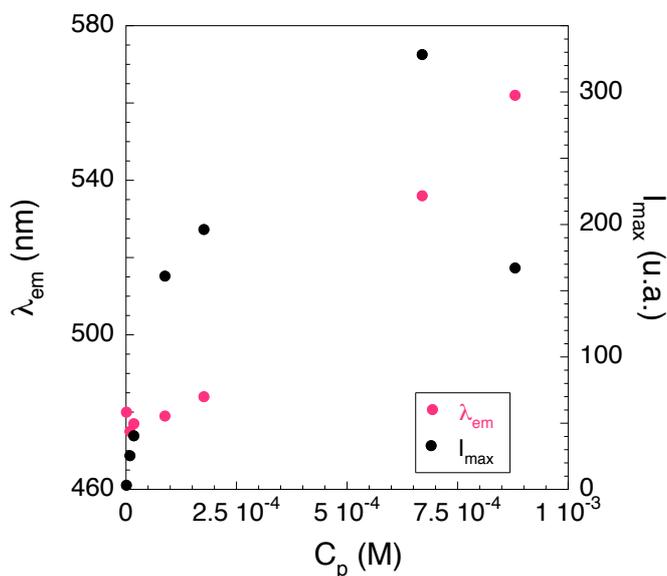


Figure III.5 : Effet de la concentration en polymère sur la position (λ_{em}) et l'intensité brute (I_{max}) au maximum d'émission ($\lambda_{exc} = 373 \text{ nm}$, $\text{pH} = 9,7$, sans normalisation à la concentration).

Ces effets peuvent être liés à des problèmes de filtre interne et à des processus de relaxation qui ne sont pas radiatifs. Les deux phénomènes sont en effet favorisés en augmentant la concentration des molécules fluorescentes dans la solution.

Pour évaluer les effets de filtre interne, nous pouvons utiliser l'équation (II.2) qui corrige les spectres en prenant en compte l'absorption des rayonnements d'excitation et d'émission, compte tenu des dimensions de la cuve. Les coefficients d'extinction molaire sont les spectres d'absorption UV-visibles mesurés précédemment. Sur la figure III.6 nous constatons que la correction superpose bien les courbes normées obtenues pour les concentrations inférieures à 0,2 mM. Il y a une petite différence pour la concentration 17,6 μM qui s'explique probablement par une faible erreur sur la concentration, cette solution très diluée ayant été préparée par pesée. En utilisant une concentration de 14 μM , la courbe corrigée se superposerait parfaitement aux autres. En revanche pour les concentrations supérieures à 0,2 mM, les courbes corrigées et normées à la concentration s'écartent très nettement de celles correspondant aux plus faibles concentrations.

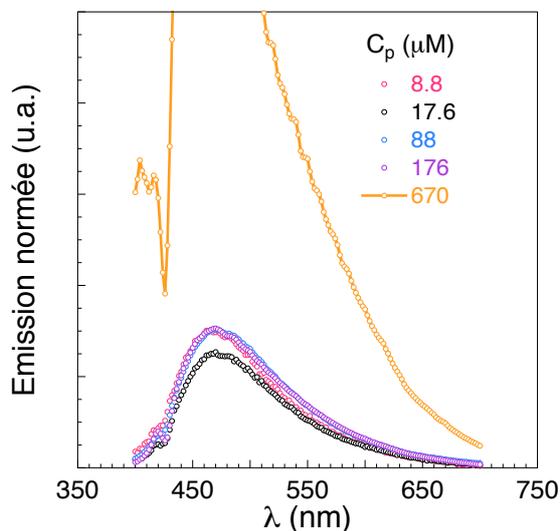


Figure III.6 : Spectres d'émission normés à la concentration en polymère après la correction des effets de filtre interne à l'aide de l'équation II.2.

Le calcul des corrections montre qu'elles sont négligeables quand la concentration en polymère est voisine de 8,8 μM , ce que nous avons vérifié en mesurant à cette concentration les spectres d'émission avec différentes longueurs de trajets optiques pour la lumière d'excitation.

III.2.2 Influence de l'énergie d'excitation

Nous avons également étudié l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur les spectres d'émission, en particulier à une concentration où les effets de filtre interne sont négligeables ($C_p = 8,8 \mu\text{M}$, cuve de 10mm). La figure III.7 (gauche) montre les spectres d'émission correspondants. On constate que la valeur de λ_{em} dépend beaucoup de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} quand celle-ci est supérieure à 380 nm (fig. III.7 droite).

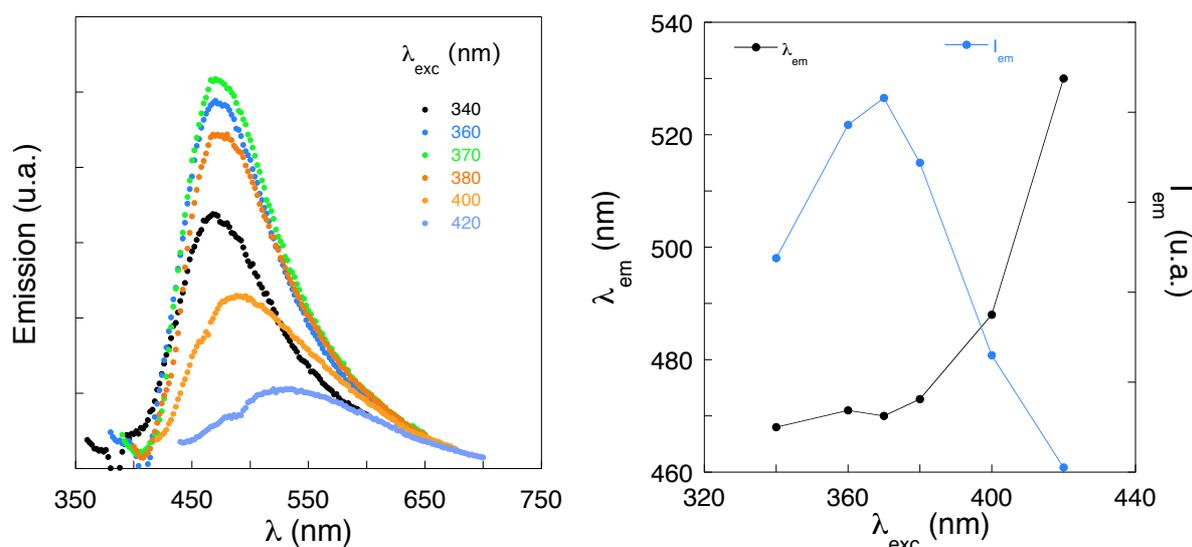


Figure III.7 : gauche) spectres d'émission pour différentes longueurs d'onde d'excitation ; droite) variation de la position (λ_{em}) et de l'intensité (I_{max}) du maximum d'émission avec la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} ($C_p = 8,8 \mu\text{M}$, $\text{pH} = 9,7$).

Cette dépendance de λ_{em} en fonction de λ_{exc} est généralement interprétée comme le signe de l'existence de plusieurs types de chromophores dans l'échantillon. Dans le cas des polymères conjugués, ce phénomène a été particulièrement étudié sur les chaînes à squelette poly(phénylène vinylène) [3-5]. Les différents chromophores sont associés aux différentes longueurs de conjugaison présentes le long du squelette, délimitées par les défauts de conjugaison causés par le désordre conformationnel. Dans cette idée, en excitant à plus faible énergie, seuls les chromophores à longueur de conjugaison élevée peuvent contribuer à la fluorescence, d'où un décalage vers le rouge de λ_{em} quand λ_{exc} augmente. En excitant à haute énergie (faibles λ_{exc}), on peut exciter tous les chromophores, mais si les chromophores à haute énergie de transition peuvent effectuer un transfert d'énergie vers les chromophores à plus

faible énergie, ceux-ci déterminent le spectre d'émission qui est alors insensible à la valeur de λ_{exc} . Le transfert d'énergie peut s'effectuer entre chromophores du même squelette ou appartenant à des chaînes différentes. Ce dernier processus dépend donc de la concentration en polymère.

D'après la figure III.7, on voit que pour $\lambda_{exc} \approx 370$ nm, on obtient le maximum de fluorescence dans une zone où la forme du spectre d'émission ne dépend pas de λ_{exc} . L'évolution des spectres d'émission avec l'énergie d'excitation est la même à la concentration $C_p \approx 0,2$ mM et on retrouve les caractéristiques des courbes de la figure III.7 (droite). La correction des effets de filtre interne à cette concentration n'entraîne que des changements mineurs sur l'allure de ces courbes. On peut donc conclure qu'avec une excitation à $\lambda_{exc} \approx 370$ nm, on obtient un spectre d'émission d'intensité maximale et dont la position du maximum ($\lambda_{em} \approx 475$ nm) est peu sensible à la concentration en polymère jusqu'à $C_p \approx 0,2$ mM.

III.2.3 Influence du pH

Pour terminer cette partie, nous avons fait une mesure de fluorescence pour une concentration en P3TAA de 0,176 mM à deux valeurs de pH (5,3 et 9,7), avec une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} \approx 370$ nm. Les spectres sont présentés sur la figure III.8.

Nous observons qu'il n'existe pas une différence importante entre les valeurs de λ_{em} . Pour l'échantillon à pH 9,7 (chaîne globalement étendue), $\lambda_{em} \approx 475$ nm tandis que pour l'échantillon à pH 5,3 (chaîne effondrée), $\lambda_{em} \approx 472$ nm. La forme des spectres est très similaire, mais le spectre de l'échantillon à pH fort est plus large que celui à pH faible. De plus, l'intensité de l'échantillon à pH 5,3 est légèrement plus faible que celle de l'échantillon à pH 9,7. En considérant les spectres corrigés des effets de filtre interne, la différence sur $\lambda_{em} \approx 470$ nm est encore plus faible. La différence d'intensité émise augmente tandis que la différence de largeur tend à diminuer. Ces conclusions sont confirmées par des mesures similaires effectuées à $C_p = 8,8$ μ M où les corrections de filtre interne ne sont pas nécessaires.

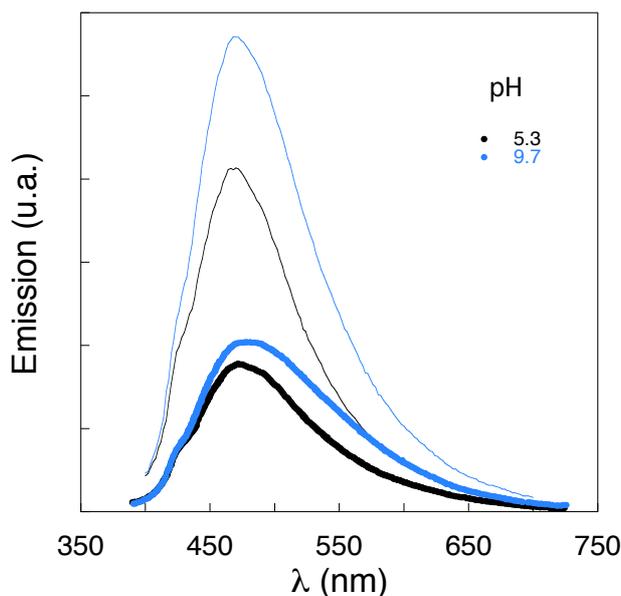


Figure III.8 : Spectres d'émission du P3TAA pour une concentration en polymère $C_P = 0,176 \text{ mM}$ à pH 5,3 et 9,7 ($\lambda_{exc} \approx 370 \text{ nm}$). Les lignes continues fines représentent les spectres corrigés des effets de filtre interne.

Le faible décalage vers le rouge du spectre mesuré à pH 9,7 est compatible avec l'idée que la longueur des chromophores les plus longs a augmenté du fait de l'étirement des chaînes. L'augmentation de l'intensité d'émission tendrait aussi à montrer que ces chromophores de plus grande longueur de conjugaison sont devenus plus nombreux. Par contre, le décalage vers le rouge est sensiblement moins important que celui mesuré par absorption UV-visible où il est d'environ 30 nm dans cette gamme de concentration (fig. III.3). L'émission de fluorescence semble donc moins efficace que l'absorption UV-visible pour détecter le changement conformationnel du P3TAA. Ceci pourrait être lié aux transferts d'énergie entre chromophores qui masqueraient les chromophores de plus grande énergie de transition.

Pour conclure cette partie, la fluorescence maximale est obtenue pour une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} \approx 370 \text{ nm}$, valeur qui correspond à une plage d'énergie d'excitation où la forme des spectres d'émission ne dépend pas de λ_{exc} . Les effets de filtre interne peuvent être corrigés tant que la concentration en polymère reste inférieure à 0,2 mM. Pour utiliser l'absorption UV-visible et l'émission de fluorescence sur les mêmes solutions, il faut donc travailler à des concentrations voisines de 0,2 mM si on veut garder les mêmes cellules de 10 mm.

III.3 DIFFUSION QUASI-ÉLASTIQUE DE LA LUMIÈRE (DQEL)

La diffusion de la lumière quasi-élastique nous permet de mesurer le rayon hydrodynamique (R_H) apparent du polyélectrolyte. Un autre paramètre important est l'intensité diffusée. Ces deux paramètres sont directement liés à la taille des chaînes dans la solution car nous avons travaillé avec une force ionique suffisamment importante et une dilution suffisamment élevée pour pouvoir négliger les corrélations intermoléculaires.

Nous présenterons dans cette partie, l'influence de la concentration sur la statistique de la fonction de corrélation de l'intensité et sur la fonction de distribution des temps de relaxation. Pour montrer cet effet, nous analyserons conjointement le P3TAA et un polymère de masse bien définie comme le polystyrène (PS). Nous observerons par la suite, leur sensibilité au temps d'acquisition.

III.3.1 Influence de la concentration

Nous présentons dans la figure III.9 les résultats obtenus pour le P3TAA pour deux concentrations : 0,176 et 0,88 mM avec un temps d'acquisition de 60 s.

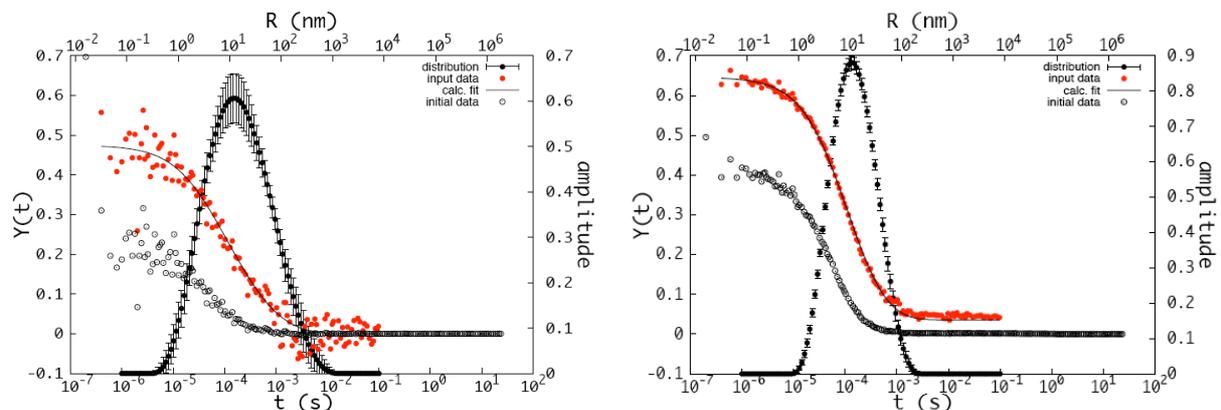


Figure III.9 : Fonction de corrélation et fonction de distribution des temps de relaxation pour deux solutions de P3TAA : gauche) $C_P = 0,176$ mM ; droite) $C_P = 0,88$ mM. Cercles noirs, $g^{(2)}(t)-1$; disques rouges : $[g^{(2)}(t)-1]^{1/2}$; ligne continue : ajustement de $[g^{(2)}(t)-1]^{1/2}$ par CONTIN ; disques noirs : distribution des temps de relaxation.

Pour la concentration 0,176 mM, on observe que la fonction de corrélation de l'intensité est très bruitée, les points sont dispersés sur toute la courbe de relaxation jusqu'à la ligne de base, la valeur de $g^{(2)}(0)$ est faible et proche de 1,2. La fonction de distribution des temps de relaxation est très large, plus de deux décades à mi-hauteur à cause du bruit. Celui-ci est lié à la faible différence entre les intensités diffusées par le P3TAA et le tampon. Le tampon présente une intensité de 1,5 kHz à comparer à environ 3 kHz pour la solution de P3TAA. Néanmoins, le pic est symétrique et son maximum correspond à $R_H \approx 10$ nm. L'échantillon à une concentration de 0,88 mM présente une fonction de corrélation notablement mieux définie, les points sont bien répartis sur la courbe et $g^{(2)}(0) \approx 1,4$. L'intensité diffusée par cette solution est proche de 14 kHz. Le pic de la fonction de distribution est moins large et symétrique, sa largeur à mi-hauteur est inférieure à deux décades. Toutefois, la valeur de R_H reste à 10 nm environ.

Nous avons fait aussi la même expérience avec une solution de polystyrène dans le toluène. L'échantillon avait une masse moléculaire moyenne en poids de $M_w \approx 42400$ g/mol et un indice de polydispersité en masse voisin de 1,01. Dans la figure III.10 nous observons les résultats obtenus.

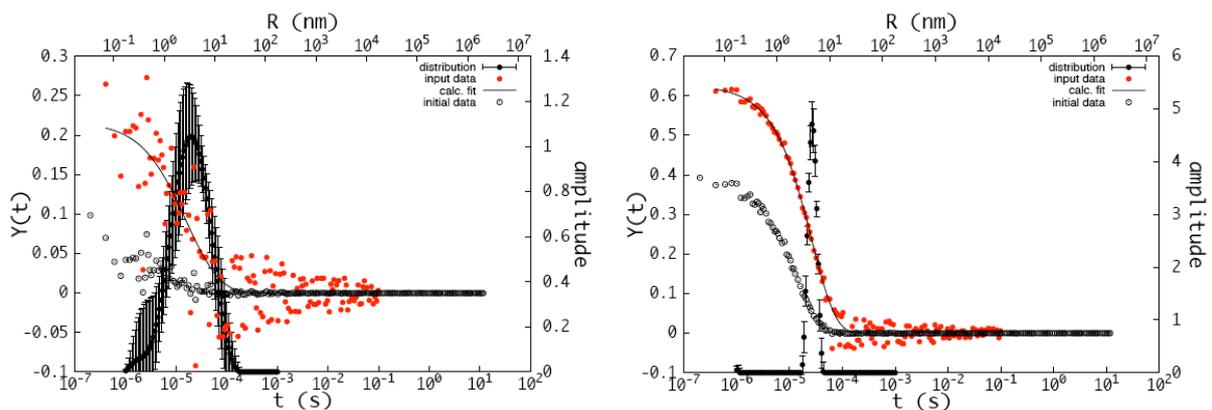


Figure III.10 : Fonction de corrélation et fonction de distribution des temps de relaxation pour deux concentrations en polystyrène : gauche) $C_P = 1$ mg/mL ; droite) $C_P = 10$ mg/mL.

Les mêmes effets qualitatifs sont observés pour le système PS/toluène. A une concentration faible de 1 mg/ml (9,25 mM), la fonction de corrélation est très bruitée et l'amplitude est quasi-nulle. Le pic de la fonction de distribution des temps de

relaxation est alors très large et présente des barres d'erreur importantes. La valeur de R_H est de 4,5 nm environ. Pour l'échantillon à concentration plus élevée de 10 mg/ml, la fonction de corrélation est beaucoup mieux définie, et $g^{(2)}(0)$ augmente. Le pic dans la distribution des temps de relaxation est fin et bien défini. La valeur de R_H reste toujours voisine de 4,5 nm.

On peut faire deux commentaires sur les résultats précédents. Tout d'abord, les résultats concernant l'amplitude de la fonction de relaxation en fonction du rapport signal/bruit sont classiques. On peut montrer que l'amplitude de la fonction de corrélation de l'intensité est donnée par [6] :

$$g^{(2)}(0) = 1 + \frac{I_{\text{soluté}}^2}{(I_{\text{soluté}} + I_{\text{solvant}})^2} \quad \text{III.1}$$

où $I_{\text{soluté}}$ et I_{solvant} sont les intensités diffusées par le soluté et par le solvant. Si ces intensités sont égales, comme dans le cas de la solution de P3TAA à la concentration la plus faible, on obtient $g^{(2)}(0) \approx 1,25$ avec l'équation III.1, qui ne tient pas compte de la géométrie de détection (chap. II). En augmentant la concentration du soluté et son intensité associée, l'amplitude de la fonction de corrélation doit s'approcher de sa valeur théorique de 2 (ou $1+\gamma^2$ pour tenir compte de la géométrie de détection).

D'autre part, malgré le bruit, il apparaît que l'échantillon de P3TAA possède une distribution de temps de relaxation plus large que celle de l'échantillon de PS, aux deux concentrations étudiées. La distribution de tailles de l'échantillon de P3TAA doit donc être assez large même s'il est clair que la largeur du pic et sa mauvaise définition sont liés au mauvais rapport signal/bruit donné par des échantillons à faible concentration. Malgré tout, la valeur du rayon hydrodynamique reste raisonnable et ne dépend pas de la concentration. Si l'augmentation de la concentration favorise la définition des mesures, en augmentant le signal, nous sommes néanmoins limités à travailler avec une concentration de 0,176 mM, car elle nous permet de travailler dans des conditions propres avec les techniques de spectroscopie optique d'absorption et d'émission.

III.3.2 Influence du temps d'acquisition

Pour améliorer la définition des mesures et en tenant compte que nous devons travailler avec une concentration de 0,176 mM en P3TAA, nous avons cherché à augmenter le temps d'acquisition de la fonction de corrélation. Le choix de la durée est délicat à cause de la présence systématique d'agrégats dans la solution de P3TAA. Leur existence a déjà été révélée par les études de Vallat [7], qui a montré que la contribution de ces agrégats à l'intensité diffusée dépend du mode de synthèse du P3TAA. En DQEL, ces agrégats se manifestent par des pics dans la trace de l'intensité diffusée. La figure III.11 compare les traces de l'intensité diffusée par les solutions diluées de P3TAA et de PS sur 600 s.

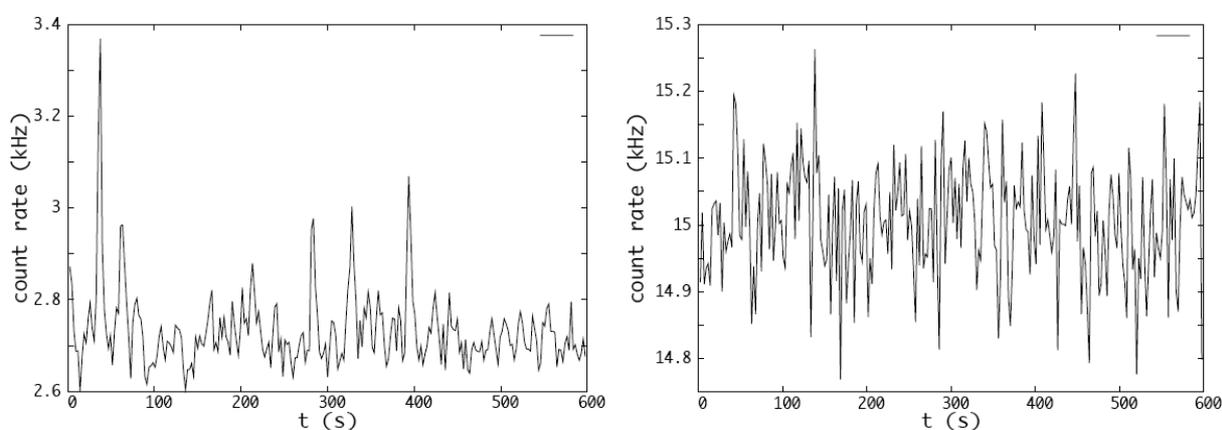


Figure III.11 : Traces de l'intensité diffusée pendant 600 s pour une solution de P3TAA (gauche) et de PS (droite).

L'amplitude des fluctuations est beaucoup plus régulière pour la solution de PS alors que la trace de la solution de P3TAA montre quelques pics d'intensité beaucoup plus importante que l'intensité moyenne. Ces pics introduisent une dérive dans la ligne de base de la fonction de corrélation (figure III.12) qui n'a plus une valeur nulle aux temps longs. Physiquement cette dérive correspond au fait que le corrélateur n'a pas eu le temps d'acquisition nécessaire pour trouver le temps de décroissance de ces fluctuations rares, mais importantes, de l'intensité diffusée. Pour des temps d'acquisition de 60 s, on a plus de chances de ne pas rencontrer ce type de fluctuation et la ligne de base reste voisine de 0, dans la limite de l'erreur statistique toutefois très importante (figure III.9 gauche).

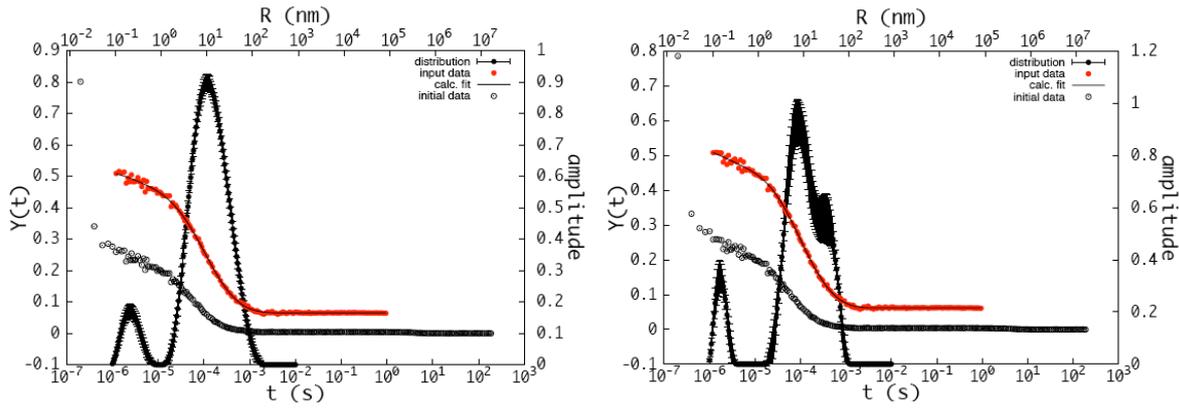


Figure III.12 : Fonction de corrélation et fonction de distribution des temps de relaxation du P3TAA à une concentration de 0,176 mM : deux acquisitions différentes de 600 s.

Même sur une durée d'acquisition de 600 s, la faible amplitude de la fonction de corrélation continue à jouer un rôle : les fluctuations statistiques de $g^{(2)}(t)$ aux temps courts restent visibles, contrairement au comportement habituel très lisse observé avec des échantillons à fort rapport signal/bruit. On peut comparer les fluctuations de $g^{(2)}(t)$ pour l'échantillon concentré compté 60 s (figure III.9 droite) et pour l'échantillon dilué compté 600 s (figure III.12). Dans l'échantillon dilué, les fluctuations sur la première partie de $g^{(2)}(t)$ n'ont pas diminué et restent comparables à celles qui sont obtenues sur l'échantillon plus concentré compté 10 fois moins longtemps.

La figure III.12 montre aussi les distributions de temps de relaxation obtenues à partir de deux acquisitions consécutives de 600 s sur le même échantillon. Le premier pic dans la décade 1-10 μ s correspond à la contribution des fluctuations très rapides de l'intensité diffusée par le solvant. Quand le rapport signal/bruit est important, la pente initiale de $g^{(2)}(t)$ est faible et ce pic n'apparaît pas : la contribution du solvant se traduit par la présence au début de la fonction de corrélation, d'un ou plusieurs points « aberrants » que l'utilisateur doit exclure de l'analyse. Le second pic correspond à la contribution du polymère : suivant les cas, il peut sembler monomodal ou suggérer la présence d'un épaulement. Ainsi, même en comptant 600 s, les fluctuations sur $g^{(2)}(t)$ sont encore trop importantes pour obtenir une forme bien définie de la fonction de distribution des temps déterminée par CONTIN. Augmenter encore le temps d'acquisition n'est pas la bonne solution parce que cela affecte la ligne de base sans améliorer la statistique de $g^{(2)}(t)$ aux temps courts.

III.3.3 Analyse statistique

Pour résoudre les problèmes précédents, nous avons développé une analyse statistique des expériences. Dans un premier temps, nous mesurons 30 fonctions de corrélation dans les mêmes conditions expérimentales sur le même échantillon. Pour chaque mesure, la durée d'acquisition est la même et fixée à 600 s. Cette durée est un compromis pour optimiser une certaine définition des distributions de temps caractéristiques, un nombre suffisant d'échantillonnages et la durée totale de la mesure. Ainsi la mesure d'un échantillon prend quelques heures et peut être automatisée au cours d'une nuit. A partir de ces fonctions de corrélation, on calcule une fonction de corrélation moyenne suivant la méthode utilisée avec les échantillons non-ergodiques :

$$g_m^{(2)}(t) = \frac{\sum_{i=1}^{30} I_i^2 g_i^{(2)}(t)}{\sum_{i=1}^{30} I_i^2} \quad \text{III.2}$$

Cette précaution est nécessaire parce que la ligne de base fluctue pour chacune des 30 mesures. Cette moyenne permet de lisser les fluctuations de la fonction de corrélation aux temps courts et aux temps longs. La distribution de temps de relaxation déterminée par CONTIN à partir de cette fonction de corrélation moyenne est moins sensible aux fluctuations statistiques de $g^{(2)}(t)$ et reste plus fiable. La figure III.13 montre les résultats obtenus avec la solution de P3TAA à la concentration 0,176 mM.

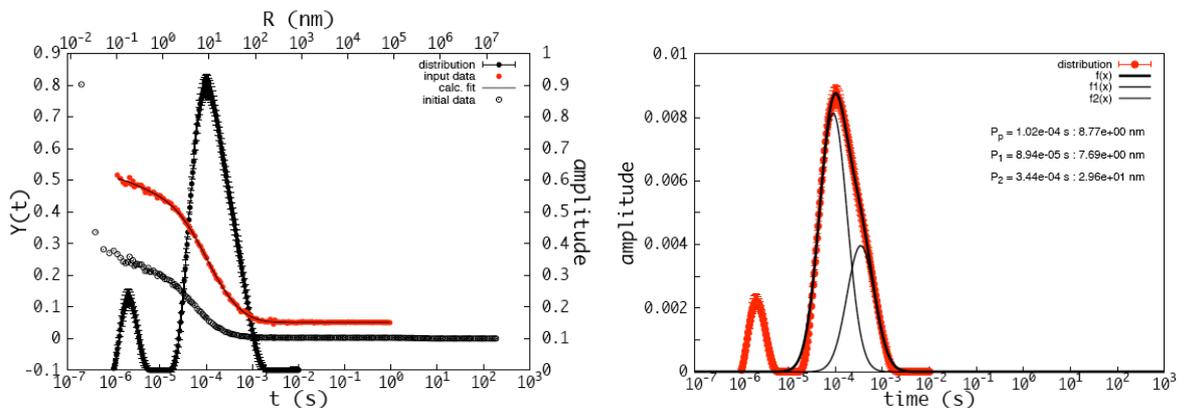


Figure III.13 : Fonction de corrélation moyenne et fonction de distribution du P3TAA à une concentration de 0,176 mM (gauche). La figure de droite montre l'analyse du second pic comme la somme de deux distributions log-normales.

Sur la figure de gauche, la fonction de distribution montre une légère dissymétrie qui traduit le fait que les distributions obtenues à partir des spectres individuels oscillent entre les deux types de distribution présentés sur la figure III.12. On ne peut pas choisir arbitrairement entre ces deux types car le résultat obtenu à partir de la fonction de corrélation moyenne se situe entre ces deux cas extrêmes. Mais on peut analyser cette distribution moyenne comme la somme de deux distributions log-normales ainsi que le montre la partie droite de la figure III.13.

La suite de l'analyse statistique consiste à essayer de décomposer de la même façon, les distributions obtenues avec les fonctions de corrélation individuelles. Les résultats individuels qui ne ressemblent pas à la fonction de corrélation moyenne sont rejetés, les autres sont gardés pour estimer un écart-type sur les paramètres d'ajustement. On obtient ainsi deux rayons hydrodynamiques moyens calculés au maximum des distributions log-normales et une erreur sur ces valeurs : $R_1 = 7,7 \pm 1,1$ nm et $R_2 = 29,6 \pm 6,9$ nm. Les surfaces relatives des deux pics constituent une information utile qui sera exploitée plus tard : le premier pic représente 68 ± 20 % de l'intensité totale diffusée par le polymère. Dans l'annexe B, nous discutons l'influence des paramètres d'entrée de CONTIN sur ce résultat. Dans l'annexe C, nous montrons l'ensemble des mesures effectuées pour l'échantillon dilué de P3TAA et leur analyse. La plupart des étapes de cette analyse sont automatisées grâce à des scripts UNIX, PERL, GNUPLOT et POSTSCRIPT.

La fiabilité du résultat ainsi obtenu peut bien sûr être mise en doute. L'épaule qui incite à chercher deux pics dans la distribution des temps de relaxation est très peu visible. De plus l'analyse des paramètres d'ajustement des deux pics montre une forte dépendance de leurs valeurs. Il n'est donc pas possible d'être affirmatif à ce stade sur la réalité de ces deux populations. Ce sont les mesures en présence de tensioactifs qui vont apporter un autre éclairage à ce résultat.

En conclusion de ce chapitre, nous avons déterminé une concentration en polymère où il est possible d'effectuer à la fois des mesures d'absorption UV-visible, de fluorescence et de diffusion quasi-élastique de la lumière. Pour cette dernière

technique, les conditions expérimentales sont très difficiles et nous travaillons vraiment aux limites de la technique. Nous ne pouvons obtenir des résultats qu'en utilisant une analyse statistique des mesures. Même avec ces précautions, il faut être prudent dans les conclusions.

REFERENCES DU CHAPITRE III

- [1] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Europhys. Lett.*, **2008**, 82, 28009.
- [2] P. Lorchat, Stage Master 2 (MCN), Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2008**.
- [3] R. Traiphol, P. Sanguansat, T. Sriksirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, *Macromolecules*, **2006**, 39, 1165.
- [4] R. Traiphol, N. Charoenthai, T. Sriksirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, T. Maturos, *Polymer*, **2007**, 48, 813.
- [5] R. Traiphol, N. Charoenthai, *Synth. Met.*, **2008**, 158, 135.
- [6] C. Rouf-George, J.-P. Munch, F. Schosseler, A. Pouchelon, G. Beinert, F. Boué, J. Bastide, *Macromolecules*, **1997**, 30, 8344.
- [7] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Macromolecules*, **2007**, 40, 3779.

CHAPITRE IV : Complexe P3TAA / DoTAB

IV.1 Analyses par spectroscopie d'absorption	69
IV.2 Analyses par spectroscopie d'émission (Fluorescence)	73
IV.3 Analyses des complexes par diffusion de la lumière	75
IV.3.1 Description générale	75
IV.3.2 Comportement de l'intensité diffusée	77
IV.3.3 Comportement des longueurs associées aux temps caractéristiques	78
IV.3.4 Conséquences de la filtration des solutions avant la diffusion de lumière	80
IV.3.5 Diffusion statique de la lumière	83
IV.3.6 Estimation des populations respectives dans les échantillons	84
IV.4 Cryo-Microscopie Electronique en Transmission (Cryo-MET)	86
IV.5 Discussion	88
Références du chapitre IV	96

CHAPITRE IV COMPLEXE P3TAA / DoTAB

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus pour le complexe P3TAA / DoTAB. Nous parlerons tout d'abord des mesures de spectroscopie d'absorption UV-visible et d'émission de fluorescence. Nous montrerons ensuite, les résultats obtenus par diffusion de lumière quasi-élastique et statique.

IV.1 ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

Dans cette première partie, nous montrons les spectres d'absorption obtenus par titration du P3TAA avec le DoTAB. Ces spectres ont été obtenus par la procédure décrite dans le chapitre II. Les changements sont très progressifs et difficiles à détecter à l'oeil nu. Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre II, nous utilisons une méthode automatisée pour mesurer la position λ_{max} du maximum d'absorption et le coefficient d'extinction molaire correspondant ε_{max} , en ajustant le pic autour de sa valeur maximale par une parabole. Cette méthode nous permet de quantifier des petites variations et d'estimer des barres d'erreurs. Sur la position du pic, cette erreur est inférieure à 0,2 nm. Nous présentons sur la figure IV.1 des spectres pour quelques valeurs de R choisies.

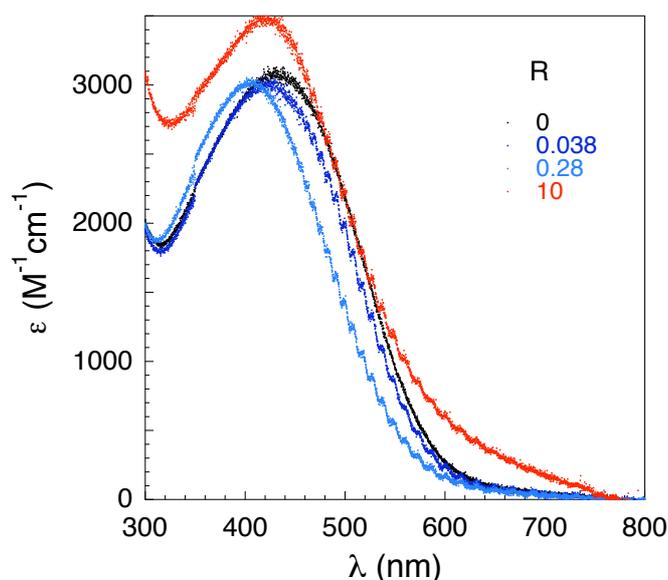


Figure IV.1 : Spectres d'absorption du complexe P3TAA / DoTAB pour différents rapports de stoechiométrie R .

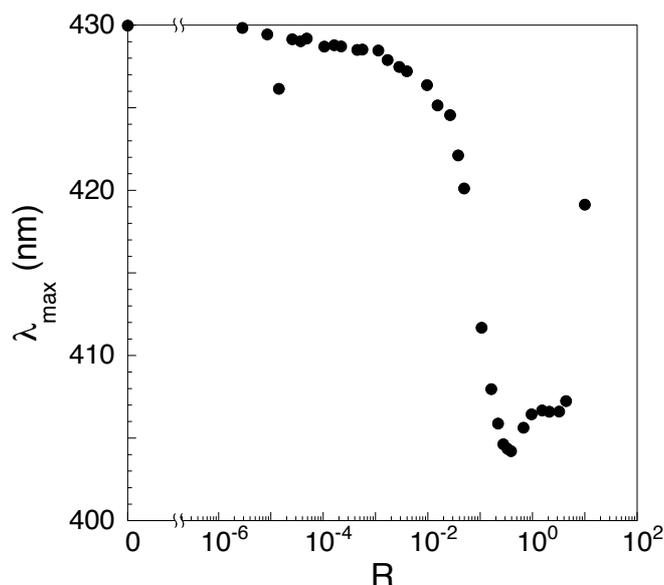


Figure IV.2 : Evolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} en fonction du rapport de stoechiométrie R .

Dans la figure IV.2 est présentée l'évolution complète de λ_{max} en fonction du rapport de stoechiométrie R , calculé comme le rapport des concentrations molaires de tensioactif et de monomère. La gamme d'exploration est extrêmement large puisqu'elle s'étend en moyenne de 1 tensioactif pour 100 000 monomères ($R = 10^{-5}$) à 10 tensioactifs pour un monomère ($R = 10$). Compte tenu du pH utilisé, on s'attend à une ionisabilité complète du polymère. La concentration en monomères correspond donc à la concentration en groupements ionisables. Le rapport de concentration R représente donc également le rapport de charges +/- entre les deux espèces. Pour $R = 1$, nous nous trouvons exactement à la stœchiométrie de charges.

Nous distinguons trois régions dans la courbe :

- La première région correspond à $R \leq 0,015$. Dans cette partie il n'y a pas de changement significatif dans la position de λ_{max} qui diminue progressivement de 430 à 428 nm sur près de 3 décades en R .
- La deuxième région est comprise entre $0,015 \leq R \leq 0,35$. Dans cette région, nous observons une rupture de pente, la position du maximum d'absorption passe de 428 à 404 nm environ sur un peu plus d'une décade en R . Cet effet est lié à l'augmentation du nombre de tensioactifs qui décoorent les chaînes. En adoptant la

même interprétation que Vallat [1], nous sommes tentés d'attribuer ce décalage vers le bleu à un effondrement progressif de la chaîne avec l'augmentation de R .

- La dernière région correspond à $R \geq 0,35$. L'évolution de λ_{max} est plus étrange : elle remonte de 404 nm à 408 nm pour $R = 5$, et augmente brutalement à $\lambda_{max} = 420$ nm pour $R = 10$ (dernier point de mesure). Nous observons que les spectres ont globalement la même forme sauf pour $R = 10$ (fig. IV.1).

Pour cette dernière valeur de R , le spectre montre une traînée aux grandes valeurs de λ , que Vallat avait déjà notée dans ses expériences de titration du sel de sodium de P3TAA par HCl et qu'elle attribuait à la présence d'agrégats [1]. L'absorbance augmente significativement. Ces changements pourraient être associés à une quatrième région que nous n'avons pas explorée avec la méthode de titration. Un stage M2 précédant notre travail a montré qu'à plus forte concentration ces valeurs de R conduisent à des petits agrégats qui sédimentent quand on arrête l'agitation [2]. Leur passage dans le chemin optique de la sonde donne des fluctuations importantes de l'absorbance. Tous ces indices semblent montrer que la solution tend à devenir un milieu hétérogène.

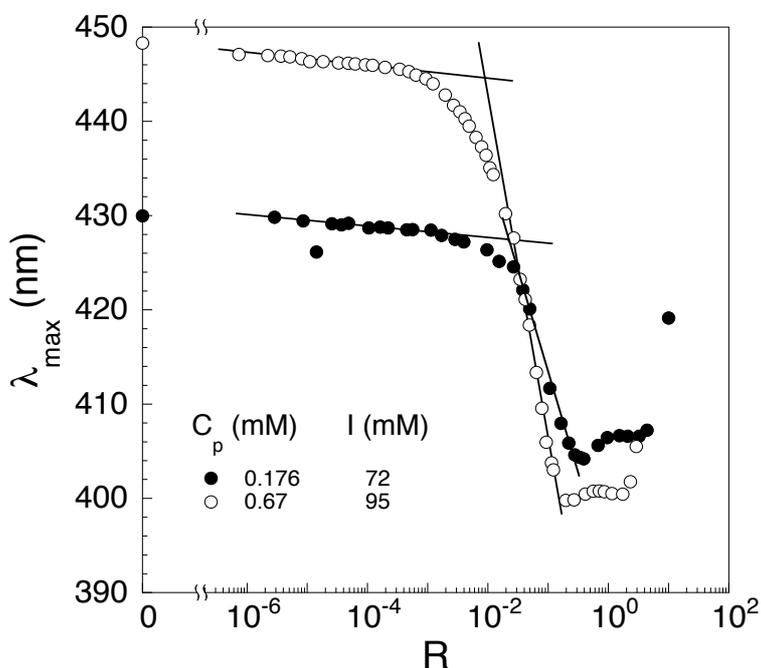


Figure IV.3 : Effets des conditions expérimentales (C_p , pH , force ionique) sur la variation de la position λ_{max} du maximum d'absorption en fonction du rapport de stoechiométrie R .

L'évolution de λ_{max} est extrêmement sensible aux conditions expérimentales. Sur la figure IV.3, nous comparons nos résultats avec une autre série de mesures réalisées à pH 9,2, à une concentration $C_P = 0,68$ mM, et une force ionique de 95 mM. Cette courbe est tirée du travail de Lorchat, point de départ de notre projet.

L'allure générale des courbes reste tout à fait similaire. Les trois régions décrites précédemment apparaissent également pour la plus forte concentration (0,68 mM). Certaines différences apparaissent néanmoins ;

La plus évidente est la différence de λ_{max} observée pour le polymère pur : pour $C_P = 0,68$ mM, $\lambda_{max} \approx 449$ nm alors que pour $C_P = 0,176$ mM, $\lambda_{max} \approx 430$ nm. Celle-ci pourrait avoir plusieurs origines : un pH légèrement différent (9,2 au lieu de 9,7), une concentration différente, et une force ionique plus importante (95 mM au lieu de 72 mM dans notre cas). Les résultats de Vallat ont montré que λ_{max} est insensible au pH quand celui-ci est supérieur à 8, au moins à la concentration $C_P = 1,2$ mM [3]. L'effet de la concentration en polymère a déjà été mentionné dans le chapitre III : au pH et à la force ionique de nos mesures, la concentration en polymère peut être responsable d'un décalage de quelques nanomètres. La force ionique a un effet beaucoup plus important d'après les résultats de Vallat [3] qui obtient un décalage de 20 nm entre deux solutions de force ionique différentes : $\lambda_{max} \approx 441$ nm pour une force ionique de 0,01 M et $\lambda_{max} \approx 462$ nm pour une force ionique de 0,1 M (résultats obtenus à pH $\approx 9,5$ et $C_P = 1,2$ mM). Dans notre cas, il semble donc plus vraisemblable que les différences observées pour le polymère pur soient liées à un simple changement de force ionique. Dans l'interprétation proposée par Vallat et al [1], cet effet de force ionique à fort pH n'est pas un effet conformationnel puisque λ_{max} croît alors que l'augmentation de l'écrantage des interactions électrostatiques par le sel de fond devrait favoriser un retour à des conformations moins étirées. Ils ont donc proposé que cet effet soit lié à la présence des groupes chargés qui tendraient à localiser les électrons π , ce phénomène diminuant avec l'écrantage progressif des interactions électrostatiques.

La seconde différence est un léger décalage des valeurs de R aux transitions entre les différentes régions. Ces transitions surviennent pour des valeurs de R plus faibles quand la concentration et la force ionique augmentent. Nous pouvons ainsi définir la position R_{rp} de la rupture de pente par l'intersection des deux tangentes comme

présenté sur la figure IV.3, la position R_{min} de la valeur minimale de $\lambda_{max}(R)$, et la position R_{up} de la remontée de $\lambda_{max}(R)$ aux grandes valeurs de R . Ces valeurs sont comparées pour les deux conditions expérimentales dans le tableau IV.I

	R_{rp}	R_{min}	R_{up}
ce travail	0,022	0,35	3,9
Lorchat	0,0089	0,19	1,8

Tableau IV.I : Caractéristiques des courbes $\lambda_{max}(R)$ de la figure IV.3.

Il faut donc ajouter moins de tensioactifs par chaîne pour obtenir un effet sur λ_{max} quand la concentration en polymère et la force ionique augmentent. Cette tendance sera discutée dans le chapitre V sur la base des connaissances actuelles dans les systèmes mixtes polyélectrolytes-tensioactifs.

Enfin notons que la valeur minimale de λ_{max} est légèrement plus faible dans les mesures de Lorchat, $\lambda_{max}(R_{min}) \approx 399$ nm au lieu de $\lambda_{max}(R_{min}) \approx 404$ nm dans notre cas.

Tous ces résultats seront discutés au regard des mesures réalisées avec les autres techniques.

IV.2 ANALYSES PAR SPECTROSCOPIE D'ÉMISSION (FLUORESCENCE)

La procédure expérimentale utilisée pour les mesures de fluorescence a été décrite au chapitre II. On rappelle que pour cette technique, il n'est pas possible d'effectuer des mesures in-situ. Les échantillons sont donc préparés directement au rapport de stoechiométrie désiré. Dans le chapitre III, nous avons examiné en détail l'influence de la longueur d'onde d'excitation sur les spectres d'émission pour les solutions de polymère pur. Nous avons vérifié que le comportement observé dans la figure III.7 (droite) pour le polymère pur était conservé dans le cas des complexes et avons fixé la longueur d'onde d'excitation à 373 nm pour tous les rapports de stoechiométrie. Les spectres d'émission sont présentés sur la figure IV.4. La correction des effets de filtre interne utilise une interpolation sur les absorbances mesurées en titration UV-visible.

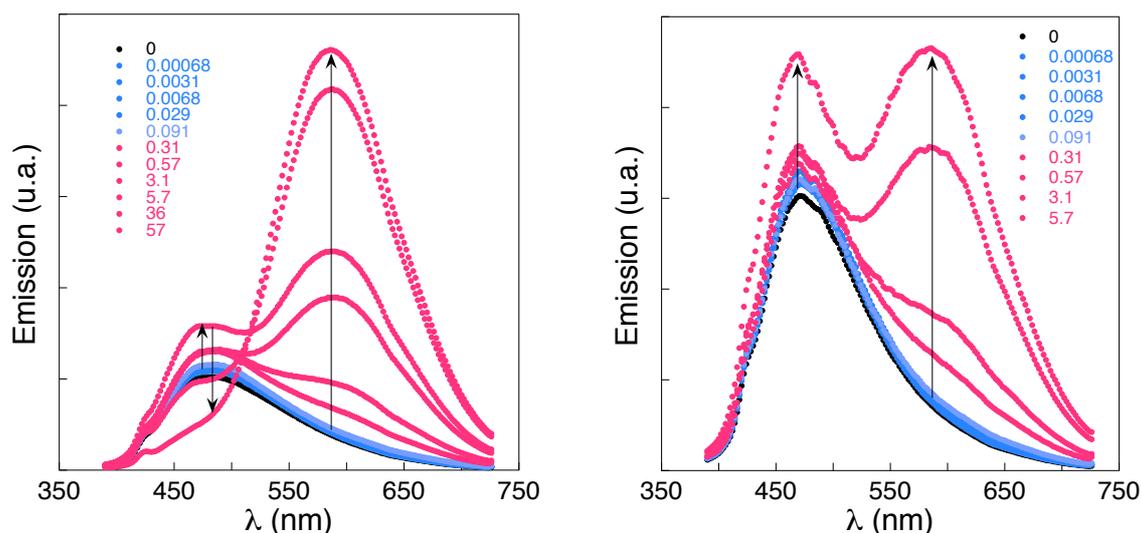


Figure IV.4 : Spectres d'émission pour le complexe P3TAA + DoTAB pour différentes valeurs du rapport de stoechiométrie R avant (gauche) et après (droite) correction des effets de filtre interne. Les échelles verticales sont identiques. Les deux spectres $R = 36$ et $R = 57$ ne figurent pas à droite.

Le premier résultat inattendu est la quasi-absence d'effet du rapport de stoechiométrie sur les spectres de fluorescence pour toutes les valeurs de R inférieures ou égales à R_{min} (spectres en noir ou bleu dans la figure IV.4). Dans ce régime, en absorption UV-visible, nous avons observé une rupture de pente et une décroissance de 25 nm pour λ_{max} . Alors que les spectres d'absorption montrent leur plus forte variation, les spectres de fluorescence sont invariants à la précision des mesures près : le maximum d'émission reste calé à la valeur de 482 nm (466 nm pour les spectres corrigés sur la figure de droite) et l'intensité montre plutôt une fluctuation qu'une augmentation. Cette absence d'effet n'est pas habituelle dans la plupart des systèmes polyélectrolytes conjugués/tensioactifs.

Pour $R > R_{min}$, deux effets notables apparaissent sur les spectres non-corrigés : le pic à 482 nm augmente légèrement en intensité avant de décroître jusqu'à une complète disparition pour $R \approx 6$ et un nouveau pic à environ 590 nm apparaît progressivement. Pour $R = 57$, l'intensité de ce pic est beaucoup plus intense (environ 4,5 fois) que le pic de fluorescence observé initialement pour le polymère pur (spectres en rouge dans la figure IV.4).

Sur les spectres corrigés des effets de filtre interne (fig. IV.4, droite), les intensités respectives des maxima sont modifiées ; le premier pic est déplacé vers une valeur

plus proche du maximum d'absorption. Nous n'avons pas pu corriger les spectres mesurés à $R = 36$ et $R = 57$ car nous ne disposons pas des courbes d'absorption correspondantes. La figure IV.5 (gauche) montre la forme du second pic, obtenue en soustrayant aux spectres corrigés ($R \geq 0,31$, en rouge) un spectre moyen ($R < 0,31$, en bleu) et en normant le résultat à la valeur au pic. Ce traitement fait ressortir le fait que la seconde contribution est proportionnelle à un spectre de forme constante, dont le maximum se situe vers 600 nm.

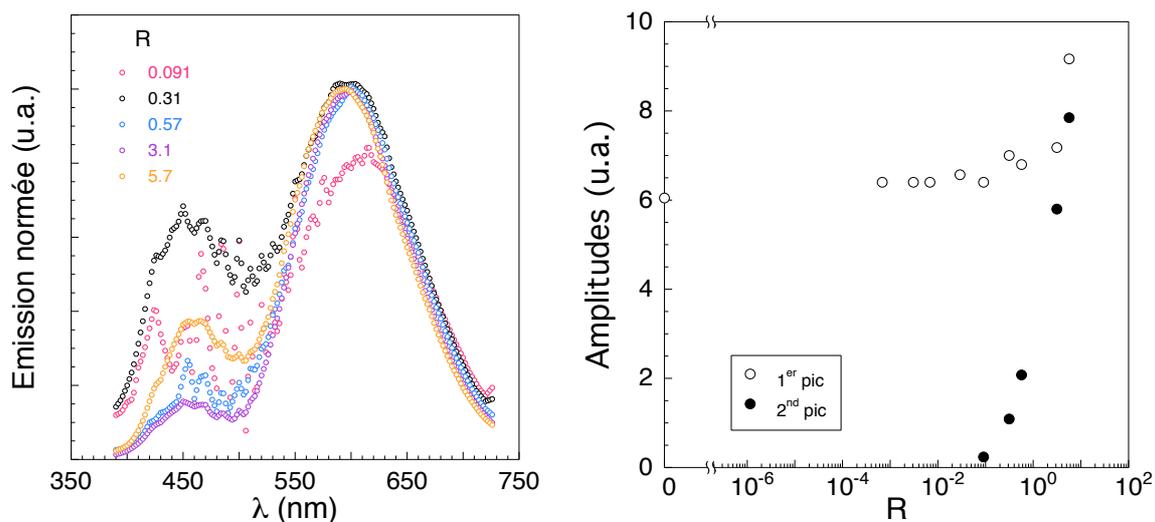


Figure IV.5 : Contribution du second pic normée à l'intensité maximale (gauche); évolution des amplitudes des pics avec le rapport de stoechiométrie R (droite).

La figure IV.5 (droite) montre l'évolution des intensités observées à 466 nm et 600 nm sur les spectres corrigés des effets de filtre interne. L'intensité du second pic est calculée après soustraction du spectre moyen des échantillons peu complexés. L'intensité du premier pic est peu polluée par le second pic, excepté peut-être pour la valeur $R = 5,7$.

IV.3 ANALYSE DES COMPLEXES PAR DIFFUSION DE LA LUMIÈRE

IV.3.1 Description générale

Contrairement aux mesures de spectroscopie optique, la diffusion quasi-élastique de la lumière est une technique qui permet de sonder la structure du soluté. Nous espérons à travers ces mesures, vérifier si la complexation avec les tensioactifs s'accompagne de modification conformationnelle à travers l'évolution du rayon

hydrodynamique (R_H) de la chaîne La figure IV.6 montre l'évolution des fonctions de corrélation moyennes et des distributions de temps de relaxation associées pour différents rapports de stoechiométrie. Les données sont toujours traitées par CONTIN dans les conditions décrites dans les chapitres II et III.

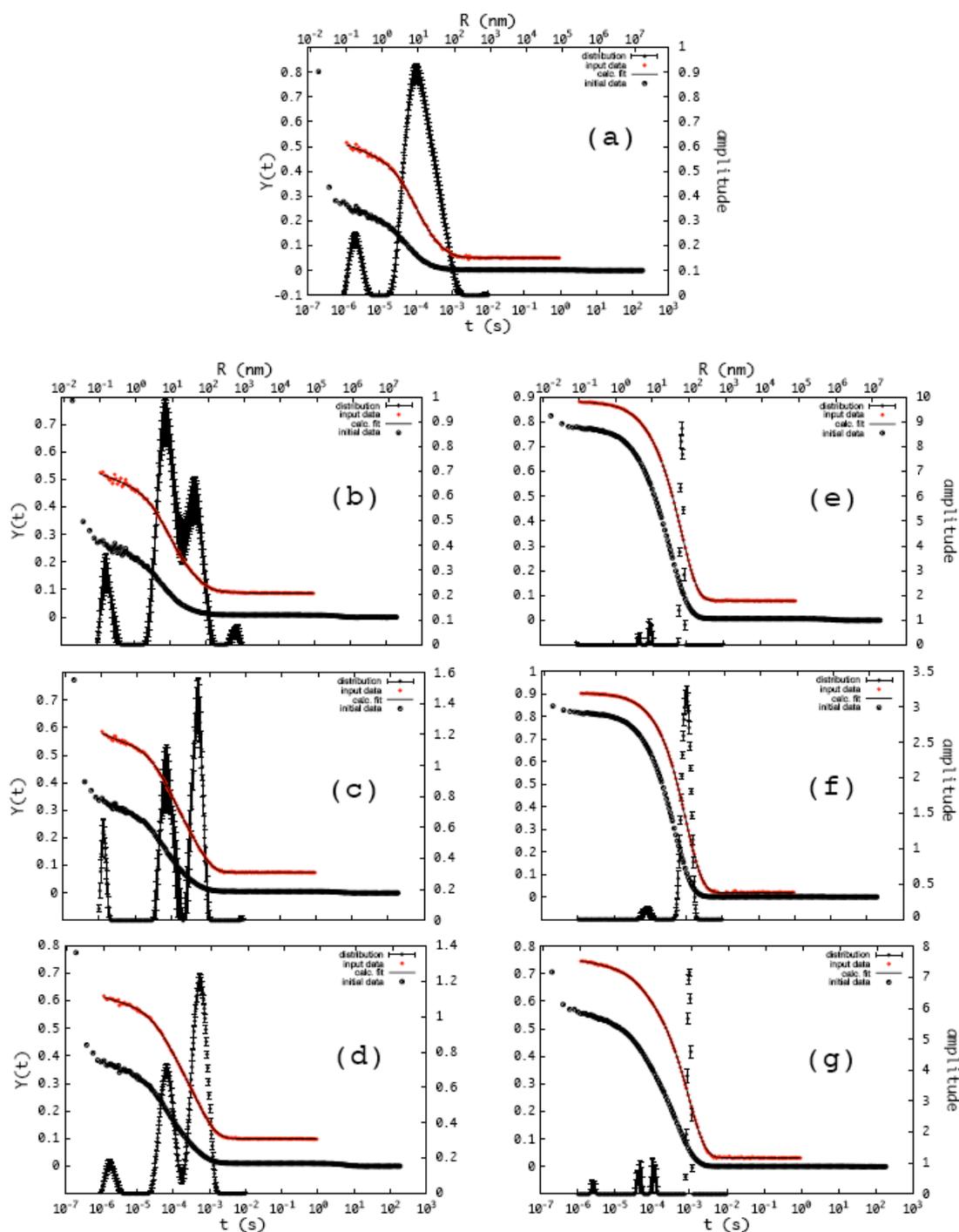


Figure IV.6 : Evolution des fonctions de corrélation moyennes et des distributions de temps de relaxation associées pour différents rapports de stoechiométrie R : a) 0 ; b) $5,7 \times 10^{-4}$; c) $5,7 \times 10^{-3}$; d) $5,7 \times 10^{-2}$; e) 0,57 ; f) 5,7 ; g) 57.

Cette figure met en évidence une variation de la distribution des temps de relaxation à mesure que le rapport de stoechiométrie augmente (a-g). Comme nous le verrons par la suite, l'intensité diffusée par les solutions augmente avec R ce qui a deux conséquences : i) le rapport signal/bruit s'améliore et nous observons une meilleure définition de la fonction de corrélation, $g^{(2)}(0)$ étant désormais assez proche de 1,8 ; ii) Il y a une diminution du petit pic parasite dans la fonction de distribution aux temps courts, de l'ordre de la microseconde car, comme nous l'avons vu dans le chapitre III, ce pic est lié au signal donné par le tampon.

Nous avons terminé le chapitre III en analysant la distribution des temps de relaxation du polymère pur comme la superposition de deux distributions log-normales sans justification convaincante. Cette justification apparaît désormais de façon évidente. La distribution des temps de relaxation observée dans les figures IV.5a-d montre en effet l'existence de deux contributions qui se séparent et dont les amplitudes relatives changent à mesure que R augmente. Le pic correspondant aux objets les plus gros domine progressivement le signal mesuré, tandis que l'intensité totale augmente.

Pour les valeurs de R plus élevées, $R > R_{min}$ (e-g), la description change brutalement. L'amplitude de la fonction de corrélation augmente à nouveau ($g^{(2)}(0) \approx 1,75$) tandis que le pic du solvant disparaît dans la distribution des temps de relaxation. Le pic dans la zone de la centaine de microsecondes n'apparaît plus que sous forme de traces. Le pic des temps les plus longs s'est maintenant déplacé dans la gamme des millisecondes et est devenu extrêmement fin.

IV.3.2 Comportement de l'intensité diffusée

Dans la figure IV.7, nous avons porté l'évolution de l'intensité totale diffusée par les échantillons en fonction du rapport de stoechiométrie. Nous avons également estimé l'amplitude du signal de diffusion associé à chacun des deux modes de relaxation en écrivant :

$$I_i = A_i(I_t - I_s) \quad \text{IV.2}$$

où I_t est l'intensité diffusée totale, I_s l'intensité diffusée par le solvant, I_i l'intensité diffusée associée au mode i d'amplitude relative A_i ($A_1 + A_2 = 1$).

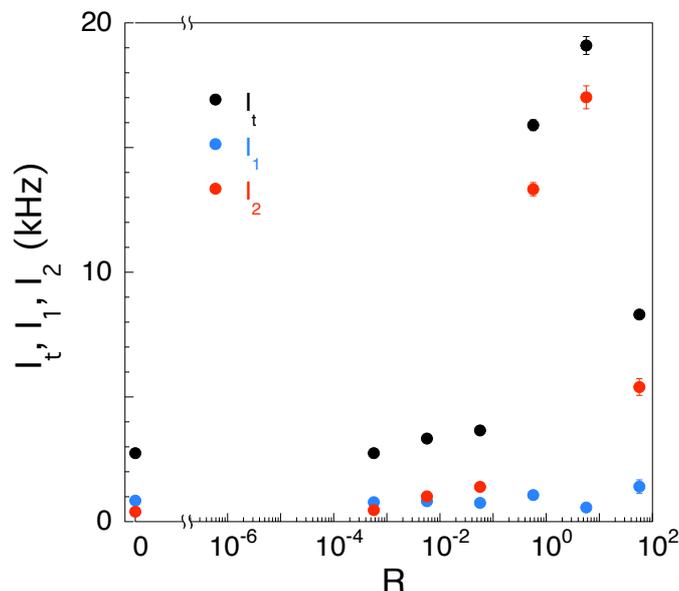


Figure IV.7 : Evolution des intensités diffusées en fonction du rapport de stoechiométrie R . I_t est l'intensité diffusée totale, I_1 et I_2 sont les intensités diffusées par les populations correspondant aux deux modes de relaxation.

Cette figure permet de confirmer que l'augmentation de l'intensité diffusée avec R est entièrement due à celle de l'intensité associée au mode de relaxation le plus lent, l'intensité associée au mode le plus rapide étant constante à la précision des mesures près. Elle confirme également l'existence de deux régimes : pour $R \leq R_{min}$, on a $I_1 \approx I_2$ et l'augmentation de l'intensité survient pour les valeurs $R > R_{min}$, régime où $I_2 \gg I_1$. Pour le dernier point de mesure, ($R=57$), I_2 semble revenir aux valeurs mesurées pour $R < R_{min}$. Nous n'avons pas poursuivi dans ce régime car on s'approchait des valeurs de la concentration micellaire critique du tensioactif pur.

IV.3.3 Comportement des longueurs associées aux temps caractéristiques

La figure IV.8 montre l'évolution des longueurs associées aux deux temps caractéristiques des distributions. Pour calculer ces longueurs, nous appliquons simplement la relation de Stokes-Einstein (cf. chapitre II) à la position du maximum des deux distributions log-normales utilisées pour décrire la distribution de temps

déterminée par CONTIN. Ces longueurs peuvent donc être vues comme les rayons hydrodynamiques apparents des espèces diffusantes associées à chacun des modes de relaxation. L'utilisation de calculs plus sophistiqués n'a pas de sens ici puisque nous avons vu qu'une partie de la largeur des pics est due au faible rapport signal/bruit et n'a pas de signification en termes de distribution de tailles des espèces diffusantes.

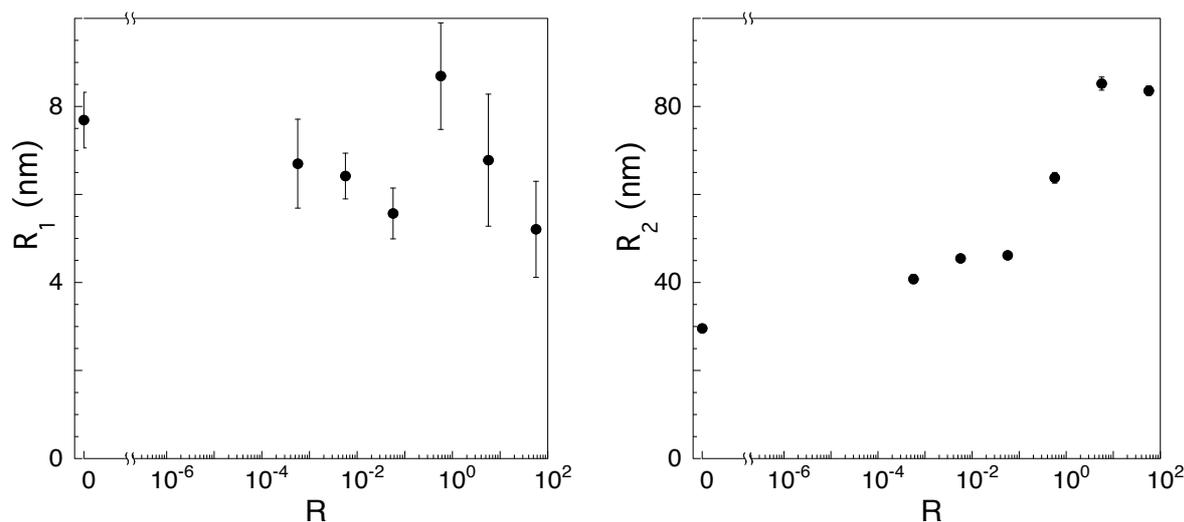


Figure IV.8 : Évolutions des rayons hydrodynamiques R_1 et R_2 en fonction du rapport de stoechiométrie R .

Les échantillons caractérisés par DQEL couvrent la même gamme de R que la courbe $\lambda_{max}(R)$. Dans la zone $R < R_{min}$, nous observons une tendance de R_1 à diminuer tandis que R_2 augmente assez sensiblement avec R . La variation de R_1 est d'environ 1,5 nm, légèrement au-dessus des erreurs statistiques associées à l'analyse des spectres. Sans notre procédure d'analyse statistique (cf. chapitre III) nous n'aurions pu avoir aucune confiance dans cette variation.

Dans le régime $R > R_{min}$, le rayon R_2 , tout comme I_2 (et I_t) augmentent encore plus nettement. Les déterminations de R_1 sont alors extrêmement imprécises car l'intensité associée à cette espèce diffusante ne représente qu'une très faible fraction de l'intensité. La présence de deux petits pics dans les distributions des figures IV.6 e et g par opposition à celle de IV.6 f, qui présente un seul pic large aux temps courts, a-t-elle un sens physique ? Il est en tout cas clair que cela pose un problème de choix pour calculer R_1 . Dans la figure IV.8, nous avons choisi le plus important

des petits pics des distributions (e) et (g) dans la figure IV.6 pour calculer R_1 et nous avons négligé le troisième pic restant.

Pour les deux plus grandes valeurs de R , le rayon R_2 semble avoir atteint un palier mais il est inutile de discuter ce point avant d'avoir envisagé l'effet de la filtration sur nos résultats.

IV.3.4 Conséquences de la filtration des solutions avant la diffusion de lumière

Les mesures de diffusion de lumière ne peuvent s'effectuer sans une filtration préalable des solutions, cette technique étant très sensible aux poussières en suspension. Ceci est d'autant plus vrai que nous travaillons à très faible concentration. Nous devons donc vérifier la quantité de matière qui pourrait rester sur le filtre si nous voulons comparer les mesures de spectroscopie optique, réalisées sans filtration, avec les expériences de diffusion de lumière.

Nous avons étudié l'effet de la filtration sur les mêmes échantillons de complexes analysés par DDL. L'absorption des solutions préparées pour la diffusion de lumière est mesurée avant et après la filtration. Cette dernière a été réalisée avec un filtre hydrophile PTFE de 0,45 μm . Cette étude nous donne des informations sur l'existence d'agrégats de taille plus importante dans les solutions de complexes. Nous pouvons aussi faire une estimation sur le pourcentage de soluté qui passe à travers le filtre en mesurant l'aire des spectres avant et après filtration. Au vu des résultats obtenus pour l'intensité diffusée et le rayon R_2 nous avons choisi de montrer les spectres correspondant au P3TAA pur et aux complexes pour $0,57 \leq R \leq 57$ dans les figures IV.9 et IV.10.

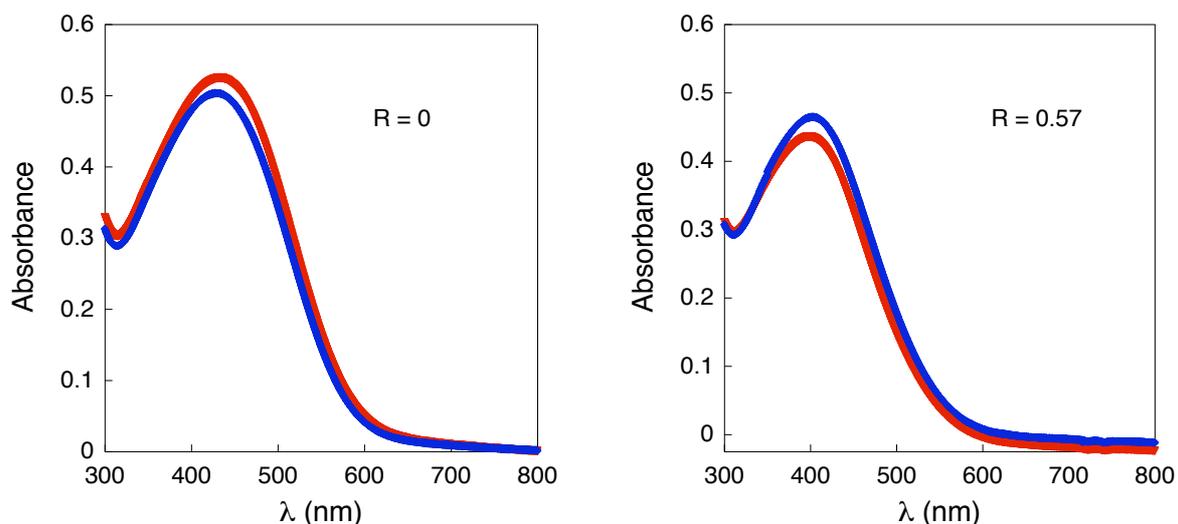


Figure IV.9 : Spectres d'absorption avant (rouge) et après (bleu) la filtration : à gauche le P3TAA pur ; à droite le complexe avec $R = 0,57$.

Les spectres du P3TAA pur (gauche) ne montrent pas de différence de forme, le maximum se trouve autour de 430 nm pour les deux spectres et l'intensité est pratiquement la même, avec une différence négligeable. Le taux de passage est de $94 \pm 5 \%$. La diffusion de lumière a montré que la solution du complexe $R = 0,57$ avait des agrégats. Néanmoins, les spectres avant et après la filtration ont la même forme avec un maximum à 402 nm environ (droite). Son intensité ne présente pas de changement et la différence entre les deux est négligeable. Le taux de passage est de $104 \pm 5 \%$. Cette valeur supérieure à 100 % donne une idée de l'erreur expérimentale associée à la mesure des aires sous les courbes.

Au final, nous pouvons dire que pour $0 < R < 0,57$, la solution de P3TAA pur ne présente pas d'agrégats importants. Les agrégats présents dans la solution du complexe n'ont pas une taille suffisante pour être retenus par le filtre, celle-ci étant inférieure à la taille des pores du filtre ($0,45 \mu\text{m}$).

Les spectres pour les complexes pour $R = 5,7$ et $R = 57$ sont présentés dans la figure IV.10.

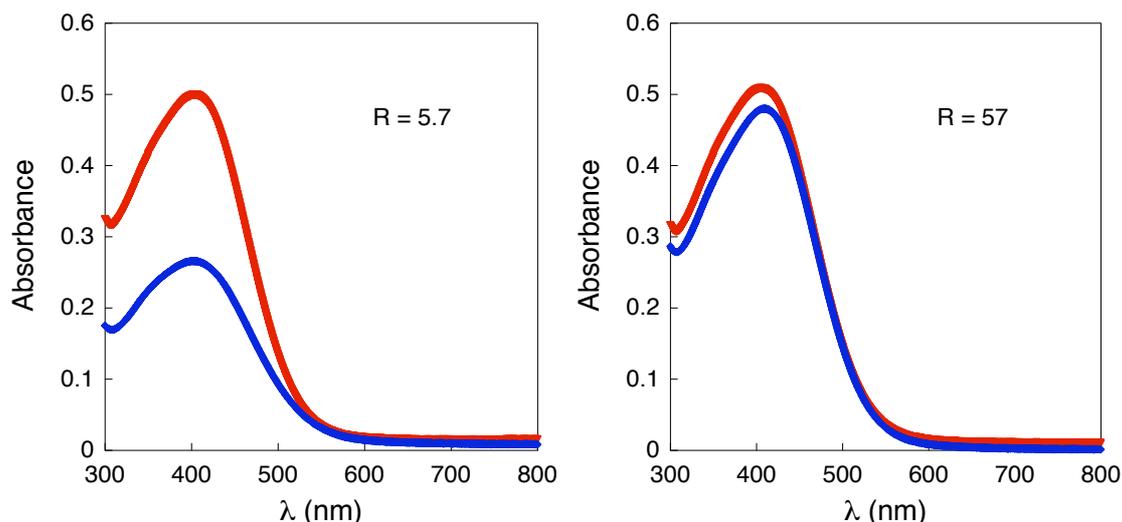


Figure IV.10 : Spectres d'absorption avant (rouge) et après (bleu) la filtration : à gauche le complexe avec $R = 5,7$; à droite le complexe avec $R = 57$.

Les résultats observés sur ces deux solutions sont très importants. L'analyse sur la solution du complexe pour $R = 5,7$, montre une diminution importante d'absorbance liée à la rétention d'une partie du soluté dans le filtre. Le taux de passage est de $57 \pm 3 \%$. La forme du spectre a changé, le maximum devient moins marqué que celui du spectre avant la filtration. Néanmoins, la position du maximum reste à 404 nm environ pour les deux spectres. Il existe donc, dans cette solution avant filtrage, des agrégats de très grande dimension ($> 0,45 \mu\text{m}$). Ce problème de filtration affecte directement le signal obtenu en diffusion quasi-élastique de la lumière. Par conséquent, les valeurs de l'intensité diffusée et de R_2 ne reflètent pas celles de l'échantillon non-filtré.

Les spectres du complexe pour $R = 57$ ne présentent pas de grandes différences avant et après filtration, la forme de spectre est très similaire et l'absorbance varie peu. Le taux de passage est de $97 \pm 4 \%$, la position du maximum se déplaçant très légèrement de 407 nm avant filtration à 409 nm après filtration. La transition de comportement entre la solution avec $R = 5,7$, qui présente des agrégats de taille importante, et la solution avec $R = 57$ montre une tendance à la disparition des agrégats non-filtrables. Cela indique que l'ajout de tensioactif en quantité plus importante conduit à un processus de redissolution des agrégats de très grande dimension.

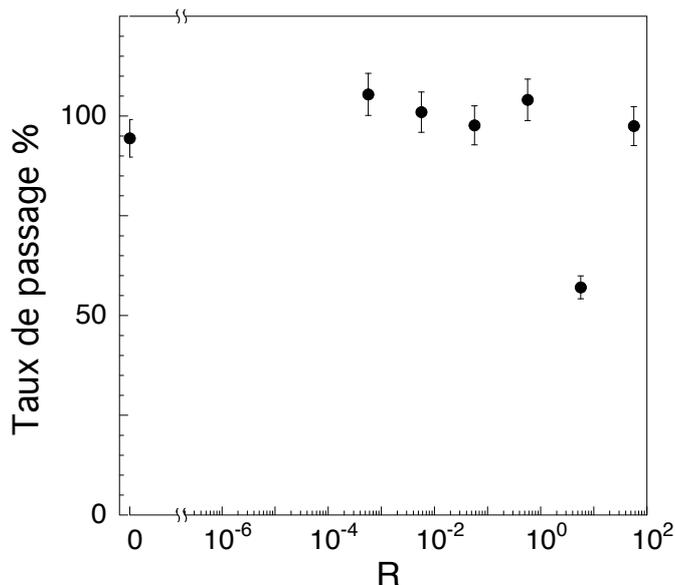


Figure IV.11 : Taux de passage des espèces en solution à travers un filtre de 0,45 μm en fonction du rapport de stoechiométrie R .

La figure IV.11 résume les effets de filtration en présentant le taux de passage de tous les échantillons mesurés par diffusion de lumière. On peut en conclure que les distributions de temps obtenues grâce à nos mesures donnent une représentation fiable des espèces en solution, telles que nous les avons mesurées par spectroscopie optique (sans filtration), à l'exception de la région $R \approx 5$ où la population d'agrégats est nettement sous-estimée.

IV.3.5 Diffusion statique de la lumière

L'étude par DDL statique s'adresse plus particulièrement aux gros agrégats dans la solution. Elle nous donne une estimation de leur rayon de giration R_g . Cette analyse est faite en mesurant l'intensité diffusée par le même échantillon à différents angles de diffusion compris entre 30° et 145° , avec les conditions d'analyse décrites dans le chapitre II. A partir du rayon de giration R_g , nous pouvons estimer la compacité du complexe, en utilisant la valeur du rapport R_g/R_2 où R_2 est le rayon hydrodynamique obtenu par DQEL (fig. IV.8 droite). Le rayon de giration R_g est obtenu à partir de la dépendance angulaire de l'intensité comme nous l'avons détaillé dans le chapitre II :

$$I^{-1}(q^2) = I_0^{-1} \left(1 + q^2 \frac{R_g^2}{3} \right) \quad \text{IV.3}$$

Nous avons caractérisé deux complexes à des concentrations en DoTAB de 0,01 mM ($R = 0,057$) et 1 mM ($R = 5,7$). La première concentration correspond au dernier point où le signal des petits objets est encore comparable à celui des plus grands (fig. IV.7). La deuxième concentration correspond au point où l'intensité du signal diffusé est maximale (fig. IV.7) et qui présentent également le plus grand rayon hydrodynamique R_2 . Dans le tableau IV.2, nous présentons les valeurs de R_g , R_2 et R_g / R_2 pour les deux rapports de stoechiométrie.

$C_{\text{DoTAB}} \text{ (mM)}$	R	$R_g \text{ (nm)}$	$R_2 \text{ (nm)}$	R_g / R_2
0,01	0,057	80 ± 5	$46,2 \pm 2,9$	$1,7 \pm 0,22$
1	5,7	110 ± 20	$85,2 \pm 1,2$	$1,29 \pm 0,25$

Tableau IV.2 : Valeurs de R_2 , R_g et de leur rapport R_g / R_2 obtenu par DDL statique.

Le rayon de giration des grands objets augmente avec le rapport de stoechiométrie tout comme leur rayon hydrodynamique. Le rapport R_g / R_2 donne pour les deux solutions une valeur supérieure à 1 que nous discutons plus loin.

IV.3.6 Estimation des populations respectives dans les échantillons

Nous avons maintenant les éléments nécessaires pour estimer les populations respectives de petits et de grands objets dans les solutions. Cette estimation est importante pour discuter le lien entre les spectres optiques et les informations données par la diffusion de lumière. Les contributions respectives des petits et des grands objets ne sont pas identiques dans les spectroscopies d'absorption et d'émission (où le signal est proportionnel au nombre de chromophores), et en diffusion de lumière où les contributions respectives sont pondérées différemment.

En solution très diluée, on peut faire l'approximation que l'intensité lumineuse diffusée est la somme des intensités contribuées par chaque objet diffusant. De manière générale, cette contribution I_i peut s'écrire comme un développement limité :

$$I_i \propto K_i M_i C_i \left(1 - \frac{q^2 R_{g,i}^2}{3} + \dots\right) \quad \text{IV.4}$$

D'autre part, pour une architecture et une conformation données des objets, il existe une relation entre la masse et une dimension caractéristique qui peut s'écrire :

$$R_i \propto M_i^{\nu_i} \quad \text{IV.5}$$

Notre objectif est d'obtenir une estimation du rapport β de la concentration C_1 de diffuseurs appartenant à des petits objets à la concentration C_2 de diffuseurs inclus dans des grands objets. En utilisant (IV.4) et (IV.5), nous obtenons :

$$\beta \equiv \frac{C_1}{C_2} \approx \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^{1/\nu} \frac{1}{1 + q^2 R_{g,2}^2 / 3} \quad \text{IV.6}$$

en faisant les approximations $K_1 \approx K_2$ et $\nu_1 \approx \nu_2 = \nu$. Nous avons aussi négligé la dépendance angulaire de l'intensité des petits objets puisque dans leur cas $qR_{q,1} \ll 1$. Enfin, en tenant compte du rapport entre le rayon de giration et le rayon hydrodynamique des grands objets (tableau IV.2) et en prenant comme valeur numérique $\nu = 1/2$, nous parvenons à l'estimation :

$$\beta \approx \frac{I_1}{I_2} \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \frac{1}{1 + q^2 R_2^2} \quad \text{IV.7}$$

qui ne contient plus que des quantités mesurées par la diffusion quasi-élastique de lumière. A partir de β on peut calculer la fraction molaire $\beta / (1 + \beta)$ de matière incluse dans les petits objets qui est la quantité qui nous intéresse et que nous avons portée sur la figure IV.12.

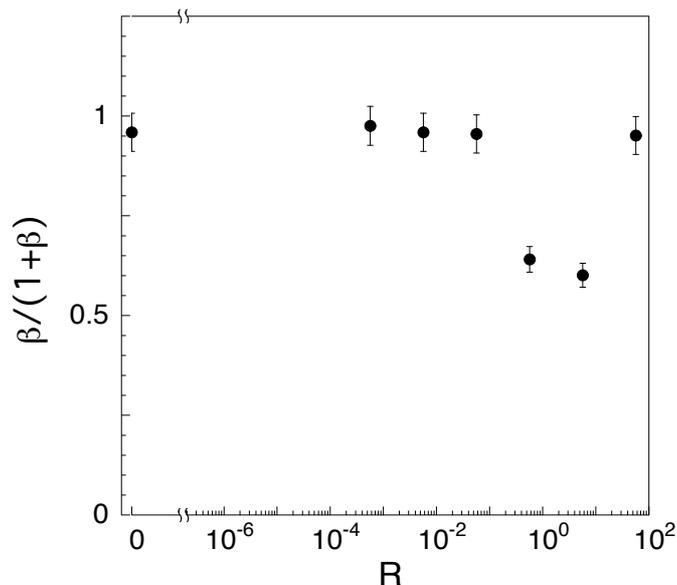


Figure IV.12 : Fraction molaire de matière incluse dans les petits objets en fonction du rapport de stoechiométrie R , estimée à partir des résultats de diffusion quasi-élastique de lumière et de l'équation (IV.7).

Cette estimation permet de conclure que pour toutes les valeurs de R inférieures à R_{min} , ce sont essentiellement les petits objets qui contribuent à l'absorption et l'émission de lumière, à moins de supposer une différence très importante dans les propriétés optiques des chromophores situés dans les petits et les grands objets. Cela semble encore être le cas également pour $R \approx 57$. Par contre, pour $R = 0,57$ et $R = 5,7$, les grands objets sont beaucoup plus présents puisque leur fraction molaire devient voisine de $\frac{1}{2}$. Cette fraction est encore plus grande pour $R = 5,7$ puisque le taux de passage dans le filtre de cet échantillon est environ 57 %. Au total deux tiers de la matière de cet échantillon sont donc intégrés dans les gros objets diffusants.

IV.4 CRYOMICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION

Pour obtenir une information supplémentaire sur les objets présents en solution, nous avons fait effectuer quelques essais de microscopie électronique en transmission (MET) sur des échantillons congelés. La figure IV.13 montre quelques exemples typiques des clichés obtenus (réalisation M. Schmutz). Les échantillons ne sont pas filtrés.

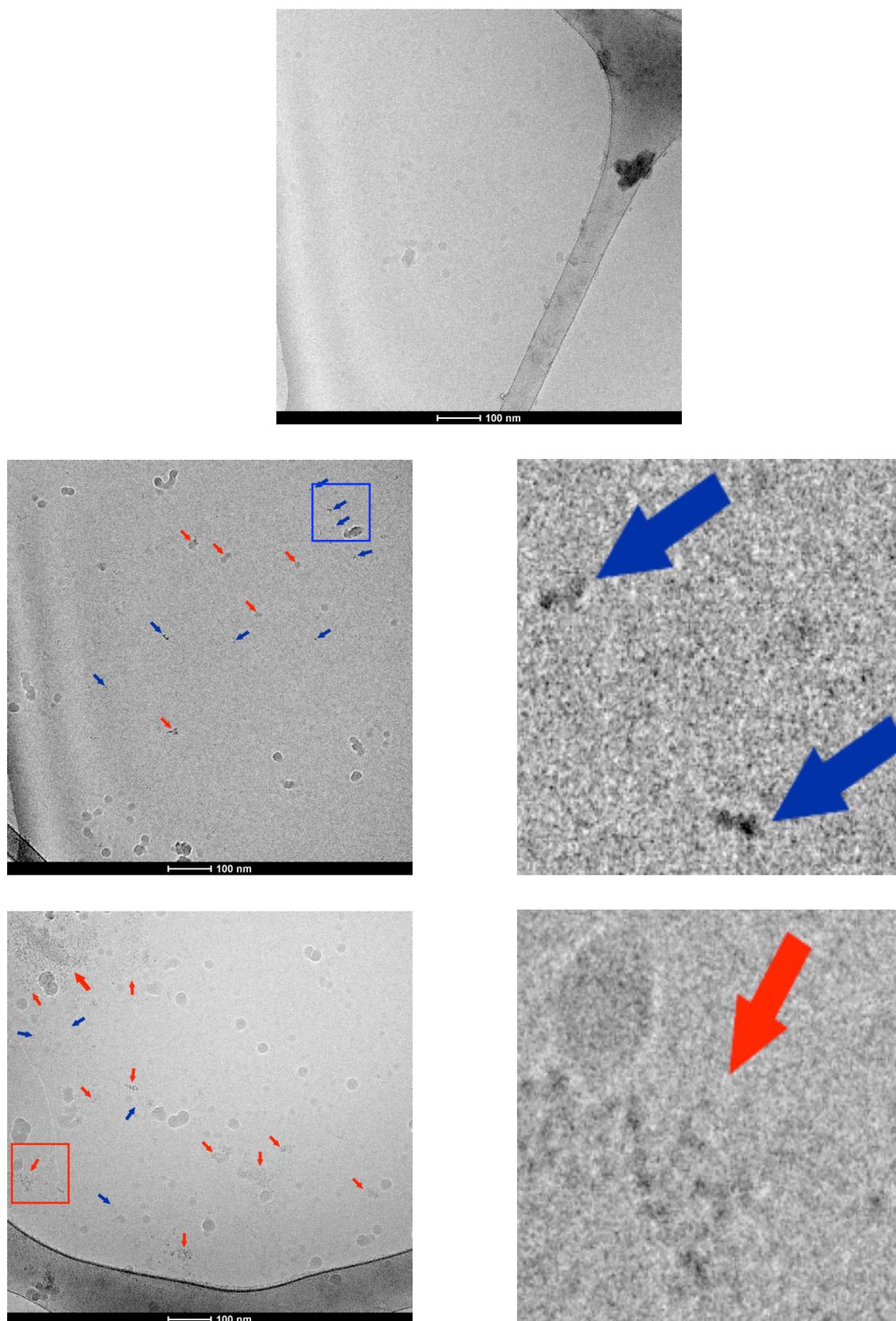


Figure IV.13 : Clichés de microscopie électronique en transmission réalisés sur des solutions congelées (cryo-MET) : polymère pur (haut), $R = 0,057$ (milieu) et $R = 5,7$ (bas). Les images à droite sont des agrandissements des zones encadrées en bleu et rouge.

Les flèches bleues indiquent des petits objets compacts à la limite de la résolution expérimentale (≈ 5 nm) et les flèches rouges indiquent des amas de tels objets, beaucoup plus gros (40-100 nm). Les clichés correspondants au polymère ne montrent pas ces caractéristiques. Les petits objets sont plus nombreux pour les faibles valeurs de R , les amas sont très présents pour $R = 0,57$ et $R = 5,7$.

IV.5 DISCUSSION

Nous avons maintenant les éléments pour proposer une interprétation des résultats.

La diffusion quasi-élastique de la lumière a montré dans le chapitre III que les fluctuations de l'intensité diffusée par les solutions de polymère pur pouvaient être analysées en termes de deux populations mal séparées. Ce résultat pouvait paraître incertain mais il est confirmé par les résultats de ce chapitre. A mesure que le rapport de stoechiométrie augmente, les deux populations deviennent mieux séparées et l'existence d'une population de petite taille $\approx 6-8$ nm devient claire. Cette taille est compatible avec celle attendue pour des chaînes à squelette polythiophène de 125 monomères.

• $R < R_{min}$

Dans la région $R \leq R_{min}$, ces chaînes isolées, malgré leur petite taille, contribuent à une fraction importante de l'intensité diffusée comme le montre la figure IV.7. L'estimation de la fraction molaire $\beta/(1+\beta)$ présentée dans la figure IV.12 nous confirme l'abondance des petits objets dans la solution pour $R \leq R_{min}$. En combinant les informations apportées par la diffusion quasi-élastique de lumière, nous pouvons ainsi montrer que les chaînes isolées sont beaucoup plus nombreuses que celles contenues dans les agrégats dans ce régime. L'existence d'une population majoritaire de chaînes isolées dans nos échantillons est conforme à nos attentes puisque Vallat et al avaient montré que des solutions plus concentrées de cet échantillon montraient un comportement analogue à celui de solutions de polyélectrolytes saturés. Ils notaient toutefois la présence, plus ou moins importante

suyant le mode de synthèse, d'agrégats responsables d'une remontée de l'intensité diffusée aux petits angles dans les expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons. Ces agrégats sont vraisemblablement responsables du second pic centré à ≈ 30 nm dans la solution de polymère pur.

Les clichés de MET confirment la présence de nombreux petits objets dans ce domaine de valeurs de R sans pouvoir résoudre leur structure (figure IV.13) et les gros agrégats ne sont présents que de manière occasionnelle.

Comme le montrent les estimations du rapport molaire $\beta/(1+\beta)$, les chaînes isolées dominent le comportement de la spectroscopie pour $R < R_{min}$ et nous pouvons corréler la décroissance de leur rayon hydrodynamique R_h avec la décroissance de λ_{max} (figs IV.2 et IV.8). L'effondrement progressif des chaînes dans les mélanges polyélectrolytes saturés / tensioactifs de charge opposée est un phénomène bien établi expérimentalement : l'échange entre les contreions condensés sur les chaînes de polyélectrolytes et les tensioactifs est favorisé par un gain d'entropie pour le mélange mais ces derniers apportent un caractère hydrophobe supplémentaire au polymère, ce qui favorise un effondrement du squelette. Le phénomène peut être amplifié si le squelette possède lui-même un caractère hydrophobe.

Dans le cas de chaînes relativement courtes comme ici, l'amplitude absolue de cet effondrement reste d'autant plus faible que les tensioactifs apportent une contribution positive au changement de volume des chaînes complexées. Néanmoins le caractère conjugué de notre échantillon permet de mettre en évidence un effet très visible sur le spectre d'absorption et donc une perturbation importante de la conformation moyenne des chaînes. La complexation par le tensioactif semble induire des contraintes fortes sur la conformation du squelette ce qui se traduit par des défauts de conjugaison, responsables d'un décalage important vers le bleu des spectres d'absorption (≈ 30 nm), alors que la décroissance du rayon hydrodynamique se limite à $\approx 1,5$ nm et n'est détectable qu'au prix d'une analyse adaptée. C'est la raison pour laquelle le lien direct entre les deux quantités n'avait pas pu être prouvé jusqu'à présent.

Nous pouvons également commenter la décroissance de λ_{max} dans le régime $R \leq 10^{-3}$. Cette pente faible semble réelle mais elle est entachée de fluctuations importantes d'un échantillon à l'autre. Nous reparlerons de cet aspect dans le

chapitre V mais nous pouvons déjà mentionner que la valeur de départ de λ_{max} à $R = 0$ peut varier de 1 ou 2 nm de même que la pente initiale peut changer d'un échantillon à l'autre. De très faibles rapports de stoechiométrie semblent néanmoins détectables par une variation de λ_{max} , ce qui suggère que l'échange d'un contreion par un tensioactif serait immédiatement suivi d'une adsorption forte de la chaîne alkyle sur le squelette déjà hydrophobe du polymère conjugué. Un tel effet a été obtenu dans des simulations de dynamique moléculaire montrant des configurations très enchevêtrées entre un tensioactif gémini et un oligomère à base de phénylène fluorène (PBS-PFP, fig. D.3) [5]. Dans un tel cas on peut penser que des défauts de conjugaison peuvent être induits dès l'échange des premiers contreions.

Le contraste avec le comportement de la fluorescence est d'autant plus grand dans le régime $R < R_{min}$ où, contrairement à la plupart des travaux antérieurs, nous n'avons pas observé de variation nette dans l'intensité de l'émission mais plutôt une fluctuation (fig. IV.4). Nous n'avons pas trouvé de résultats expérimentaux dans le même régime pour des polymères à base de poly(thiophène). Nous avons donc uniquement des éléments de comparaison avec d'autres types de squelettes conjugués comme le poly(phénylène vinylène) (PPV) et le poly(fluorène phénylène) (PFP).

Dans le cas du PPV les résultats semblent liés à la nature et à la disposition des substituants chargés. Pour le MPS-PPV (fig. D.2 gauche), une augmentation de la fluorescence d'un facteur 20 a été observée pour des valeurs de R comprises entre 0,01 et 0,3 [6-7]. Les auteurs expliquent cette augmentation par une rigidification du squelette induite par le chaînon alkyle en forte interaction avec le squelette. Dans le cas du monomère disubstitué (fig. D.2 centre), un effet similaire est observé, mais moins marqué et associé à un décalage vers le rouge du maximum d'absorption, pour des valeurs de R comprises entre 0,05 et 0,5. Les auteurs proposent une interprétation voisine, en soulignant que la complexation par les tensioactifs favorise la planéité des noyaux phényles grâce à la neutralisation des charges des groupements latéraux [8]. Enfin dans le cas du CO-MPS-PPV, dont le squelette est identique au MPS-PPV avec un monomère sur deux non-substitué (fig. D.2 droite), l'intensité de la fluorescence décroît de façon monotone jusqu'à un facteur 20 pour $R = 1,3$. L'interprétation de cet effet opposé à celui observé avec le MPS-PPV repose

sur la plus grande hydrophobie du CO-MPS-PPV qui aurait tendance à s'agréger dès que les tensioactifs viennent neutraliser les groupements chargés [9].

Dans le cas du PBS-PFP (fig. D.3 gauche), le comportement de la fluorescence dépend de la nature cationique, anionique ou neutre du tensioactif [10]. Dans le cas d'un tensioactif cationique de charge opposée au polyanion, la fluorescence décroît et un nouveau pic de fluorescence apparaît à plus grande longueur d'onde pour des valeurs de R élevées [10]. Dans le cas du polycation HTMA-PFP (fig. D.3 droite) auquel on ajoute un tensioactif anionique, la fluorescence est peu sensible à la concentration en tensioactif dans le régime $R < 1$, quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle [11].

Les différences de comportement entre les dérivés du PPV et ceux du PFP sont attribués au caractère rigide de ce dernier et à la faible longueur des chaînes étudiées qui sont plutôt des oligomères.

La diversité des comportements expérimentaux de la fluorescence montre l'importance d'un grand nombre de paramètres : natures du squelette et des groupes substitués, architecture des substitutions, signes respectifs des charges sur le polymère et sur le tensioactif, hydrophobie du tensioactif, longueur des chaînes polymères, ... et l'interprétation de ces comportements reste le plus souvent au stade des hypothèses.

Dans le cas du P3TAA nous avons déjà noté dans le chapitre III que le spectre d'émission des solutions de ce polymère était très peu sensible au pH (fig. III.8) en comparaison des effets du même paramètre sur les spectres d'absorption (figs. III.1 et III.2). Pourtant les calculs d'émission de fluorescence pour les polymères conjugués montrent que le recouvrement des orbitales 2p joue un grand rôle et il est difficile de comprendre comment les fortes contraintes conformationnelles, liées à la présence du tensioactif et révélées par le comportement de λ_{max} , ne changent pas le spectre d'émission. Il est possible que cette faible sensibilité de la fluorescence à la valeur de R soit liée à un transfert d'énergie entre fluorophores, comme nous l'avons déjà proposé pour expliquer le faible effet du pH sur la fluorescence. Malgré le décalage progressif de l'absorption vers les faibles longueurs d'onde et la réduction de la longueur de conjugaison moyenne quand R augmente, un transfert d'énergie persistant vers les fluorophores de plus grandes longueurs de conjugaison, encore

présents dans les chaînes, expliquerait que le spectre d'émission soit peu modifié par l'ajout de tensioactif dans cette gamme de valeurs de R . Si cet effet a fait l'objet d'études détaillées [12-14] dans le cas du MEH-PPV, un dérivé neutre du PPV (fig. D.4), nous n'avons trouvé aucun résultat sur des squelettes polythiophène. Un rapport longueur de contour/longueur de persistance suffisamment important semble être une condition nécessaire à la présence de cet effet puisqu'il est absent quand les chaînes de MEH-PPV sont courtes [15], en accord avec des prévisions théoriques [16,17].

• $R > R_{min}$

Dans le régime $R \geq R_{min}$ la DQEL montre que le deuxième pic caractéristique du mode de relaxation le plus lent (fig. IV.6) se sépare du pic des chaînes isolées et gagne en amplitude relative. Sa contribution au signal devient beaucoup plus importante que celle des chaînes isolées (fig. IV.7). La taille caractéristique correspondante augmente de manière continue avec R à partir de la valeur mesurée à $R \leq R_{min}$ (fig. IV.8 droite). On peut donc penser que l'on observe une croissance des agrégats initialement présents qui agissent comme des germes et collectent les chaînes décorées par les tensioactifs, peu chargées et très hydrophobes. L'estimation de la fraction molaire $\beta / (1 + \beta)$ présentée dans la figure IV.12 confirme la présence des agrégats pour $R = 0,57$ et $R = 5,7$. Néanmoins, pour $R = 57$ la contribution de ces agrégats à l'intensité totale ainsi que leur taille tendent à diminuer (figs. IV.7 et IV.8).

La valeur $R_g/R_2 > 1$ pour $R = 0,057$ et $R = 5,7$ (tableau IV.2) suggère que les agrégats sont relativement peu compacts et que la compacité augmente avec R . Toutefois il existe une barre d'erreur importante sur ces valeurs expérimentales. De plus, pour des valeurs aussi élevées du rayon hydrodynamique, ce résultat demanderait une vérification de la valeur de R_2 à d'autres angles de diffusion. Par ailleurs ces valeurs de R_g et R_2 restent des valeurs apparentes affectées par des effets de viriel. Il semble toutefois que la valeur de R_g/R_2 ne puisse devenir inférieure à 1 même après de telles corrections.

Ces informations obtenues à partir de diffusion de lumière sur des solutions filtrées sont confirmées par l'évolution avec R de la différence entre les spectres d'absorption mesurés avant et après filtration (figs IV.9 à IV.11).

Les clichés de MET dans ce régime de valeurs de R montrent beaucoup plus de gros objets qui ressemblent à des grappes d'agrégats sphériques (fig. IV.13), les petits agrégats sphériques isolés étant nettement moins nombreux, confirmant ainsi les résultats de la diffusion de lumière et de la filtration.

Un processus d'agrégation se produit donc lorsque l'on se rapproche de la stœchiométrie de charge, suivi d'une resolubilisation lorsque l'on passe en excès de tensioactifs ($R > 8$). Ce comportement d'agrégation/resolubilisation est assez couramment observé dans les systèmes mixtes polyélectrolytes/tensioactifs.

Dans le régime d'agrégation la courbe d'évolution de λ_{max} montre une légère remontée vers le rouge (fig. IV.2) pour $R \geq 0,35$ en même temps que les spectres d'émission commencent à montrer l'apparition d'un deuxième pic d'émission vers 600 nm (fig. IV.4), d'intensité croissante avec l'augmentation de R (fig. IV.5b). La remontée brutale dans la valeur de λ_{max} observée pour $R = 10$ met sans doute en évidence la présence d'une structure nouvelle dans laquelle polymères et tensioactifs s'arrangent de façon originale.

Nous n'avons pas trouvé beaucoup d'études portant sur les mélanges de tensioactifs avec les polyélectrolytes à squelette polythiophène. M. Laurenti et al. [18] ont travaillé sur le système PTE-BS/tensioactif (fig. D.1 droite), les tensioactifs étant analogues aux nôtres avec une longueur de chaînon alkyle variant entre 8 et 12. Le polymère, commercial, possède un squelette thiophène et le groupement ionique est un sulfonate. Les solutions diluées ($\approx 18 \mu\text{M}$) ont été étudiées en présence de tensioactif en concentration relativement importante entre 1/8 et 1 fois la valeur de leur cmc. Les valeurs de R correspondantes sont donc beaucoup plus élevées que les nôtres, supérieures à 83 dans le cas du DoTAB. Dans la gamme $83 < R < 650$, ils observent une augmentation du pic de fluorescence, centré vers 560 nm, par un facteur presque 8. La position du pic d'émission varie peu sur toute cette gamme, elle démarre à environ 553 nm pour le polymère pur, monte vers 560 nm pour $R \approx 83$ et redescend vers 556 nm pour $R \approx 330$ où elle se stabilise. Le pic d'absorption se décale progressivement vers le rouge d'une vingtaine de nanomètres. L'interprétation

proposée est celle d'une dissolution progressive des agrégats initiaux polymère/tensioactif. Dans cette interprétation, à mesure que la concentration en tensioactif approche de la cmc, les chaînes alkyles s'intercalent entre les polymères, réduisent les phénomènes d'auto-inhibition dus aux contacts entre polymères et augmentent l'émission de fluorescence.

Même en élargissant notre recherche à d'autres types de squelette, nous n'avons relevé que deux exemples de l'apparition d'un second pic de fluorescence dans les études de systèmes mixtes polyélectrolytes conjugués/tensioactifs. Les conditions d'observation de ce phénomène ne semblent donc pas souvent réunies.

Le premier exemple concerne le PBS-PFP (fig. D.3 gauche) en interaction avec le CTAB, le polymère étant très dilué ($8,6 \mu\text{M}$) et les rapports de stoechiométrie étant supérieurs à $R \approx 0,04$ [19]. Le pic principal d'émission, centré vers 424 nm , diminue de manière continue jusque vers $R \approx 0,5$ où une nouvelle bande d'émission centrée vers 525 nm commence à apparaître. L'étude s'arrête vers $R \approx 4,5$. Parallèlement le pic d'émission principal se décale légèrement vers le bleu jusque vers 418 nm . L'apparition d'une nouvelle émission vers 525 nm est attribuée à l'augmentation des interactions entre chaînes, suite à l'ajout du tensioactif, ce qui favoriserait des transferts d'énergie vers des sites d'émission de plus basse énergie (agrégats ou excimères). Dans ce contexte, le léger décalage vers le bleu du pic d'émission principal serait la signature d'un changement de polarité de l'environnement des chromophores. A part l'indication d'une décroissance de l'absorbance, aucune information sur l'évolution des spectres d'absorption n'est donnée. Les échantillons sont plutôt des oligomères (≈ 9 unités monomères) et leur faible solubilité est soulignée dans tous les articles de ce groupe.

Le second exemple couple un polymère cationique à base de PPV, le TEAO-PPV (fig. D.2 centre), avec le SDS, un tensioactif anionique [8]. Le polymère ($20 \mu\text{M}$) est mis en présence du tensioactif avec des valeurs de R comprises entre $0,05$ et 1000 . Le pic initial de fluorescence très étalé et centré vers 520 nm se décale progressivement vers 535 nm et s'intensifie (facteur 2) jusqu'à $R \approx 0,5$. A partir de cette valeur jusqu'à $R \approx 50$, l'émission initiale disparaît pour être remplacée par une émission moins intense centrée sur 585 nm qui augmente avec R . A partir de $R \approx 250$ l'émission initiale réapparaît progressivement et recommence à dominer le

spectre d'émission sans que le pic vers 585 nm ne disparaisse. Parallèlement λ_{max} augmente de 445 à 483 nm ($0,05 < R < 5$) puis décroît jusque vers 465 nm pour $R = 1000$. Ces observations sont interprétées en relation avec la cac et la cmc du système. Au-dessus de la cac, les premiers échanges contreions-tensioactifs favorisent la relaxation de la torsion du squelette imposée par les interactions électrostatiques, d'où une planarisation du squelette qui augmente la longueur de conjugaison, les interactions entre chaînes complexées et la formation d'excimères responsables de l'apparition d'une nouvelle émission de plus faible énergie. En approchant de la cmc du tensioactif, des micelles se forment sur lesquelles le polymère va s'enrouler, ce qui va augmenter les contraintes sur le squelette, diminuer λ_{max} et tendre à ramener le spectre d'émission vers ses caractéristiques initiales, le nombre d'excimères diminuant par suite de l'intercalation du tensioactif entre les chaînes polymères.

La plupart des autres études observent une forte augmentation de la fluorescence et invoquent la solubilisation d'agrégats de polymères par l'ajout de tensioactif pour l'expliquer. Elles sont en effet effectuées avec des concentrations en tensioactif proche de la cmc ou pour un rapport tensioactif/monomère supérieur à notre R_{min} , avec des squelettes conjugués très rigides et connus pour leur tendance à l'agrégation, comme le poly(phénylène éthylnène) (PPE) ou le poly(phénylène fluorène) (PFP). Cette solubilisation entraînerait la diminution de l'auto-inhibition de la fluorescence des chaînes dans les agrégats. Néanmoins il ne semble pas y avoir de solubilisation de chaînes individuelles puisque le spectre de fluorescence reste en général centré sur la même position, très décalée vers le rouge par rapport aux spectres d'émission de chaînes individualisées.

Pour les auteurs des deux études citées plus haut, l'apparition de ce pic supplémentaire dans la fluorescence semble donc être liée à l'augmentation des interactions entre chaînes conjuguées, suite au début de complexation avec le tensioactif et à l'augmentation d'hydrophobie qui s'y associe. Avant d'accepter cette interprétation, il semble donc nécessaire d'étudier plus en détail l'influence de l'hydrophobie des tensioactifs sur les comportements expérimentaux, ce qui est le sujet du chapitre V.

REFERENCES DU CHAPITRE IV

- [1] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Europhys. Lett.*, **2008**, 82, 28009.
- [2] P. Lorchat, Stage Master 2, Université Louis Pasteur, **2008**.
- [3] P. Vallat, thèse Université Louis Pasteur, Strasbourg, **2006**.
- [4] P. Vallat, J.-M. Catala, M. Rawiso, F. Schosseler, *Macromolecules*, **2007**, 40, 3779.
- [5] H. D. Burrows, M. J. Tapia, C. L. Silva, A. A. C. C. Pais, S. M. Fonseca, J. Seixas de Melo, Y. Wang, E. F. Marques, M. Knaapila, A. P. Monkman, V. M. Garamus, S. Pradhan, U. Scherf, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4401.
- [6] L. Chen, D. McBranch, R. Wang, D. Whitten, *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, 330, 27.
- [7] L. Chen, S. Xu, D. McBranch, D. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 9302.
- [8] J. S. Treger, V. Y. Ma, Y. Gao, C.-C. Wang, H.-L. Wang, M. S. Johal, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 760.
- [9] Z. Gu, Y.-J. Bao, Yang Zhang, M. Wang, Q.-D. Shen, *Macromolecules*, **2006**, 39, 3125.
- [10] H. D. Burrows, V. M. M. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. Seixas de Melo, A. J. M. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan, U. Scherf, S. I. Hintschich, C. Rothe and A. P. Monkman, *Colloids and Surf. A*, **2005**, 270-271, 61.
- [11] M. Monteserin, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, V. M. M. Lobo, R. Mallavia, M. J. Tapia, I. X. Garcia-Zubiri, R. E. Di Paolo, A. L. Maçanita, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 13560.
- [12] T.-Q. Nguyen, V. Doan, B. J. Schwartz, *J. Chem. Phys.*, **1999**, 110, 4068.
- [13] B. J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, 54, 141.
- [14] R. Traiphol, N. Charoenthai, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, T. Maturros, *Polymer*, **2007**, 48, 813.
- [15] S.-A. Chen, T.-H. Jen, H.-H. Lu, *J. Chin. Chem. Soc.*, **2010**, 57, 439.
- [16] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, J. Cornil, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 4971.
- [17] E. Hennebicq, G. Pourtois, G. D. Scholes, L. M. Herz, D. M. Russell, C. Silva, S. Setayesh, A. C. Grimdale, K. Müllen, J.-L. Brédas, D. Beljonne, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4744.
- [18] M. Laurenti, J. Rubio-Retama, F. Garcia-Blanco, E. Lopez-Cabarcos, *Langmuir*, **2008**, 24, 13321.
- [19] M. J. Tapia, H. D. Burrows, A. J. M. Valente, S. Pradhan, U. Scherf, V. M. M. Lobo, J. Pina and J. Seixas de Melo, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 19108.

CHAPITRE V : Effets de l'hydrophobie du tensioactif

V.1 Résultats antérieurs ($C_p= 0,68$ mM)	97
V.2 Étude comparative par spectroscopie d'absorption à plus faible concentration en polymère ($C_p= 0,176$ mM)	99
V.3 Étude des complexes par fluorescence ($C_p= 0,176$ mM)	102
V.3.1 Influence de la longueur du tensioactif à stœchiométrie fixée $R= 57$	105
V.4 Effet de la filtration sur la fluorescence	107
V.5 Microcalorimétrie de Titration Isotherme	109
V.5.1 Isotherme d'interaction	109
V.5.2 Comparaison avec les mesures d'absorption UV-visible	112
V.6 Discussion	115
V.6.1 Mesurons-nous la cac et une transition conformationnelle ?	115
V.6.2 Influence de la longueur des tensioactifs	122
V.6.3 Le second pic de fluorescence	124
Références du chapitre V	128

CHAPITRE V EFFETS DE L'HYDROPHOBIE DU TENSIOACTIF

Dans les chapitres précédents, nous avons montré que les chaînes du P3TAA étaient extrêmement sensibles à la présence de surfactants en solution. Cela se manifeste à la fois sur les spectres d'absorption et d'émission, mais aussi sur les fonctions de corrélation mesurées par DQEL. Dans ce chapitre, nous étudierons l'influence de l'hydrophobie du tensioactif, en variant le nombre de carbones dans la chaîne alkyle.

V.1 RÉSULTATS ANTÉRIEURS ($C_p = 0,68$ mM)

Tout d'abord, nous présentons dans la figure V.1, les résultats obtenus dans un travail précédent par Lorchat [1], qui a mesuré l'absorption UV-visible de mélanges P3TAA/tensioactifs, en faisant varier le nombre de carbones (n) dans la chaîne alkyle du tensioactif ($1 \leq n \leq 16$). Ce sont des expériences de titration effectuées avec une concentration en polymère $C_p = 0,68$ mM (pH = 9,2, force ionique ≈ 95 mM).

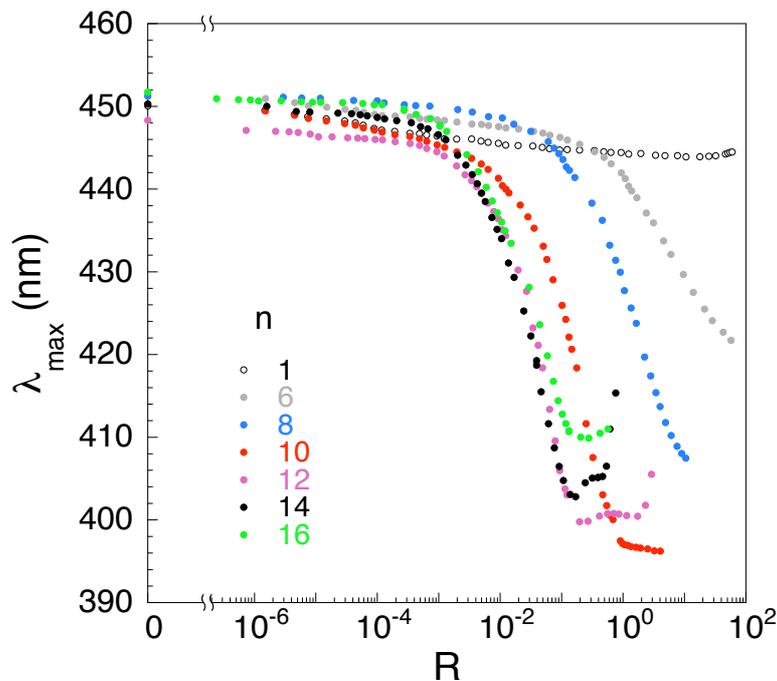


Figure V.1: Evolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} en fonction du rapport de stoechiométrie R pour différentes longueurs (n) de la chaîne alkyle ($C_p = 0,68$ mM) [1].

La forme générale de $\lambda_{\max}(R)$ reste la même sauf lorsque $n=1$. Pour des valeurs de n $6 \leq n \leq 16$, les courbes présentent toutes une rupture de pente prononcée qui apparaît à des valeurs de R plus grandes quand l'hydrophobie du tensioactif diminue. Dans le tableau V.1, nous présentons les valeurs de R_{rp} correspondant à la rupture de pente, déterminées comme dans la figure IV.3. Le comportement de R_{rp} en fonction de n confirme l'impression visuelle donnée par la figure V.1.

Nombre de carbones (n)	R_{rp}
16	0,0045
14	0,0053
12	0,0089
10	0,030
8	0,13
6	0,44

Tableau V.1 : Valeurs du rapport de stoechiométrie R_{rp} à la rupture de pente en fonction du nombre de carbones (n).

Le nombre de carbones dans la chaîne alkyle a également un effet sur la valeur minimale de λ_{\max} et sur la valeur R_{min} à laquelle elle est atteinte. Tout comme R_{rp} , R_{min} augmente quand n diminue. Par contre la valeur minimale $\lambda_{\max}(R_{min})$ augmente quand le tensioactif est plus hydrophobe : si nous associons cette valeur à l'état d'effondrement des chaînes de polymère, cela semble indiquer que celles-ci sont moins compactes en présence des tensioactifs les plus hydrophobes. Cette tendance n'est visible que pour $12 \leq n \leq 16$. Pour n inférieur à 12, la décroissance de λ_{\max} avec R devient moins forte et les valeurs minimales de λ_{\max} n'ont pu être observées par Lorchat pour deux raisons. La première était liée à la nécessité de ne pas injecter trop de tensioactifs pour ne pas trop modifier la concentration du polymère au cours de la titration. La seconde était liée à la volonté de limiter l'ajout de tensioactifs sous forme de micelles, c'est à dire de ne pas utiliser de solutions titrantes au-dessus de la concentration micellaire critique des tensioactifs (en limitant du même coup les valeurs de R accessibles).

Un troisième aspect intéressant des résultats de Lorchat concerne l'existence d'une valeur R_{up} pour le tensioactif $n = 14$, comme dans le cas du DoTAB discuté dans le chapitre IV. Par contre, dans le cas du DeTAB ($n = 10$), le comportement de λ_{max} pour des valeurs $R \geq R_{min}$ semble qualitativement différent et on n'y trouve pas de signe d'une remontée à plus grandes valeurs de R . En travaillant à une concentration en polymère plus faible, on augmente le domaine en R accessible. Nous pouvons espérer observer le minimum de λ_{max} pour des tensioactifs moins hydrophobes et en même temps avoir des informations supplémentaires par spectroscopie de fluorescence. Pour ces raisons nous nous sommes concentrés sur le DeTAB et l'OTAB dans la paragraphe suivant.

V.2 ÉTUDE COMPARATIVE PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION A PLUS FAIBLE CONCENTRATION EN POLYMERE ($C_p = 0,176$ mM)

Ces expériences sont faites avec la même procédure et les mêmes conditions que pour les complexes avec le DoTAB. La figure V.2 compare l'évolution de la position du maximum d'absorption en fonction du rapport de stoechiométrie pour les trois tensioactifs.

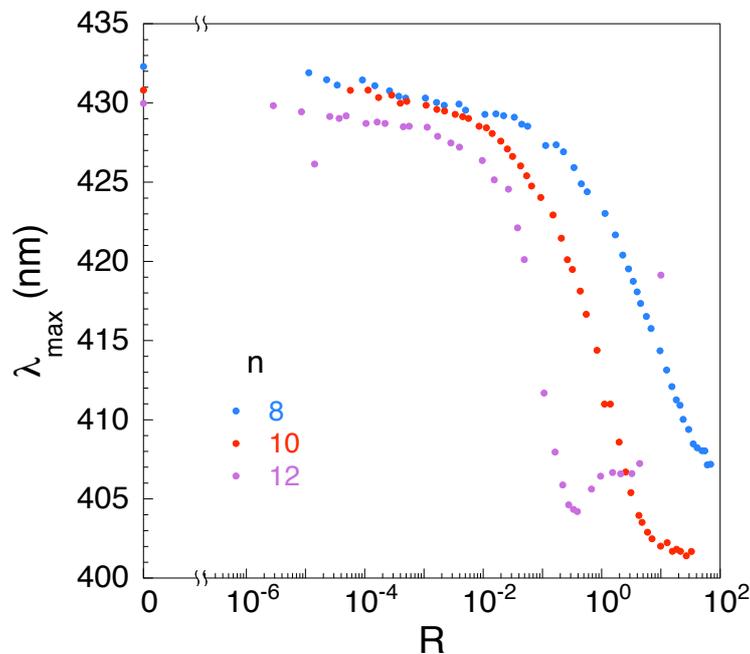


Figure V.2 : Influence de la longueur du tensioactif sur l'évolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} en fonction du rapport de stoechiométrie R ($C_p = 0,176$ mM).

Nous rappelons que nos conditions et celles de Lorchat diffèrent par la concentration en polymère, mais également par le pH et la force ionique (cf. chapitre IV).

Qualitativement, les résultats observés à $C_P = 0,176$ mM présentent les mêmes effets que ceux mesurés par Lorchat à $C_P = 0,68$ mM. L'hydrophobie décroissante du tensioactif décale la région où λ_{max} décroît fortement vers les plus grandes valeurs de R . Le tableau V.2. présente les valeurs de R_{rp} déterminées à cette concentration pour les trois tensioactifs. Celles-ci sont systématiquement plus élevées que dans les conditions de Lorchat.

n	R_{rp}
12	0,022
10	0,090
8	0,37

Tableau V.1 : Valeurs de R_{rp} pour les complexes avec les trois tensioactifs ($C_P = 0,176$ mM).

Pour les trois expériences, on constate la même dispersion que celle obtenue par Lorchat dans les valeurs de λ_{max} mesurées sur la solution de polymère de départ avant l'ajout de tout tensioactif. Par contre l'évolution continue de λ_{max} à partir de cette valeur, suite à l'ajout du tensioactif, est en général très progressive : les erreurs expérimentales, et en particulier celle associée à la détermination de λ_{max} par l'ajustement parabolique, ne conduisent pas à mêler les courbes dans la région où λ_{max} varie peu ($R \leq 0,001$). Les rares points aberrants sont probablement associés au passage de bulles d'air dans l'entrefer de la sonde. Ceci montre qu'il y a une plus grande sensibilité aux variations des conditions initiales qu'aux erreurs expérimentales commises pendant la titration. Le protocole de préparation restant le même à partir de la même solution de départ, nous soupçonnons une sensibilité aux variations de la pression atmosphérique, du degré hygrométrique et du flux d'argon qui pourraient modifier la contamination par le gaz carbonique de l'air ambiant.

Ces fluctuations dans la valeur de λ_{max} mesurée en absence de tensioactif restent très inférieures à la différence (≈ 20 nm) obtenue entre les conditions de mesures de Lorchat et les nôtres comme nous l'avons déjà discuté dans le chapitre IV.

Dans nos conditions expérimentales, il semble également que la pente de la partie abrupte soit plus sensible à la valeur de n . Pour quantifier cet effet nous avons calculé les pentes $d\lambda_{max}/d(\log(R))$ dans nos expériences et dans celles de Lorchat et nous les avons reportées dans la figure V.3.

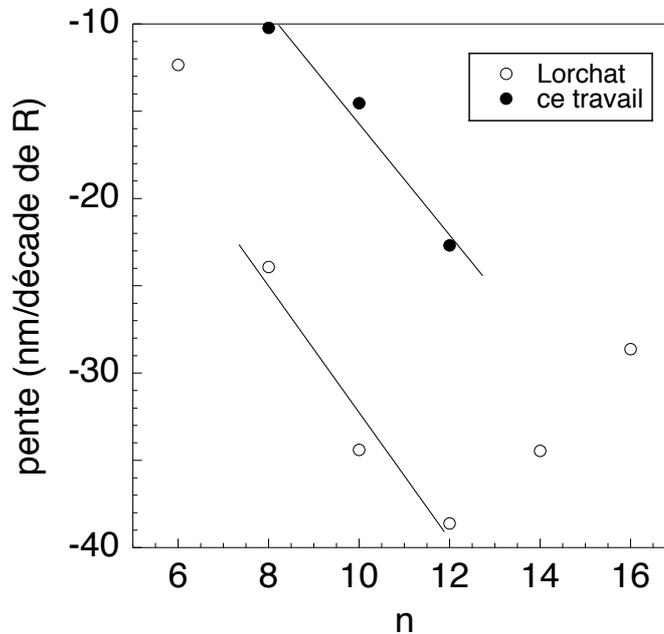


Figure V.3 : Influence de l'hydrophobie du tensioactif sur la pente de variation de λ_{max} en fonction de $\log(R)$.

L'impression visuelle n'est pas confirmée puisque les pentes des deux droites tracées à travers les points correspondant à $8 \leq n \leq 12$ sont très voisines. Par contre il apparaît clairement dans ce graphique que les valeurs des pentes sont nettement plus fortes dans les conditions de Lorchat que dans les nôtres.

Ainsi, malgré l'amplitude moins forte de la variation de λ_{max} , (≈ 30 nm à $C_p = 0,176$ mM au lieu de ≈ 50 nm à $C_p = 0,68$ mM) et malgré le gain d'une décade en valeurs de R , nous ne gagnons rien dans l'observation du minimum de λ_{max} parce que :

- nos valeurs de R_{rp} sont plus élevées,
- les pentes sont plus faibles (figure V.3).

Ces effets sont particulièrement nets quand on porte ensemble les résultats obtenus dans les deux conditions expérimentales (figure V.4). Nous ne pouvons donc pas observer la troisième région car nous sommes obligés d'arrêter la titration pour ne

pas trop modifier la concentration du polymère. Mais ce troisième régime existe-t-il pour ces valeurs de n ? Nous verrons dans la discussion que cette question peut se poser.

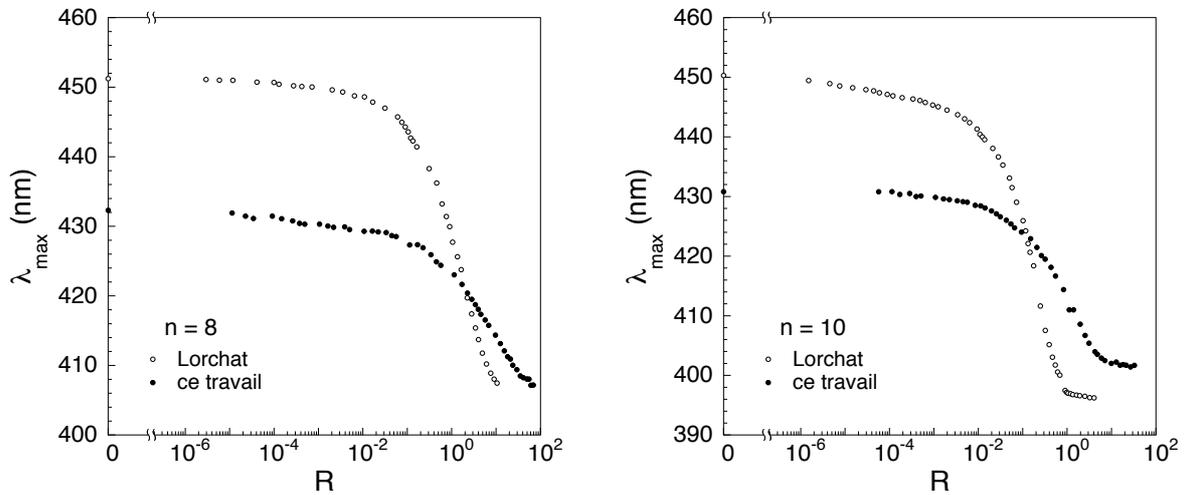


Figure V.4 : Comparaison des variations de la position du maximum d'absorption λ_{\max} en fonction du rapport de stoechiométrie R pour les conditions expérimentales de Lorchat et les nôtres : OTAB (gauche) et DeTAB (droite).

La différence de pente étant à peu près constante pour les trois tensioactifs comparés (figure V.3), la variation relative correspondante augmente quand la longueur du tensioactif diminue. La différence des courbes de la figure V.4 avec celles de la figure IV.3 est très visible.

V.3 ETUDE DES COMPLEXES PAR FLUORESCENCE ($C_p = 0,176$ mM)

Dans cette analyse de fluorescence, nous avons étudié les complexes avec le DeTAB et l'OTAB dans la même gamme de R que celle utilisée pour le complexe avec le DoTAB. Nous adoptons la même présentation des résultats que dans le chapitre IV. Les spectres d'émission bruts et corrigés des effets de filtre interne sont présentés dans la figure V.5. Pour cette série de mesures, les spectres d'absorption de référence ont été interpolés à partir de ceux mesurés par titration. La courbe d'émission correspondant à $R = 57$ n'a pu être corrigée pour le DeTAB, étant en dehors du domaine de R couvert par la titration.

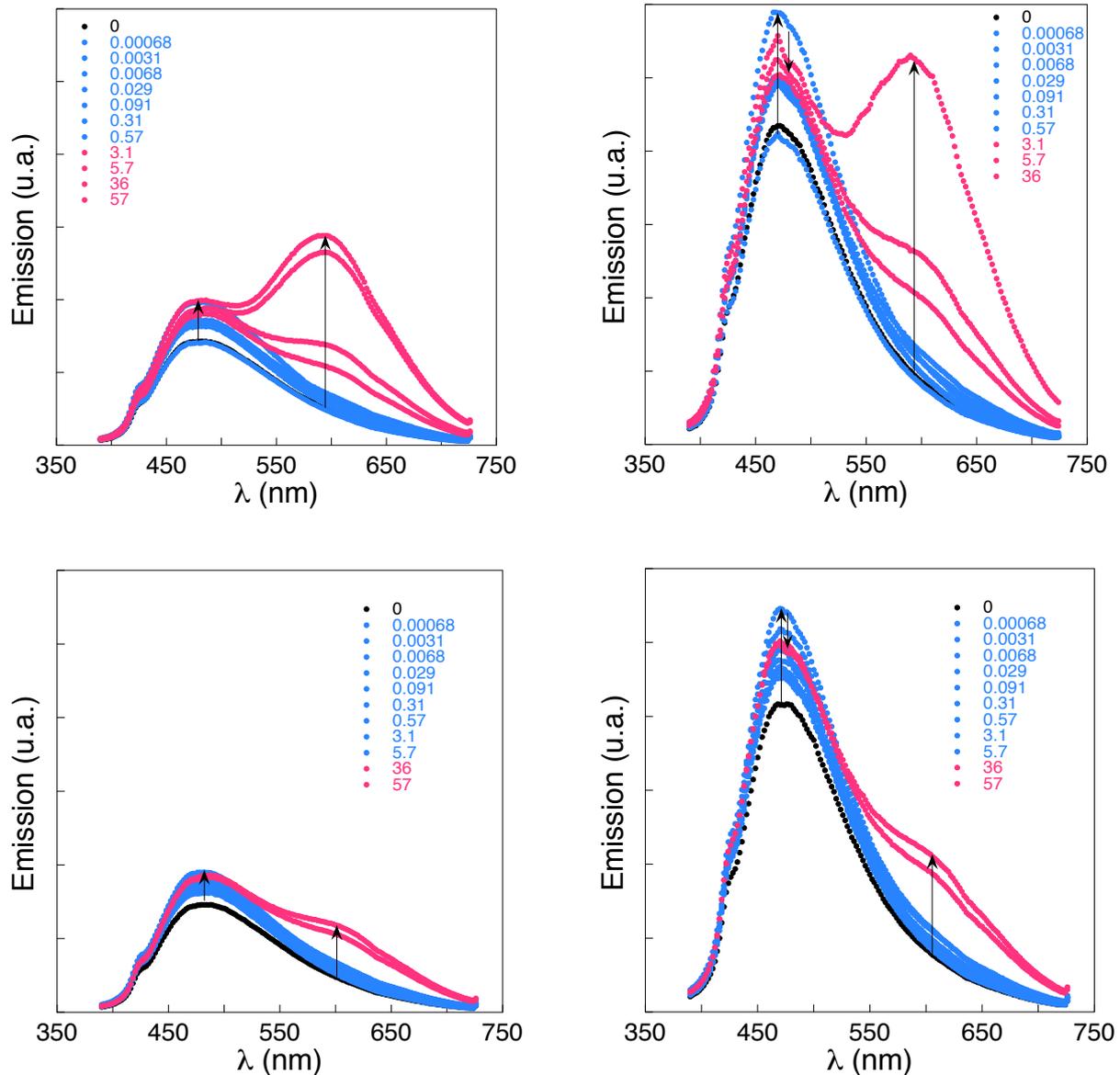


Figure V.5 : Spectres d'émission bruts (gauche) et corrigés des effets de filtre interne (droite) des complexes avec le DeTAB (haut) et l'OTAB (bas) en fonction du rapport de stoechiométrie R . Les axes verticaux ont la même échelle dans les quatre figures.

Nous observons que les spectres de fluorescence des complexes formés avec le DeTAB et l'OTAB présentent les mêmes caractéristiques que ceux mesurés sur les avec le DoTAB (figure IV.4), à savoir :

- un faible effet de R sur l'amplitude du maximum d'émission centré sur ≈ 482 nm et correspondant à la bande d'émission du polymère pur, qui change très peu de forme et d'intensité.
- l'apparition d'une seconde bande d'émission vers 600 nm pour des rapports de stoechiométrie élevés.

Toutefois, pour des rapports de stoechiométrie identiques, l'importance de la seconde bande d'émission décroît beaucoup quand le tensioactif devient moins hydrophobe. Pour mieux caractériser cet effet, nous avons appliqué aux spectres corrigés des effets de filtre interne, le traitement décrit en détail dans le chapitre IV, à savoir une soustraction d'un spectre moyen obtenu à faibles valeurs de R aux spectres pour lesquels la seconde bande est visible, ce qui permet de mieux évaluer l'amplitude du second pic.

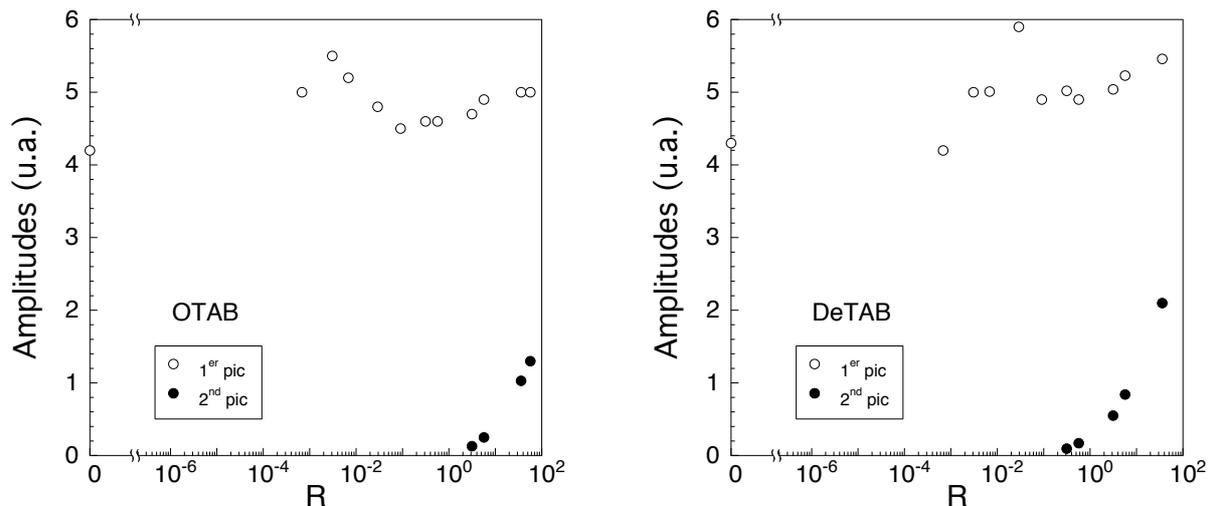


Figure V.6 : Evolution des amplitudes des deux bandes d'émission avec le rapport de stoechiométrie R : OTAB (gauche) et DeTAB (droite).

Ces figures sont à comparer avec celle obtenue pour les mélanges avec le DoTAB (figure IV.5 droite). Elles permettent d'estimer les valeurs de R pour lesquelles le second pic d'émission commence à apparaître : 0,06 ($n = 12$), 0,2 ($n = 10$) et 2 ($n = 8$).

En normant le second pic à sa valeur maximale, nous obtenons des courbes semblables à celles montrées dans la figure IV.5 (gauche), que nous pouvons moyenner. La figure V.7 compare les résultats obtenus par ce traitement pour les trois tensioactifs. Les pics obtenus ont des formes très voisines et sont quasiment superposables. Ils peuvent être décrits de manière très satisfaisante, par une courbe gaussienne dont les paramètres, contenus dans le tableau V.III, varient très peu avec l'hydrophobie du tensioactif.

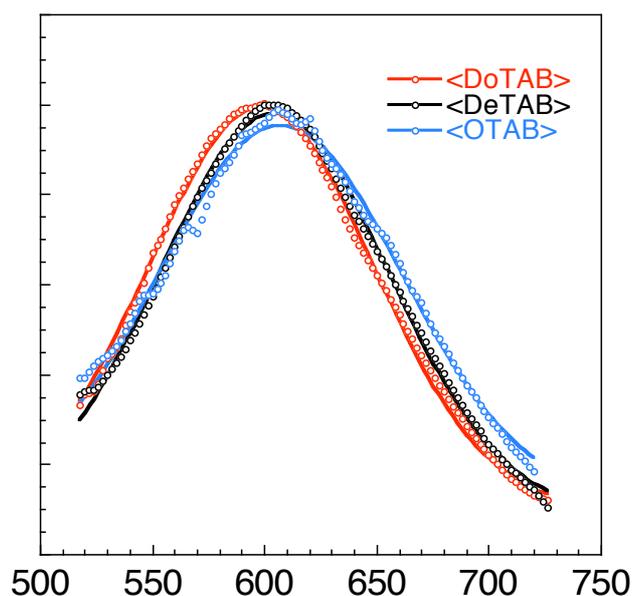


Figure V.7 : Contributions normées du second pic de fluorescence. Les lignes continues sont des ajustements par une courbe gaussienne plus un bruit de fond.

n	Position du pic (nm)	Largeur à 1/e (nm)
8	$607 \pm 0,2$	77 ± 1
10	$604 \pm 0,2$	72 ± 1
12	$599 \pm 0,2$	71 ± 1

Tableau V.III : Paramètres des ajustements par une fonction gaussienne pour les courbes de la figure V.7.

V.3.1 INFLUENCE DE LA LONGUEUR DU TENSOACTIF A STOECHIOMETRIE FIXEE $R = 57$

Les résultats de fluorescence précédents suggèrent que les complexes formés en présence des trois tensioactifs sont assez similaires et que les mêmes effets apparaissent simplement décalés à plus fortes valeurs de R pour les tensioactifs moins hydrophobes. Pour vérifier cette idée nous avons comparé dans la figure V.8 les spectres d'absorption et de fluorescence des complexes de même rapport stoechiométrique $R = 57$.

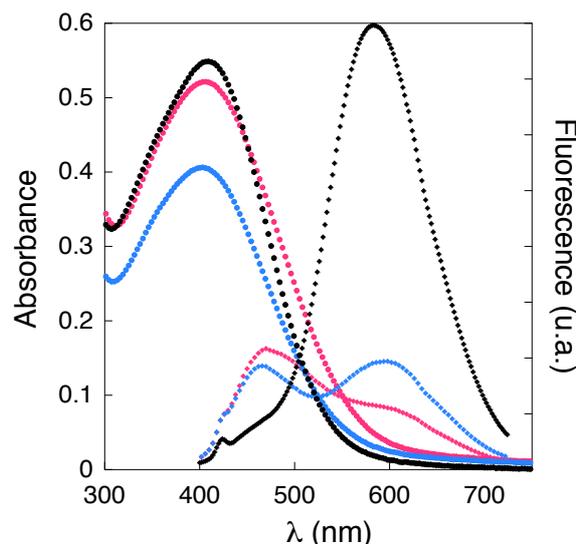


Figure V.8 : Comparaison des spectres d'absorption (disques) et de fluorescence (losanges) de complexes formés au même rapport de stoechiométrie $R = 57$ avec trois longueurs de chaînes alkyles différentes : $n = 8$ (rouge), $n = 10$ (bleu), $n = 12$ (noir). Les spectres d'émission sont corrigés des effets de filtre interne.

Cette fois les spectres d'absorption et d'émission ont été mesurés sur les mêmes solutions. Les spectres de fluorescence confirment le comportement observé précédemment : le second pic s'est légèrement décalé vers le bleu ($\lambda_{em} \approx 583$ nm) et il est beaucoup plus intense dans les complexes formés à partir du DoTAB et le pic originel ($\lambda_{em} \approx 482$ nm) a disparu. A mesure que le tensioactif devient moins hydrophobe ces effets sont moins marqués. La fluorescence mesurée sur le complexe formé à partir de l'OTAB est peu modifiée par rapport à celle du polymère pur avec l'apparition d'un léger épaulement. Dans le complexe formé à partir du DeTAB, la fluorescence initiale a légèrement diminué et l'épaulement est devenu un second pic d'intensité égale à celle du pic initial.

Comme le laissaient prévoir les expériences de titration, les spectres d'absorption montrent une évolution non monotone en fonction de la longueur du tensioactif, aussi bien du point de vue de l'intensité que de la position du maximum d'absorption : λ_{max} (nm) ≈ 407 (OTAB), ≈ 403 (DeTAB), ≈ 409 (DoTAB). On note que ces valeurs peuvent être légèrement différentes de celles que l'on peut attendre à partir d'une extrapolation ou d'une interpolation des courbes de titration. Plusieurs raisons peuvent être données pour cela.

La première concerne surtout les complexes formés à partir du DoTAB dont nous avons dit qu'ils passaient par une phase d'agrégation pour $R \approx 5$. La valeur importante de λ_{max} mesurée pour le dernier point de la titration correspond à une courbe d'absorption atypique, mesurée quand les expériences de diffusion de lumière montrent le maximum de contribution de la part des agrégats sur des solutions filtrées. Il n'est donc pas très étonnant qu'on ne puisse pas extrapoler à partir de cette valeur dans un régime où une redissolution des agrégats commence à se produire.

Une seconde raison plus profonde pourrait être liée aux modes de préparation des échantillons très différents dans les expériences de titration et dans les expériences de fluorescence. En fait tous les essais que nous avons effectués pour tenter de mesurer une cinétique d'évolution des spectres d'absorption après des mélanges brutaux n'ont pas donné de résultat montrant une cinétique plus lente que le temps de mesure d'un spectre. Nous pouvons donc penser que ces échantillons mesurés après une heure d'agitation suivant le mélange sont des échantillons mesurés dans un état stationnaire.

Il semble donc que les petites différences éventuelles aient la même origine que celle qui entraîne de petites variations du départ des courbes de titration (cf. plus haut) et que les échantillons très dilués préparés dans ce travail soient dans un état d'équilibre thermodynamique.

L'idée que les polymères dans les complexes passent par les mêmes états électroniques à des valeurs décalées de R suivant l'hydrophobie du tensioactif, est suggérée par les résultats de fluorescence mais les résultats de l'absorption UV-visible invitent à la considérer avec prudence. Il est en tout cas clair que l'intensité du second pic de fluorescence n'est pas corrélée à la valeur de λ_{max} .

V.4 EFFET DE LA FILTRATION SUR LA FLUORESCENCE

Dans le chapitre IV, nous avons vu que la filtration a un effet important sur les spectres d'absorption des mélanges polymère/DoTAB dans la région $R \approx 5$. Nous avons repoussé la discussion de ses effets sur les spectres d'émission jusqu'à

maintenant. La figure V.9 montre les effets de la filtration sur les spectres d'absorption et d'émission à $R \approx 57$ pour les trois tensioactifs. Les spectres d'absorption avant et après la filtration montrent peu de différences en accord avec les résultats du chapitre IV : pour cette valeur de R la proportion d'agrégats a déjà fortement diminué et seule une faible partie de l'échantillon reste sur le filtre. Pour les trois tensioactifs, les taux de passage à travers le filtre sont les suivants : OTAB, 95% ; DeTAB, 85% ; DoTAB, 93%.

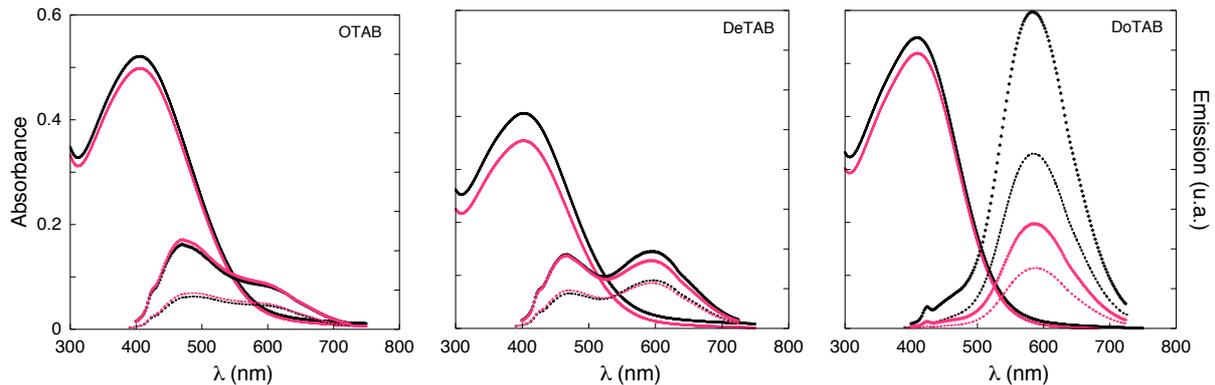


Figure V.9 : Spectres d'absorption et d'émission mesurés avant (noir) et après (rouge) la filtration des complexes avec les trois tensioactifs. Les axes verticaux sont les mêmes dans les trois figures. Les spectres d'émission (losanges) sont obtenus en corrigeant les spectres d'émission bruts (pointillés) des effets de filtre interne à partir des courbes d'absorption respectives (disques). $C_p = 0,176 \text{ mM}$, $R = 56,8$.

A mesure que l'hydrophobie du tensioactif augmente, l'effet de la filtration sur les spectres d'émission devient de plus en plus marqué dans la région du second pic d'émission vers 600 nm. Pour le tensioactif OTAB, il n'y a pas de modification. Pour le DeTAB, la fluorescence à 600 nm baisse de 12% tandis que pour le DoTAB, la décroissance de fluorescence à 600 nm atteint un facteur 3. Il est donc clair que pour ce dernier tensioactif, la filtration élimine une faible partie des plus gros objets qui sont responsables de la plus grande contribution à la fluorescence. Inversement, dans le cas des complexes avec l'OTAB, malgré l'élimination d'une fraction comparable de matière, le spectre de fluorescence n'est pas affecté car il comptait peu de chromophores contribuant dans ce domaine de longueurs d'onde. On peut donc résumer le résultat de cette expérience en disant que, pour une valeur de R donnée, les complexes formés avec chacun des trois tensioactifs contiennent une fraction comparable de gros objets retenus par le filtre mais que ceux-ci ont des

propriétés d'émission de fluorescence différentes suivant le nombre de chaînons alkyles dans le tensioactif. Les propriétés d'émission ne sont donc pas liées à une taille d'agrégats mais à une morphologie différente de ceux-ci suivant la taille des chaînes alkyles.

V.5 MICROCALORIMETRIE DE TITRATION ISOTHERME

Nous présentons ici les premiers résultats obtenus par microcalorimétrie de titration isotherme (Isothermal Calorimetry Titration ou ITC), réalisés avec un seul tensioactif et une seule concentration en polymère. L'interprétation des mesures se fera au regard de travaux décrits dans la littérature sur d'autres systèmes polyélectrolytes/tensioactifs et des résultats tirés des paragraphes précédents.

V.5.1 Isotherme d'interaction

L'isotherme d'interaction est présentée sur la figure V.10 (gauche). Sur la figure de droite, nous représentons la lecture de cette courbe en fonction des étapes du processus de complexation dans la solution.

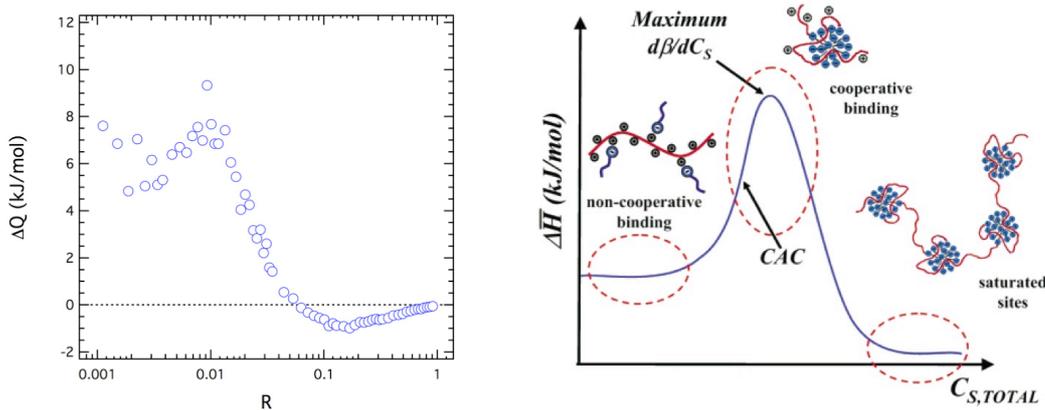


Figure V.10 : Isotherme d'interaction mesurée sur le système P3TAA/DeTAB ($C_p=1,67$ mM) lors du processus de complexation à 25 °C. La quantité de chaleur dégagée par mole de tensioactifs injectés ΔQ (kJ/mol) est représentée en fonction de R (gauche). Représentation schématique (tirée de [2]) de la même quantité en fonction de la concentration totale en tensioactifs (droite).

Quelle que soit la valeur de R considérée, la concentration en tensioactif injectée, tout comme la concentration finale dans la cellule de mesure sont en dessous de la cmc. Les chaleurs mesurées ne concernent donc que les interactions P3TAA/DeTAB (la chaleur de dilution des polymères reste négligeable).

Pour les valeurs de $R < 0,06$, on note une contribution exothermique importante ($\Delta Q > 0$). Les premiers points montrent une dispersion plus élevée : cette région correspond aux injections mettant en jeu les plus petites quantités de tensioactifs, et des chaleurs dégagées relativement faibles. Malgré ces fluctuations inévitables, l'isotherme d'interaction semble se stabiliser autour de 6 kJ/mol pour $R < 0,006$. La chaleur dégagée augmente par la suite et atteint un maximum d'environ 8 kJ/mol pour $R = 0,01$. Elle diminue ensuite fortement, et s'annule pour $R = 0,06$. Une nouvelle contribution endothermique ($\Delta Q < 0$) apparaît. Elle présente un minimum de -1 kJ/mol pour $R = 0,16$. La chaleur dégagée s'annule à nouveau pour des valeurs de R proches de 1. Nous ne sommes pas allés au delà car il aurait fallu utiliser des solutions de tensioactifs plus concentrées qui auraient introduit des micelles dans la solution.

L'isotherme d'interaction montre donc clairement deux contributions : une contribution exothermique importante et structurée (présence d'un maximum) aux plus faibles valeurs de R , et une contribution endothermique, plus faible, pour $0,06 < R < 1$. Lapistky et al. [2] ont récemment donné une expression théorique de l'isotherme d'interaction à partir du modèle de Satake-Yang. Dans cette approche, deux types d'adsorption sont considérés : une adsorption coopérative d'une part, lorsqu'un tensioactif vient se fixer sur la chaîne à côté d'un site déjà occupé, et une adsorption non coopérative d'autre part, lorsque les sites voisins sont libres. Cela se traduit au niveau des mesures calorimétriques, par une courbe à trois régimes (figure V.10 droite). Aux plus faibles concentrations en tensioactifs, l'adsorption se fait de façon non coopérative. Tous les sites étant équivalents, cela se traduit par une chaleur dégagée identique (plateau). Lorsque la concentration augmente, le processus devient coopératif, un tensioactif s'adsorbera préférentiellement à côté d'un site déjà occupé sous l'effet des interactions hydrophobes. La chaleur dégagée devient plus importante et présente un maximum. Sa position peut être mise à profit pour déterminer la concentration d'agrégation critique (CAC). Pour les plus fortes

concentrations, la chaleur dégagée diminue et s'annule lorsque tous les sites sont saturés et que l'adsorption disparaît. La contribution exothermique mesurée dans le système P3TAA/DeTAB suit, pour des valeurs de $R < 0,06$, un scénario tout à fait similaire. Elle est donc caractéristique de l'adsorption des tensioactifs sur les chaînes de P3TAA, et de l'apparition d'un processus coopératif. Notons toutefois que la valeur limite de $R = 0,06$ marquant la fin du processus est relativement faible. La concentration d'agrégation critique est rencontrée pour $R \approx 0,01$, ce qui correspond à une concentration de 0.0167 mM (soit près de 4000 fois plus faible que la cmc du seul tensioactif). Notons que si les chaleurs dégagées dans le cas de P3TAA/DeTAB sont assez similaires à celles rencontrées dans [2], la cac est 10 à 30 fois plus faible. L'isotherme d'interaction est donc extrêmement dépendante de la nature du polymère et du tensioactif considéré. Le caractère exothermique de la réaction nous amène à considérer une origine de nature plutôt enthalpique. Pour déterminer plus en détail la nature des interactions mises en jeu et leur rôle respectif, il faudrait étudier l'effet de l'hydrophobie des chaînes (travailler avec l'OTAB et le DoTAB), du taux de charge du polyion (différents pH), ainsi que de la force ionique de la solution.

Remarquons que suivant le type de polyélectrolytes, les mesures ITC peuvent faire apparaître une première contribution exothermique, ou endothermique. Le polyacrylate de sodium, l'acide polyacrylique, les copolymères poly(acide acrylique)-b-poly(oxyde éthylène) et poly(acrylate de sodium)-b-poly(oxyde acrylamide), titrés avec le DoTAB, montrent une contribution endothermique pour des taux de charge importants [3-7]. L'association est ici principalement liée aux interactions électrostatiques et à la déshydratation des groupements chargés. Ce processus endothermique est rendu possible par un gain entropique associé à la libération des molécules d'eau et des contreions préalablement condensés. C'est seulement pour les plus faibles taux de charge (en dessous du seuil de condensation), qu'une contribution exothermique apparaît [4]. Celle-ci résulte alors des seules interactions hydrophobes, entre les tensioactifs et les monomères non dissociés.

Le polystyrène sulfonate (PSSNa) complètement chargé, titré par le même tensioactif, montre quant à lui un processus exothermique [2,5]. Ce phénomène, met en jeu les interactions hydrophobes tensioactif/tensioactif, tensioactif/polymère, et semble lié à la structure particulière des agrégats micellaires dans lesquels les

cycles aromatiques (très hydrophobes) sont en partie piégés. La promiscuité des groupements +/- abaissant également l'énergie d'interaction électrostatique, le processus global est exothermique. Dans notre cas il est fort possible que l'origine soit également reliée aux interactions hydrophobes tensioactif/polymère conduisant à la formation de micelles mixtes. Néanmoins, une différence importante avec PSSNa est liée au fait que les parties les plus hydrophobes de P3TAA se trouvent sur le squelette conjugué et non sur des groupements latéraux. Le déplacement de la cac vers les plus faibles concentrations traduit en tout cas une très forte interaction entre les polymères et les tensioactifs. Elle est vraisemblablement liée à la très grande hydrophobie du squelette conjugué, et à son affinité d'autant plus importante avec les chaînes alkyles des tensioactifs. Cela n'exclut toutefois pas une contribution électrostatique au processus de complexation.

Au delà de $R = 0,01$, ΔQ commence à diminuer et s'annule pour $R = 0,06$. Un dernier régime endothermique apparaît finalement pour $0,06 < R < 1$. Le caractère endothermique observé est intimement relié à une origine entropique. Les complexes de type PSSNa/DoTAB [5] montrent un comportement identique lorsqu'on se rapproche de $R = 1$. Ceci est corrélé à l'association interchaînes (intercomplexes) et au phénomène de précipitation. En ce qui nous concerne, le système P3TAA/DeTAB ne précipite pas, tout du moins à une échelle macroscopique aux concentrations utilisées. D'autre part, ce régime endothermique apparaît pour des valeurs de R extrêmement faibles. Cette contribution pourrait plutôt constituer une deuxième phase du processus de complexation des chaînes uniques, qu'il reste néanmoins à identifier.

V.5.2 Comparaison avec les mesures d'absorption UV-visible

Sur la figure V.11, nous comparons l'isotherme d'interaction à l'évolution de la position du maximum d'absorption λ_{max} mesurée par UV-visible.

Une corrélation importante apparaît entre la concentration d'agrégation critique mesurée par microcalorimétrie ($R = 0,01$) et l'évolution observée en UV-visible. Les positions de λ_{max} commencent en effet à dévier du comportement linéaire dans cette représentation $\lambda_{max}[\log(R)]$ pour des valeurs proches du maximum observé par ITC.

Notons que les valeurs R_{rp} relevées dans les paragraphes précédents, qui caractérisaient l'évolution de λ_{max} pour chaque couple P3TAA/tensioactif, sont nécessairement plus élevées car estimées aux croisements des interpolations des régimes asymptotiques.

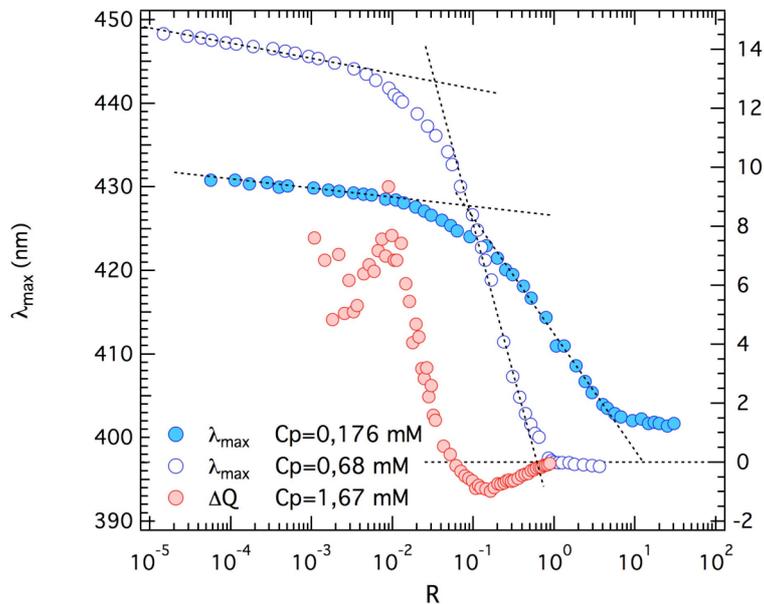


Figure V.11 : Isotherme d'interaction du système P3TAA/DeTAB ($C_p = 1,67$ mM) à 25 °C et position du maximum d'absorption λ_{max} UV-visible pour deux concentrations en polymère ($C_p = 0,176$ mM et 0,68 mM).

Comme nous l'avons déjà mentionné, l'évolution de λ_{max} est liée aux changements conformationnels engendrés par les interactions avec les tensioactifs. De façon désormais évidente, l'apparition d'un processus coopératif à la concentration d'agrégation critique se traduit par une modification structurale suffisamment importante pour qu'elle brise la délocalisation électronique et engendre des modifications du spectre d'absorption.

Les concentrations, ainsi que la force ionique ne sont malheureusement pas identiques pour chacune de ces trois mesures. Une comparaison plus poussée nécessiterait des expériences complémentaires dans des conditions identiques. Comme nous l'avons déjà mentionné, il est étrange de remarquer que la contribution exothermique, associée à la complexation des molécules uniques, décroisse très rapidement et s'annule à une valeur de $R = 0,06$ pour laquelle λ_{max} est encore assez loin d'atteindre son minimum (vers $R = 1$ pour $C_p = 0,68$ mM et $R = 10$ pour

$C_p = 0,167$ mM). Le processus exothermique ne semble donc pas s'étendre sur tout le domaine en R où se produit la complexation. Cela pourrait en partie s'expliquer par un effet de concentration (plus la concentration est importante, plus la décroissance de λ_{max} semble être rapide) et/ou de force ionique. Mais d'autres hypothèses sont envisageables comme par exemple, un début de précipitation, ou une complexation en deux étapes (exothermique et endothermique) mentionnée précédemment.

En effet, si l'on se base sur l'évolution de λ_{max} réalisée à 0,68 mM (et donc plus proche des conditions de mesure de l'isotherme d'interaction), d'autres constatations apparaissent. La fin du processus endothermique s'annule pour une valeur de $R = 1$ qui correspond précisément à la zone où λ_{max} atteint son minimum. C'est donc la fin du processus endothermique qui marquerait la fin du processus de complexation. Pour cette raison, il ne nous semble pas opportun d'associer la contribution endothermique à un phénomène d'agrégation. D'autre part, la détermination de R_{rp} par les comportements asymptotiques permet d'identifier la zone pour laquelle λ_{max} commence à décroître de façon plus rapide. Cette région correspond quasiment à l'apparition du processus endothermique.

A ce stade, on ne peut pas corrélérer l'apparition des plus gros agrégats observée par diffusion de lumière, et la deuxième contribution en fluorescence aux dégagements de chaleur observés par ITC. Il faudrait pour cela réaliser d'autres mesures à différentes concentrations et des valeurs de R plus élevées.

De ces mesures ressortent deux résultats importants :

- le changement de pente observé par absorption UV-visible est corrélé à la concentration d'agrégation critique des tensioactifs.
- le processus de complexation semble se produire en deux étapes.

V.6 DISCUSSION

V.6.1 Mesurons-nous la cac et une transition conformationnelle ?

Un critère simple

Si la valeur de λ_{max} est liée à une conformation moyenne des chaînes, alors nos résultats montrent qu'il existe un changement brutal de cette conformation au voisinage de R_{rp} . Dans le modèle de Diamant et Andelman (cf. I.1.2), cette variation brutale signale que l'interaction effective entre monomères s'annule et que les chaînes décorées s'effondrent [8,9]. Cet effondrement augmente la concentration locale en tensioactifs et favorise la formation de micelles mixtes. Il est donc le signe distinctif que la concentration en tensioactif a atteint la concentration d'agrégation critique (cac).

La détermination d'une valeur de la cac à partir des courbes $\lambda_{max}(R)$ est délicate car elle demande le choix d'un critère. En l'absence d'un modèle, au moins deux critères peuvent être proposés.

Le premier consiste à essayer de tracer des droites à travers les points expérimentaux dans les représentations des figures V.1-3 et à définir C_{cac} par l'abscisse de leur intersection. Cela revient à poser $C_{cac} \approx R_{rp} C_p$. Toutefois ce critère est difficile à appliquer car si la première droite correspondant aux faibles valeurs de R est facile à définir, la région où tracer la seconde est beaucoup moins évidente, en particulier parce que la forme des courbes change pour $n \approx 10$. De plus cette forme change également en fonction des conditions expérimentales.

Le second critère consiste à définir la cac comme la concentration en tensioactif à partir de laquelle la courbe de λ_{max} en fonction de $\log(R)$ s'écarte d'une variation linéaire. Ce critère revient à adopter celui de Diamant et Andelman pour déterminer la cac, en supposant que la déviation de la linéarité est principalement le début d'un effet conformationnel. L'avantage de ce critère est d'être facile à appliquer et de ne pas dépendre de la forme de la courbe aux plus grandes valeurs de R .

De plus ce critère est cohérent avec les conclusions tirées de la comparaison entre les évolutions avec R de l'isotherme d'interaction et de λ_{max} (fig. V.11) dans le cas du

DeTAB, même si les mesures correspondent à des concentrations différentes. C'est donc le choix que nous faisons et il conduit probablement à une estimation minimale des valeurs de la cac.

La figure V.12 montre la variation de ces valeurs de cac en fonction du nombre de chaînons alkyles n . Nous avons également porté des valeurs publiées de la cmc pour les mêmes tensioactifs en présence ou en absence de sel ajouté.

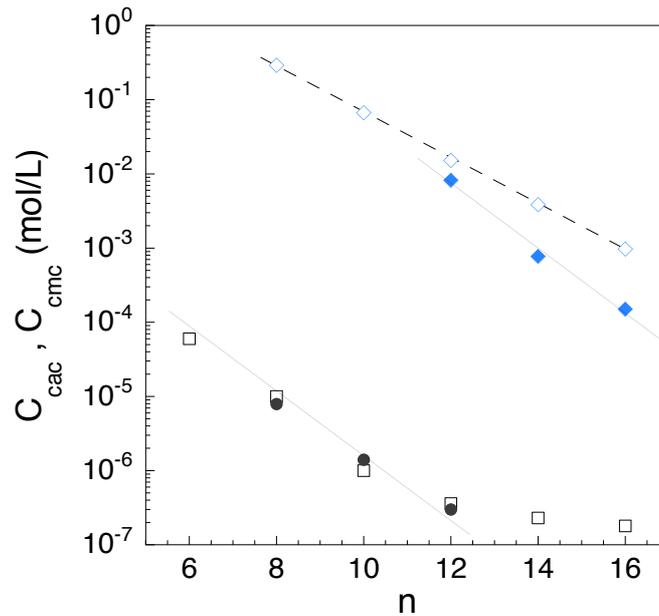


Figure V.12 : Variations de la cac en fonction de la longueur des chaînes alkyles : ce travail (disques) ; conditions de Lorchat (carrés). La cmc des mêmes tensioactifs (alkyl trimethyl ammonium bromure) en absence de sel (losanges vides)[27] et en présence de 0,1 M NaCl (losanges pleins)[28] est également reportée. Les lignes continues ont les mêmes pentes.

Un accord qualitatif

Le modèle de Konop et Colby [10] relie la pente obtenue dans cette représentation à l'énergie gagnée en incorporant un chaînon alkyle dans une micelle. Il prédit que cette pente doit être identique à celles de la cmc des tensioactifs non-ioniques et de la cmc des tensioactifs ioniques en présence d'un excès de sel (équations I.6, I.4 et I.2). Nos résultats vont dans ce sens puisque les valeurs de pente pour les cmc des tensioactifs sont -0.71 dans l'eau pure et -1 en présence de 0,1 M NaCl et que cette dernière valeur de pente décrit de manière satisfaisante la variation de la cac dans le

mélange P3TAA/tensioactif, $C_{cac} \sim \exp(-kTn/4)$, pour les tensioactifs de longueur $n \leq 12$ (droites continues dans la figure V.10). Toutefois la différence de pentes pour les valeurs de cmc est plus faible que celle attendue dans le modèle. Celui-ci prévoit que le rapport $1/0,71$ est lié au taux de condensation α des contreions (équations I.4) qui devrait être alors voisin de 0,4, une valeur trop faible d'un facteur 2 par rapport à celle couramment acceptée [10,11]. Par ailleurs, les points correspondants à $n > 12$ s'écartent nettement de la variation linéaire extrapolée à partir des plus faibles valeurs de n .

Les valeurs de cac ainsi déterminées pour les conditions de Lorchat et les nôtres se confondent sur la même courbe. La théorie et les expériences montrent que la cac augmente avec la concentration en polymère et avec la force ionique [10,12]. La première tendance est liée au fait que si le tensioactif est également réparti entre les chaînes de polymère, il faut augmenter la concentration en tensioactif pour atteindre la cac si la concentration en polymère augmente. La seconde tendance est due au fait que si la concentration en sel ajouté augmente, le gain d'entropie lié à la libération des contreions lors de l'agrégation avec le polymère est moins important. Dans notre cas, en se basant sur l'équation I.6, l'effet principal devrait être lié à la différence de force ionique et correspondre à une différence de préfacteur de l'ordre de $92/70$ pour les valeurs de cac, très difficile à percevoir compte tenu de l'échelle logarithmique et des erreurs expérimentales.

On peut donc estimer qu'il y a un accord qualitatif assez satisfaisant, compte tenu du fait que la théorie elle-même ne rend pas parfaitement compte des effets de sel sur la cmc.

Pourtant ...

On constate que la valeur de λ_{max} diminue déjà pour des valeurs de R bien inférieures à celle correspondant à la cac (figs V.1-3). Cet effet est surprenant dans le cadre du modèle de complexation coopérative de Satake-Yang [13,14] pour lequel le taux de complexation est quasi-nul avant la cac et varie très brutalement au voisinage de celle-ci. Dans ce modèle la coopérativité est due aux interactions entre tensioactifs et il n'y a pas de renforcement dû aux interactions polymères-tensioactifs. Il existe quelques exemples où ce modèle est clairement inadapté,

notamment quand le squelette du polymère est nettement hydrophobe, comme dans le cas du polystyrène sulfonate [2,15]. Dans ce cas, les isothermes d'adsorption montrent une valeur non-nulle du taux de complexation même pour de très faibles valeurs de la concentration en tensioactif. C'est probablement dû à l'hydrophobie forte du squelette bien que ces effets aient parfois été attribués à des artefacts liés à une interaction des polymères avec les électrodes sélectives qui permettent de mesurer la concentration en tensioactif libre. Dans notre cas, le polymère est très hydrophobe et on peut penser qu'il y a une forte interaction entre le squelette conjugué et les chaînons alkyles. Des simulations de dynamique moléculaire ont mis en évidence un tel effet pour des PBS-PFP (cf. annexe D) en interaction avec des tensioactifs cationiques gemini [16]. S'il existe des contreions condensés sur des polyélectrolytes dont tous les monomères sont ionisables, alors l'échange entre ces contreions et les tensioactifs est forcément favorable, d'abord pour des raisons entropiques puisqu'il coûte moins cher de localiser ces chaînons alkyles que des contreions et ensuite parce que les contacts entre les éléments hydrophobes et le solvant aqueux sont diminués si le squelette hydrophobe et les chaînons alkyles des tensioactifs se mettent en contact étroit. Dans une telle situation, tous les tensioactifs ajoutés ont tendance à s'échanger avec les contreions condensés tant qu'il en reste sur les chaînes, c'est à dire tant que la fraction de tensioactifs complexés est inférieure à $1-f_{MO}$, où f_{MO} est le taux de charge effectif fixé par la condensation de Manning. Dans le cas du P3TAA, $f_{MO} \approx 0,54$. Cette description permet d'expliquer qualitativement pourquoi l'ajout du tensioactif est perceptible sur la valeur de λ_{max} avant que la cac ne soit atteinte. En effet, les contraintes imposées au squelette par l'association avec le chaînon alkyle ont toutes les chances de générer des défauts de conjugaison. Ces arguments justifient aussi qu'on puisse assimiler le rapport de stoechiométrie R à la fraction de monomères complexés ζ jusqu'à la cac.

Il reste que les ordres de grandeur de R sont très surprenants comme nous l'avons déjà remarqué plus haut pour les résultats de microcalorimétrie : l'ajout de tensioactif est perceptible pour des valeurs de R aussi faibles que 10^{-5} et, pour $n = 12$, la cac correspond à une concentration en tensioactif de $0,5 \mu\text{M}$ soit $R \approx 0,003$, ce qui implique moins d'un tensioactif par chaîne puisque l'indice de polymérisation moyen de ces dernières est voisin de 125. Ces valeurs sont encore plus petites dans le cas des conditions de Lorchat.

Nous pouvons envisager deux réponses à ce paradoxe.

La première possibilité est que la décroissance de λ_{max} reflète en premier lieu la diminution de la longueur de conjugaison moyenne des chaînes, chaque adsorption de tensioactif agissant comme une borne aléatoire à la délocalisation des électrons le long du squelette, borne de longueur variable suivant la valeur de n . Cette hypothèse signifierait qu'on ne peut pas affirmer que la cac correspond à la déviation du comportement linéaire de $\lambda_{max}[\log(R)]$.

La seconde est la possibilité d'une distribution inhomogène des tensioactifs, certaines chaînes étant collapsées alors que les autres restent intactes. Cet effet a été observé dans le cas de l'ADN complexé par le CTAB [17] et implique une très forte coopérativité de la complexation des chaînes par les tensioactifs.

Des points de repère existent

Dans le cas des complexes à base de DoTAB, nous avons une mesure indépendante du rayon des objets en solution et du domaine de R dans lequel un changement conformationnel est observé. La figure IV.8 montre que la décroissance de R_1 a lieu dans le régime $5,7 \times 10^{-4} < R < 0,057$. Ces bornes correspondent respectivement à des concentrations en tensioactif de 0,1 et 10 μM pour une concentration en chaînes de 1,4 μM . La première valeur est du même ordre de grandeur que celle estimée pour le début de la cac à partir de la variation de λ_{max} . La seconde valeur correspond à une moyenne d'environ 7 tensioactifs par chaîne à la fin du processus d'effondrement mesuré par diffusion quasi-élastique de lumière. Ce nombre est inférieur d'un facteur 10 au nombre d'agrégation $N \approx 60-70$ des micelles usuelles de DoTAB [18] alors que la plupart des études expérimentales concluent que le nombre d'agrégation au voisinage de la cac est du même ordre de grandeur que celui des micelles pures au voisinage de la cmc [19,20]. Pour être en accord avec cette conclusion, la fin du processus devrait correspondre au moment où chaque chaîne contient en moyenne un agrégat micellaire avec $N \approx 70$, soit au voisinage de $R \approx 0,57$ en bon accord avec la position du minimum de λ_{max} .

Ainsi la spectroscopie d'absorption et la diffusion de lumière placeraient la cac vers 0,1-0,5 μM tandis que la spectroscopie d'absorption et le consensus existant dans la

littérature situeraient la fin de l'effondrement des chaînes vers $R = 0,57$. Le processus d'agrégation entre les tensioactifs et les polyélectrolytes prendrait donc place sur deux décades de concentration en tensioactif. La faible concentration en tensioactif par chaîne à la borne inférieure de cet intervalle confirmerait une répartition inhomogène du tensioactif entre les chaînes au tout début du processus de complexation. Il est alors envisageable que plusieurs tailles de chaînes plus ou moins complexées soient présentes dans la solution, comme dans le cas des complexes ADN/CTAB [17] et comme l'ont justifié certains modèles [21,22], certains auteurs ayant même envisagé que les interactions entre agrégats micellaires favorisent des situations où certaines chaînes contiennent plusieurs agrégats micellaires alors que d'autres ne sont pas complexées [20].

Osons ...

A la suite de ces remarques, notre analyse de la diffusion quasi-élastique de lumière au chapitre IV peut être réexaminée. Pour $R = 0,57$ et $R = 57$, nous avons volontairement négligé les pics de plus faibles amplitudes et limité notre analyse à la caractérisation de deux pics. Si nous admettons maintenant que les chaînes continuent à se contracter au-delà de $R \approx 0,057$ et que des tailles de chaînes multiples peuvent exister dans la solution, les pics doubles visibles aux temps courts dans les figures IV.6d et f pourraient correspondre à une réalité.

La figure V.13 montre les résultats de cette nouvelle analyse des données de DQEL en parallèle avec l'évolution de λ_{max} . Nous avons cette fois déterminé R_1 à partir de la position du pic correspondant aux temps les plus courts. Les deux évolutions semblent montrer qualitativement le même phénomène, ce qui renforce l'idée que la décroissance de λ_{max} est en premier lieu liée à un effondrement des chaînes, tout au moins après la valeur de la cac déterminée, comme nous l'avons proposé plus haut, à partir de l'écart au comportement linéaire de $\lambda_{max}[\log(R)]$.

On peut souligner que, si cette nouvelle analyse renforce l'impression visuelle donnée par la présentation parallèle des deux séries de données, notre conclusion ne dépend pas du choix du nombre de pics autorisés dans la description de la distribution des temps de relaxation : les quatre premiers points sont inchangés et

correspondent à une décroissance de R_1 sur l'intervalle de valeurs de R et le dernier point est descendu par rapport à sa valeur dans la figure IV.8 (de 5,2 à 3,8 nm).

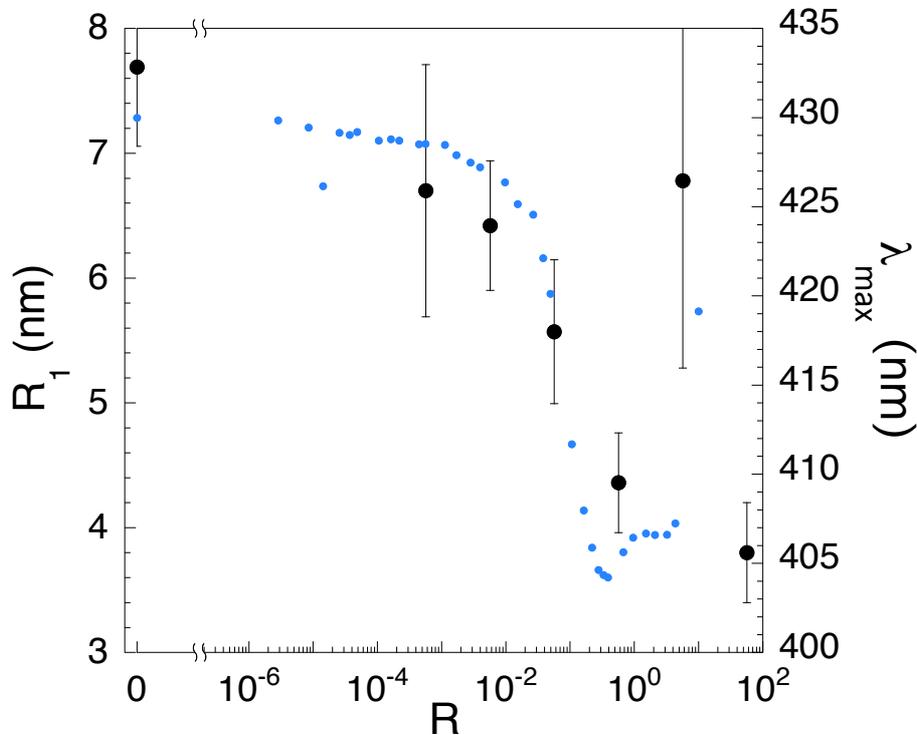


Figure V.13 : Comparaison des variations de la plus petite taille R_1 des complexes et de la position λ_{\max} du maximum d'absorption avec le rapport de stoechiométrie R .

L'aspect le plus critique dans cette analyse est plutôt lié à la confiance que nous pouvons avoir dans la valeur initiale de R_1 , cachée dans l'épaule de la distribution des temps de relaxation, et surtout dans les barres d'erreurs associées à toutes nos valeurs de R_1 . De ce point de vue, l'utilisation d'une analyse statistique des données est cruciale. Dans tous les solutions mesurées, plus de la moitié des distributions de temps individuelles sont conformes à la distribution de temps obtenue sur la fonction de corrélation moyenne (cf. annexe C) et ceci permet de calculer un écart-type de chaque valeur caractéristique sur quinze à trente mesures indépendantes, ce qui contribue à donner une certaine confiance dans le résultat final.

V.6.2 Influence de la longueur des tensioactifs

Si le tensioactif est suffisamment hydrophobe (n assez grand), la concentration locale en tensioactif devient suffisamment élevée, avant que tous les contreions ne soient échangés, pour provoquer l'instabilité conformationnelle des chaînes et franchir la cac. A ce moment la variation de λ_{max} devient brutale. Toutefois la pente dépend a priori de nombreux facteurs tels que la charge résiduelle sur les chaînes, les interactions hydrophobes entre tensioactifs et entre tensioactif et squelette, les contraintes stériques. En nous basant sur les valeurs de cac de la figure V.12 et sur le caractère exothermique de l'isotherme d'interaction dans ce régime, nous pouvons considérer que jusqu'à ces valeurs, le rapport de stoechiométrie est égal au taux de complexation, $R \approx \xi$. Dans ces conditions la charge résiduelle moyenne des chaînes à la cac diminue quand la longueur du tensioactif augmente jusqu'à $n = 12$ pour se stabiliser ensuite (fig. V.12). Pourtant la variation de λ_{max} est plus rapide pour les tensioactifs les plus hydrophobes et l'expérience montre donc que les interactions hydrophobes dominent l'effondrement des chaînes (fig. V.3). Toutefois, quand $n > 12$, la tendance s'inverse et les pentes de variation deviennent moins raides. Si la charge résiduelle initiale se stabilise effectivement pour ces valeurs de n , ce sont donc a priori des contraintes stériques plus importantes qui ralentissent l'effondrement des chaînes.

Quand elles sont observables c'est à dire pour $n \geq 12$, les valeurs minimales $\lambda_{max}(R_{min})$ confirment cette analyse qualitative : à mesure que la longueur des tensioactifs augmente, l'effondrement des chaînes devient moins marqué. Là encore, étant donnée la similitude des valeurs de cac et de R_{min} pour $n \geq 12$, ce sont probablement les contraintes stériques qui limitent l'effondrement maximal des chaînes. La manière dont elles s'exercent reste une question ouverte : les rayons hydrodynamiques apparents mesurés sur des micelles de HTAB ($n = 16$) et de DoTAB pour des concentrations en tensioactif de 10 mM dans le tampon sont respectivement de 1,4 et 1,25 nm, qu'il faut comparer avec la longueur de persistance du squelette polythiophène qui est de l'ordre de 2,2 nm. Il est donc assez difficile d'imaginer un enroulement du squelette autour d'une micelle sphérique.

Les valeurs plus petites de $\lambda_{max}(R_{min})$, obtenues dans les conditions de Lorchat à force ionique plus élevée, montrent que les forces coulombiennes jouent quand

même un rôle à longueur de tensioactif constante. Ces forces coulombiennes moins écrantées pourraient également expliquer les valeurs de pentes moins élevées observées dans nos conditions par rapport à celles de Lorchat (fig. V.3).

Pour les valeurs de n inférieures ou égales à 10, nous n'observons plus de minimum marqué de λ_{max} . Comme nous l'avons déjà dit plus haut, nous n'avons pas voulu dans le cadre de ce travail entrer dans le régime où les tensioactifs sont ajoutés sous forme micellaire ni diluer nos échantillons par un facteur trop important et ceci peut expliquer que nous n'observions pas de minimum. Toutefois, au vu de l'évolution des courbes $\lambda_{max}(R)$ avec la longueur du tensioactif et en tenant compte des interprétations précédentes, on peut se poser la question de savoir si un minimum de même nature existe quand $n \leq 10$. La courbe correspondant à $n = 10$ montre juste une apparence de plateau et elle apparaît comme une transition vers les courbes correspondant à $n = 8$ et $n = 6$ qui ne montrent même plus de plateau alors que les valeurs de R sont proches de 100. Dans ce régime on ne peut plus supposer $R \approx \zeta$ mais, comme λ_{max} continue à évoluer, le tensioactif ajouté ne contribue pas seulement à augmenter la concentration en tensioactif libre dans une solution d'objets saturés en tensioactifs : au moins une fraction des tensioactifs ajoutés s'incorporent aux objets existants et continuent à jouer sur la longueur de conjugaison des chaînes. Ceci implique que ζ dépasse l'unité. Des résultats similaires ont été obtenus par des mesures électrochimiques avec une électrode sélective au tensioactif dans le cas de systèmes hydrophobes [23-25]. Dans le cas présent, de telles valeurs de R montrent que les complexes ont inversé leur charge et que chaque tensioactif incorporé apporte un groupe chargé supplémentaire. Dans ces conditions, on peut penser que si les forces hydrophobes n'étaient pas suffisantes pour provoquer un effondrement net des chaînes pour des valeurs de R proches de 1, elles ne pourront plus le faire alors que les objets formés acquièrent des charges supplémentaires. Ces objets ont nécessairement une structure très différente de celle obtenue avec les tensioactifs qui provoquent un effondrement marqué des chaînes ($n \geq 12$).

Pour ces derniers, le passage à des rapports de stoechiométrie supérieurs à R_{min} s'accompagne d'une variation caractéristique de λ_{max} qui augmente d'abord assez brutalement de 2 ou 3 nanomètres, puis reste stable sur environ une demi-décade

de valeurs de R avant d'augmenter brutalement d'une dizaine de nanomètres voire plus. Cette phase correspond à un net changement dans l'allure des courbes d'absorbance (fig. IV.1) qui montrent en particulier une traînée aux grandes longueurs d'onde. Parallèlement, quand la concentration en polymère est suffisante (conditions de Lorchat), des agrégats sont visibles dans la solution et tendent à sédimenter. Dans nos conditions expérimentales, cette phase correspond à la situation où le taux de passage dans les filtres est le plus bas et où l'intensité lumineuse après filtration est très nettement dominée par les agrégats.

Les mesures sont très délicates dans ces conditions et ce n'est que pour des valeurs de R encore plus grandes que les mélanges montrent des signes de resolubilisation, avec une proportion et une taille d'agrégats qui diminuent, au moins dans le cas des mélanges avec le DoTAB qui ont été étudiés par diffusion de lumière. Cette resolubilisation est caractéristique de l'interaction des tensioactifs avec des chaînes très hydrophobes [26].

V.6.3 Le second pic de fluorescence

L'apparition d'un nouveau pic de fluorescence est le phénomène marquant et intrigant qui marque le régime après la forte décroissance de λ_{max} . Nous rassemblons d'abord les éléments le concernant :

1. Il est décalé de plus d'une centaine de nanomètres vers le rouge par rapport à la fluorescence initiale.
2. Il n'apparaît qu'après la forte décroissance de λ_{max} que nous attribuons principalement à l'effondrement des chaînes. Pour ces valeurs de R , on peut penser que les chaînes sont fortement décorées en tensioactifs.
3. Sa position et sa forme dépendent très peu de la longueur du tensioactif et de sa concentration.
4. L'intensité de ce pic ne semble pas liée à la valeur absolue de λ_{max} ou de R mais elle croît régulièrement avec la concentration en tensioactif à partir de la valeur de R où il apparaît.

5. L'intensité du pic de fluorescence n'est pas liée à la taille et à la concentration des agrégats de grande taille, c'est à dire ceux qui sont retenus par un filtre.

6. La disparition du pic initial de fluorescence semble corrélée à la croissance du second pic de fluorescence. Elle n'est pas observée pour les complexes formés avec l'OTAB et le DeTAB où ce second pic reste peu intense. Dans le cas du DoTAB, elle n'est effective que pour les fortes intensités du second pic.

7. Le second pic n'apparaît pas ou bien son apparition est retardée à faible concentration en polymère. Nous avons effectué un test avec une concentration en polymère de 8,8 μM et des concentrations en DoTAB allant jusqu'à 5 μM ($R = 0,57$) sans observer d'indice de l'apparition de ce second pic.

A ces caractéristiques on peut ajouter les conclusions de la discussion précédente : les complexes polymères/tensioactifs obtenus à partir des trois tensioactifs ont une structure différente, vu leurs courbes caractéristiques $\lambda_{max}(R)$ très différentes, en particulier dans leur comportement aux grandes valeurs de R , avant que le second pic de fluorescence apparaisse.

L'ensemble de ces observations n'est pas en accord avec les conclusions émises dans d'autres études et rappelées à la fin du chapitre IV. Ces études concluaient à l'agrégation des polymères suite à leur complexation par les tensioactifs. Nos observations favorisent une origine de ce second pic liée à la fluorescence de chaînes individuelles dans un environnement modelé par la structuration des tensioactifs. Notre interprétation est celle de chaînes isolées gainées de manière plus ou moins étanche par les tensioactifs après la phase initiale d'effondrement. La modification de l'environnement local des chaînes serait responsable de la disparition progressive du pic de fluorescence initial et de son remplacement par une émission de plus grande longueur d'onde.

La condition pour ces modifications est la présence d'une quantité suffisante de tensioactifs autour des chaînes. Quand la longueur des chaînons alkyles n'est pas suffisante, l'enrichissement des complexes par l'addition de tensioactif n'est pas aussi efficace et le second pic est beaucoup moins marqué voire inexistant pour une valeur de R donnée. Même pour un tensioactif assez long comme le DoTAB, une

dilution trop importante implique un coût entropique plus élevé pour enrichir les complexes et l'effet est retardé.

Si cette interprétation est juste, le second pic de fluorescence ne doit pas être diminué par une augmentation massive de la concentration en tensioactif au-delà de la cmc de ce dernier, puisqu'une telle augmentation conduirait à une redissolution d'agrégats interchaînes et à la disparition de leur signature spectroscopique. Pour effectuer cette vérification, nous avons préparé un échantillon de P3TAA/DoTAB à $R = 57$ et mesuré ses spectres d'émission et d'absorption. Nous avons ensuite ajouté un petit volume de DoTAB très concentré pour minimiser la dilution du polymère (facteur 1,1) et obtenir un rapport stoechiométrique de 360. Nous avons alors remesuré les spectres d'absorption et d'émission. La figure V.14 compare les spectres d'émission corrigés des effets de filtre interne pour ces deux mesures.

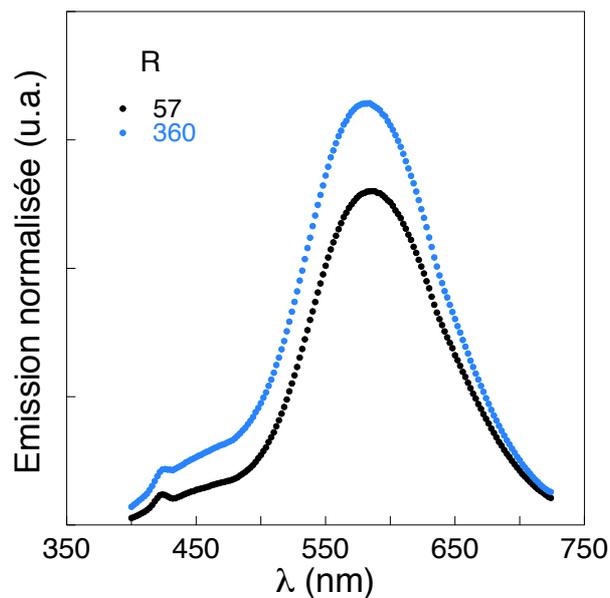


Figure V.14 : Spectres d'émission corrigés des effets de filtre interne pour un échantillon de P3TAA/DoTAB préparé à un rapport de stoechiométrie $R = 57$ et porté ensuite à $R = 360$. La dilution du polymère par un facteur 1,1 lors de la dernière étape est corrigée sur le spectre d'émission.

Nous constatons que, loin de diminuer, la fluorescence a encore augmenté en portant l'échantillon à $R = 360$. Le décalage vers le bleu du maximum s'est stabilisé à $\lambda_{em} \approx 581$ nm. D'après nos estimations, pour cet échantillon final, la concentration en tensioactif est de 5 à 6 fois sa cmc et le nombre de micelles est plus de 500 fois

supérieur au nombre de chaînes polymères. Dans ces conditions, une augmentation de l'agrégation des chaînes lors de notre ajout de tensioactif est totalement invraisemblable.

REFERENCES DU CHAPITRE V

- [1] P. Lorchat, Stage Master 2 (MCN), Université Louis Pasteur, **2008**.
- [2] Y. Lapistky, M. Parikh, E.W. Kaler, *J. Chem. Phys. B*, **2007**, 111, 8379.
- [3] C. Wang, K.C. Tam, *Langmuir*, **2002**, 18, 6484.
- [4] C. Wang, K.C. Tam, *J. Phys. Chem.*, **2004**, 108, 8976.
- [5] H. Wang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **2010**, 114, 10409.
- [6] G. Wang, G. Olofsson, *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 5588.
- [7] J. Courtois, J.F. Berret, *Langmuir*, **2010**, 26, 11750.
- [8] H. Diamant, D. Andelman, *Europhys. Lett.*, **1999**, 48, 170.
- [9] H. Diamant, D. Andelman, *Macromolecules*, **2000**, 33, 8050.
- [10] A. J. Konop, R. H. Colby, *Langmuir*, **1999**, 15, 58.
- [11] V. Srinivasan, D. Blankschtein, *Langmuir*, **2003**, 19, 9932 ; **2003**, 19, 9946.
- [12] P. Hansson, *Langmuir*, **2001**, 17, 4167.
- [13] G. Schwarz, *Eur. J. Biochem.*, **1970**, 12, 442.
- [14] I. Satake, J. T. Yang, *Biopolymers*, **1976**, 15, 2263.
- [15] K. Hayakawa, J. C. T. Kwak, *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 3866.
- [16] H. D. Burrows, M. J. Tapia, C. L. Silva, A. A. C. C. Pais, S. M. Fonseca, J. Pina, J. Seixas de Melo, Y. Wang, E. F. Marques, M. Knaapila, A. P. Monkman, V. M. Garamus, S. Pradhan, U. Scherf, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, 111, 4401.
- [17] S. M. Mel'nikov, V. G. Sergeev, K. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2401 ; **1995**, 117, 9951.
- [18] P. Hansson, B. Jönsson, C. Ström, O. Söderman, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 3496.
- [19] P. Hansson, *Langmuir*, **2001**, 17, 4167.
- [20] P. Hansson, M. Almgren, *J. Phys. Chem.*, **1996**, 100, 9038.
- [21] K. Shirahama, in *Polymer-Surfactant Systems*, J. C. T. Kwak, Ed.; Marcel Dekker: New York, **1998**; Vol. 77.
- [22] P. S. Kuhn, A. Diehl, *Phys. Rev. E*, **2007**, 76, 041807.
- [23] J. J. Kiefer, P. Somasundaran, K. P. Ananthapadmanabhan, *Langmuir*, **1993**, 9, 1187.
- [24] K. Kogej, B. Goderis, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 2892.
- [25] P. Deo, N. Deo, P. Somasundaran, *Langmuir*, **2007**, 23, 5906.
- [26] S. dos Santos, C. Gustavsson, C. Gudmundsson, P. Linse, L. Piculell, *Langmuir*, **2011**, 27, 592.
- [27] D. Fennell Evans, M. Allen, B. W. Ninham, A. Fouda, *J. Sol. Chem.*, **1984**, 13, 87.
- [28] K. Beyer, D. Leine, A. Blume, *Colloids Surf. B*, **2006**, 49, 31.

Conclusions et Perspectives

129

Références

135

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Motivés par comprendre les mécanismes qui gouvernent l'efficacité des polyélectrolytes conjugués à détecter de très faibles concentrations d'analytes en solution aqueuse, nous avons étudié les interactions de l'un d'entre eux avec des tensioactifs de charge opposée et d'hydrophobie variable.

Ce système et ses conditions d'étude sont très particuliers par rapport à ce qui existe à la fois dans le domaine des polyélectrolytes conjugués et dans celui des systèmes mixtes polyélectrolytes/tensioactifs :

- Le P3TAA est très hydrophobe et, contrairement à d'autres polyélectrolytes hydrophobes comme le polystyrène sulfonate par exemple, cette hydrophobie n'est pas colocalisée avec les charges dans les groupements latéraux mais elle est liée au caractère conjugué du squelette.
- Néanmoins le P3TAA peut être moléculairement dispersé à pH élevé dans un solvant aqueux. En ce sens il est différent de la plupart des polyélectrolytes conjugués qui ont tendance à former des agrégats.
- Son caractère conjugué ouvre la voie à de nouvelles techniques d'études à très faibles concentrations, un régime assez rarement abordé dans le domaine des systèmes polyélectrolytes/tensioactifs. En particulier, cela diminue l'importance des phénomènes de séparation de phases.

Nous avons donc une situation unique où l'aspect conjugué amène de nouvelles possibilités, où l'aspect violemment hydrophobe provoque de nouveaux phénomènes. Un fait tout à fait caractéristique est l'observation d'une cac avec un tensioactif aussi peu hydrophobe que l'hexyl triméthylammonium bromure qui ne possède pas de cmc connue. Dans le domaine des systèmes mixtes polyélectrolytes/tensioactifs de charge opposée, il existe très peu d'études avec des tensioactifs possédant moins de 10 chaînons alkyles. Dans ces conditions, nous avons obtenu quelques résultats nouveaux.

Nous montrons que l'interaction entre le P3TAA et les tensioactifs peut être détectée pour des concentrations en tensioactif extrêmement faibles, de l'ordre d'un tensioactif pour quatre-vingts chaînes, et ce quelle que soit l'hydrophobie des tensioactifs. Cet effet doit plus à l'hydrophobie du squelette qu'à une coopérativité liée à une interaction entre les tensioactifs. L'adsorption d'un tensioactif sur une chaîne est gouvernée par la diminution de l'interaction hydrophobe et la facilitation entropique de l'échange d'un contreion condensé par un tensioactif. Cette adsorption modifie localement un chromophore et la distribution des longueurs de conjugaison dans la solution sans avoir un véritable effet sur la statistique conformationnelle des chaînes. Comparée à une méthode de potentiométrie sélective, la spectroscopie d'absorption est bien plus sensible parce qu'elle mesure une propriété liée au polymère et non au tensioactif.

Quand la concentration en tensioactif devient plus élevée, de l'ordre d'un tensioactif par chaîne pour le DoTAB, le phénomène de cac apparaît et nous l'associons à une accélération de la décroissance de λ_{max} corrélée à celle de l'effondrement des plus petits objets dans la solution. Les deux phénomènes parallèles s'arrêtent quand la concentration en tensioactif est de l'ordre de cinquante tensioactifs par chaîne pour le DoTAB. Ces ordres de grandeur placent la cac à une valeur de R typiquement 10 fois plus faible que celle observée avec d'autres polyélectrolytes [1], probablement parce que le P3TAA est très hydrophobe, et impliquent une complexation hétérogène des chaînes, un phénomène prévu théoriquement [2,3] et observé dans quelques cas particuliers [2,4].

Le phénomène de cac marque une transition hydrophile-hydrophobe pour les chaînes, associée à une transition conformationnelle comme l'avaient prévu Diamant et Andelman [5,6]. Dans nos solutions très diluées, cette transition est suivie d'une phase d'agrégation suivie d'un processus de redissolution, caractéristique lui aussi de l'hydrophobie des chaînes [6]. Dans les conditions plus concentrées de Lorchat, la coexistence de conformations de chaînes différentes se traduisait par l'existence d'un point isosbestique dans les spectres d'absorption. Dans nos conditions ce phénomène est nettement moins apparent et nous n'avons pas abordé cet aspect qui reste à creuser.

Les caractéristiques de notre système et la spectroscopie optique permettent de mesurer la cac pour une gamme de valeurs de n à notre connaissance sans précédent, puisque n varie ici de 6 à 16. Nous mettons ainsi en évidence une saturation de la décroissance de $\log(cac)$ avec la longueur du tensioactif quand $n \geq 12$. Nous n'avons pas d'explication à ce phénomène, si ce n'est qu'il pourrait être lié au caractère hétérogène du processus de complexation.

Les premières mesures de microcalorimétrie de titration isotherme réalisées sur le P3TAA/DeTAB ont confirmé des valeurs de cac extrêmement faibles, rarement observées dans la littérature. Elles ont en outre apporté un nouvel éclairage et montré l'existence de deux processus, exothermique et endothermique. Si ces processus restent délicats à identifier, on peut néanmoins tenter une interprétation qualitative. Pour les plus faibles rapports de concentrations (en dessous de la cac), les surfactants s'adsorbent sur les chaînes et minimisent les interactions hydrophobes. Ce phénomène est similaire à celui rencontré dans le système PANA/DoTAB pour les plus faibles taux de charges, ou encore dans le PSSNa/DoTAB à cause des cycles aromatiques. Ce processus semble donc intimement relié au caractère hydrophobe du squelette macromoléculaire. Cet effet diminuant avec l'adsorption des surfactants (qui diminue la surface de contact avec le polymère), on transite alors vers un processus endothermique plutôt piloté par le relargage des contreions, comme celui observé dans le système PANA/DoTAB fortement chargé. On peut toutefois souligner que le caractère hétérogène de l'association, suggéré par la très faible valeur de la cac , complique passablement une description simple du processus. Il nous paraît donc extrêmement important de poursuivre ces mesures avec d'autres tensioactifs, à des concentrations plus proches des mesures de spectroscopie UV-visible.

Un aspect très inattendu pour nous est la séparation des effets mesurés en spectroscopie d'absorption et d'émission. Dans les premières phases du processus ($R < R_{min}$), tandis que le maximum d'absorption se déplace de près de 30 nm et varie fortement avec le tensioactif utilisé, la position du maximum de fluorescence, tout comme son intensité ne sont pas modifiés. Ce phénomène, qui est également observé en fonction du pH pour des conformations étendue et effondrée, pourrait être lié à un transfert d'énergie entre fluorophores qui masqueraient les chromophores de plus grande énergie de transition [7,8]. Inversement pour $R > R_{min}$,

c'est l'intensité de fluorescence qui est la plus sensible à la concentration en tensioactif, les valeurs de λ_{max} restant relativement constantes.

L'impression obtenue est qu'il est nécessaire d'avoir une majorité de chaînes effondrées pour commencer à observer un effet en fluorescence, sous la forme d'un second maximum, décalé de près de 100 nm vers le rouge. La frontière dépend clairement de l'hydrophobie des tensioactifs et il serait intéressant de vérifier si le HTAB produit un effet en fluorescence avec moins de chaînes effondrées et si la disparition progressive du pic de fluorescence initial est également plus précoce. Cette disparition suggère un remplacement progressif de la structure initiale des micelles mixtes par une nouvelle structure à mesure que ces micelles mixtes s'enrichissent en tensioactif.

Un autre aspect très remarquable est la très faible variation de la position et de la forme de ce second pic de fluorescence avec la longueur des tensioactifs. L'effet observé est à la limite de l'erreur expérimentale, compte tenu du traitement des données nécessaire, mais semble systématique. Là encore il serait intéressant d'avoir des résultats équivalents avec le HTAB pour confirmer la tendance. A forte valeur de R , ce second pic de fluorescence se décale de presque 20 nm vers le bleu et une étude plus approfondie de cet aspect est également nécessaire.

Nos résultats dans leur état actuel suggèrent la transformation des micelles mixtes initiales en une nouvelle structure qui implique vraisemblablement des chaînes isolées et plus de tensioactifs. Des études par des techniques de diffusion du rayonnement de tels systèmes mixtes à concentration plus élevée ont montré que la structure des agrégats micellaires est similaire à celle des phases ordonnées obtenues à fortes concentrations [9-11]. Une possibilité serait donc que le second pic de fluorescence corresponde à des micelles mixtes localement ordonnées parce que plus riches en tensioactif.

Nous avons au cours de ce travail développé des outils d'analyse statistique indispensables à l'exploitation des mesures de diffusion quasi-élastique de la lumière. Du fait de la concentration utilisée et de la très faible intensité diffusée, nous nous trouvons aux limites de la technique. Sans cette analyse statistique, aucune conclusion fiable n'aurait pu émerger. Nous avons également été amenés à

considérer les corrections de filtre interne pour les mesures de fluorescence. Ces corrections, rarement prises en compte de manière quantitative dans la littérature, se sont avérées extrêmement importantes car elles modifient l'intensité des pics observés.

De toutes les expériences effectuées, les seules qui nous donnent une véritable information structurale sont les mesures de diffusion de lumière. Ces résultats nous ont permis de valider le lien pressenti entre l'évolution du maximum d'absorption et l'effondrement des chaînes. Les procédures de mesure et d'analyse étant désormais bien en place, il paraît essentiel de poursuivre cette étude avec par exemple des tensioactifs moins hydrophobes pour lesquelles les mesures d'absorption ont montré un phénomène de complexation largement décalé vers les plus grands rapports de stoechiométrie.

Comme nous l'avons souligné précédemment, l'évolution de λ_{max} en fonction du rapport de stoechiométrie montre une grande sensibilité aux très faibles concentrations en surfactants. Ceci est principalement lié au fait que cette technique sonde une propriété du seul polymère. Si l'apparition du processus coopératif est relativement bien définie, la fin du processus de complexation devrait se concrétiser par l'apparition d'un plateau. On peut donc en théorie déterminer la zone sur laquelle s'étale la transformation. Malheureusement, il est impossible de déduire une quelconque information sur le taux de complexation réel (taux de fixation) et/ou, sur l'existence éventuelle de surfactants libres. Si l'on peut imaginer que la majorité des surfactants les plus hydrophobes sont piégés sur les chaînes et dans les micelles mixtes, il n'en est pas de même pour l'OTAB pour lequel l'inversion du rapport de stoechiométrie ($R > 1$) ne correspond à aucune particularité dans les spectres optiques. Cette information est donc importante pour décrire parfaitement les processus. Des expériences de potentiométrie par électrode sélective devraient donc compléter cette analyse.

L'analyse de la fluorescence montre, pour certaines valeurs de R , la coexistence de deux pics bien résolus. L'origine de la deuxième contribution n'est pas encore très bien comprise. Il pourrait donc être utile de réaliser des expériences de microscopie confocale ($\lambda_{exc} = 370$ nm), pour vérifier si ces types d'émission proviennent d'une seule et même espèce en solution, ou au contraire, d'espèces différentes. Une

expérience alternative pourrait être d'effectuer des expériences de corrélation de fluorescence avec le même objectif.

Nous nous sommes jusqu'à présent cantonnés aux tensioactifs cationiques. Si les interactions avec des tensioactif de charge opposée peuvent sembler naturelles, il est également possible de former des complexes avec des tensioactifs neutres, voire de charge identique [12]. Il serait donc très intéressant de tester ces nouveaux systèmes, d'autant que les interactions motrices étant essentiellement de nature hydrophobe, elles risquent de se retrouver amplifiées par la nature du squelette.

Un postulat initial de notre étude considérait que les micelles de tensioactifs pouvaient constituer des systèmes modèles pour nous aider à mieux comprendre les phénomènes de complexation avec les protéines. Ceci ne semble pas être le cas dans notre système. Les interactions hydrophobes avec le squelette P3TAA conduisent vraisemblablement à l'apparition de micelles mixtes dans lesquelles monomères et tensioactifs sont intimement mélangés. Pour modéliser des interactions avec les protéines il semble en tout cas nécessaire de considérer des systèmes colloïdaux moins déformables.

En outre il semble vraisemblable que le caractère dynamique de ces micelles puisse jouer un rôle qui reste à étudier. Un exemple typique concerne le rôle de la longueur des tensioactifs sur l'amplitude du second pic de fluorescence. Ces variations d'amplitude peuvent être associées à des morphologies différentes, plus ou moins ordonnées, mais une pénétrabilité dynamique accrue pourrait également conduire à une inhibition partielle de fluorescence pour les micelles mixtes formées avec des tensioactifs peu hydrophobes. Le rôle exact d'un ordre local pourrait être exploré en utilisant un P3TAA régiorégulier qui devrait favoriser l'apparition de phases ordonnées locales si elles existent. Des expériences de fluorescence conçues pour mesurer le temps de vie des micelles seraient également les bienvenues.

Dans cette étude, nous nous sommes efforcés d'éviter les ajouts de tensioactifs sous forme micellaire, et par conséquent, avons toujours travaillé à des concentrations finales inférieures à la cmc. Dans ces conditions, nous n'avons pas observé d'effets cinétiques. La façon de préparer la solution, pour une composition donnée, et donc, finalement, la question de la réversibilité du processus de

complexation sont des aspects régulièrement évoqués dans la littérature [9,13-15]. Ils mériteraient d'être étudiés en détail avec notre système très hydrophobe, dont la fluorescence importante observée pour de grandes valeurs de R pourrait se révéler une sonde intéressante de ces effets cinétiques.

REFERENCES

- [1] *Polymer-Surfactant Systems*, J. C. T. Kwak, Ed.; Marcel Dekker: New York, **1998**; Vol. 77.
- [2] K. Shirahama, in *Polymer-Surfactant Systems*, J. C. T. Kwak, Ed.; Marcel Dekker: New York, **1998**; Vol. 77.
- [3] P. S. Kuhn, A. Diehl, *Phys. Rev. E*, **2007**, 76, 041807.
- [4] S. M. Mel'nikov, V. G. Sergeev, K. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 2401 ; **1995**, 117, 9951.
- [5] H. Diamant, D. Andelman, *Europhys. Lett.*, **1999**, 48, 170.
- [6] C.D. Bain, P.M. Claesson, D. Langevin, R. Meszaros, T. Nylander, C. Stubenrauch, S. Titmuss, R. von Klitzing, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2010**, 155, 32.
- [7] B. J. Schwartz, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2003**, 54, 141.
- [8] R. Traiphol, N. Charoenthai, T. Srihirin, T. Kerdcharoen, T. Osotchan, T. Maturros, *Polymer*, **2007**, 48, 813.
- [9] J.-F. Berret, G. Cristobal, P. Hervé, J. Oberdisse, I. Grillo, *Eur. Phys. J. E*, **2003**, 9, 301.
- [10] J.-F. Berret, B. Vigolo, R. Eng, P. Hervé, I. Grillo, L. Yang, *Macromolecules*, **2004**, 37, 4922.
- [11] S. Trabelsi, S. Guillot, H. Ritacco, F. Boué, D. Langevin, *Eur. Phys. J. E*, **2007**, 23,305.
- [12] H. D. Burrows, V. M. M. Lobo, J. Pina, M. L. Ramos, J. Seixas de Melo, A. J. M. Valente, M. J. Tapia, S. Pradhan, U. Scherf, S. I. Hintschich, C. Rothe, A. P. Monkman, *Colloids Surf. A*, **2005**, 270-271, 61.
- [13] A. Naderia, P. M. Claesson, M. Bergström, A. Dédinaité, *Colloids Surf. A*, **2005**, 253, 83.
- [14] A. Mezei, R. Meszaros, I. Varga, T. Gilanyi, *Langmuir*, **2007**, 23, 4237.
- [15] C. Mantzaridis, G. Mountrichas, S. Pispas, *J. Phys. Chem. B*, **2009**, 113, 7064.

ANNEXES

Annexe A : Correction des effets de filtre interne	137
Annexe B : Choix des paramètres d'entrée du programme CONTIN	139
Annexe C : Analyse statistique des résultats de CONTIN	145
Annexe D : Structures chimiques des polymères cités	153

Annexe A CORRECTION DES EFFETS DE FILTRE INTERNE

Le principe de la correction des effets de filtre interne est très simple puisque cette correction repose sur l'application de la loi de Beer-Lambert aux transmissions à travers l'échantillon de la lumière d'excitation et de la lumière émise. En pratique, cette correction nécessite la mesure du spectre d'absorption et la connaissance de la géométrie de mesure. Dans le cas du FluoroMax4, nous avons la double chance d'avoir une géométrie de mesure simple dont les cotes nous ont été communiquées par le constructeur. La figure A.1 montre un extrait du plan centré sur la cellule de mesure et schématisant la focalisation du faisceau d'excitation et la collecte de l'intensité émise au moyen de deux miroirs concaves identiques.

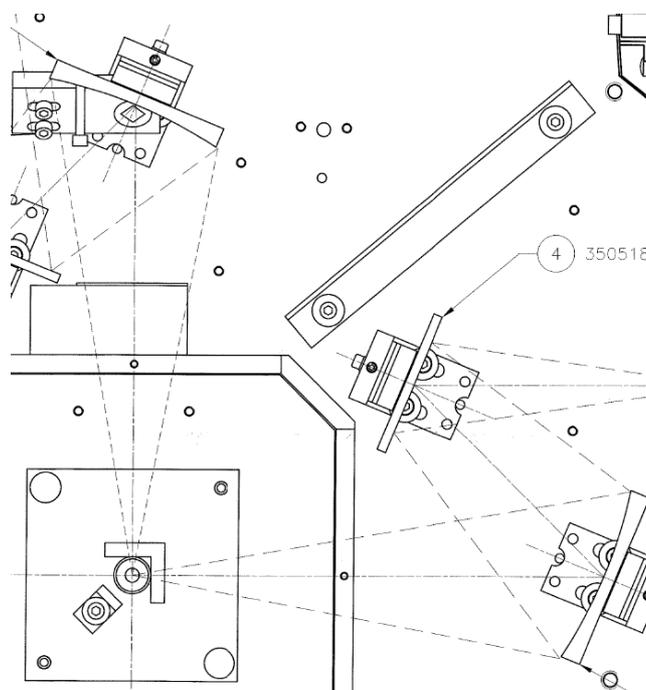


Figure A.1 : Plan de l'optique d'illumination et de collecte de l'intensité émise.

Pour l'excitation et pour l'émission, le centre de la cellule est le sommet d'un angle $2\psi = 0.38 \text{ rad}$ ($\approx 22^\circ$) sous-tendu par les bords des miroirs. L'atténuation des faisceaux incidents et collectés est donc donnée par une moyenne de l'atténuation calculée sur cette ouverture angulaire. Si L est le côté de la cellule de mesure, la fonction de transfert Tr définie par le rapport entre l'intensité émise mesurée et l'intensité émise vraie, $Tr = I_{obs}/I_{vraie}$, sera donnée par :

$$Tr(\lambda_{exc}, \lambda_{em}, C, L) = \frac{\int_0^\psi d\theta \exp(-A_{exc}L/2 \cos(\theta)) \int_0^\psi d\theta \exp(-A_{em}L/2 \cos(\theta))}{\left(\int_0^\psi d\theta\right)^2} \quad A.1$$

où A_{exc} et A_{em} sont les coefficients d'absorption à la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et à la longueur d'onde d'émission λ_{em} . Cette équation peut être exprimée en termes des coefficients d'extinction molaires correspondants :

$$Tr(\lambda_{exc}, \lambda_{em}, C, L) = \frac{\int_0^\psi d\theta 10^{-\varepsilon_{exc}CL/2 \cos(\theta)} \int_0^\psi d\theta 10^{-\varepsilon_{em}CL/2 \cos(\theta)}}{\left(\int_0^\psi d\theta\right)^2} \quad A.2$$

En pratique, l'angle ψ étant petit, l'intégration numérique de cette formule donne des résultats très peu différents de l'approximation :

$$Tr(\lambda_{exc}, \lambda_{em}, C, L) \approx 10^{-(\varepsilon_{exc} + \varepsilon_{em})CL/2} \quad A.3$$

comme le montre la figure A.2.

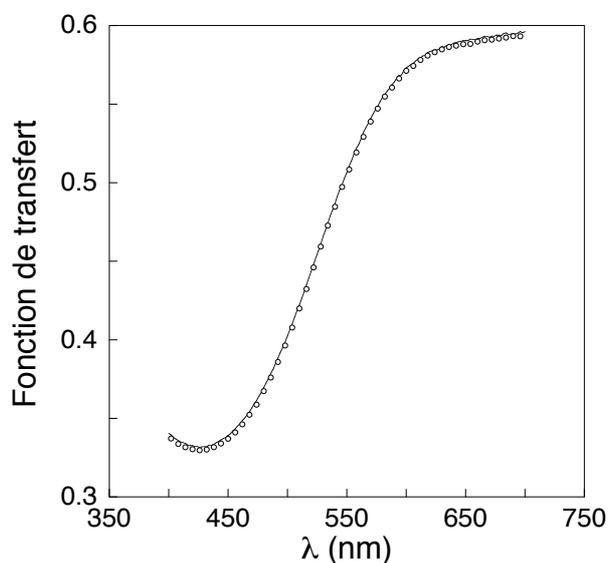


Figure A.2 : Fonction de transfert pour la correction des effets de filtre interne : calcul exact (équation A.2) et approximation (équation A.3). Les calculs sont effectués avec le spectre d'absorption $\varepsilon(\lambda)$ du polymère, $L = 1$ cm et $C_p = 0,176$ mM.

Annexe B CHOIX DES PARAMETRES D'ENTREE DU PROGRAMME CONTIN

L'utilisateur de CONTIN doit choisir certains paramètres d'entrée et ses choix influencent la solution vers laquelle converge CONTIN. Des conseils pour le guider ont été donnés dans les articles originaux par le concepteur du programme. Nous voulons présenter ici quelques options courantes, les choix que nous avons effectués et leur influence sur la solution mathématique obtenue à partir d'un spectre donné, ici le spectre moyen correspondant à la solution de P3TAA, discuté dans le chapitre III.

Nos choix sont gouvernés par la prise en compte du faible rapport signal/bruit de nos échantillons et l'influence des fluctuations d'intensité dues au solvant qui diminuent l'amplitude de la fonction de corrélation (chapitre III). Ces fluctuations ont des temps caractéristiques inférieurs à la μs qui ne peuvent être mesurés par notre corrélateur.

Les choix discutés dans cette annexe concernent :

- la pondération des résidus,
- l'intervalle des temps caractéristiques autorisés $[\tau_{min}, \tau_{max}]$,
- l'intervalle des temps d'échantillonnage de la fonction de corrélation $[t_{min}, t_{max}]$,
- la résolution de la solution fixée par le nombre N_g de points pris dans $[\tau_{min}, \tau_{max}]$.

B.1 Pondération des résidus

Un premier choix important, souvent esquivé parce qu'il existe une valeur par défaut, est celui qui concerne la pondération des résidus, l'ensemble de valeurs $\{w_k\}$ dans l'équation (II.20). La valeur par défaut conduit à pondérer les résidus en accordant moins de poids aux valeurs de la fonction de corrélation proche de l'asymptote. Ce choix par défaut se justifie la plupart du temps parce que ces points ont une moins bonne statistique de comptage. Pourtant Provencher conseille de vérifier les effets de cette pondération et de préférer l'absence de pondération en cas de doute. Notre cas est un peu particulier, puisque, comme nous l'avons vu au chapitre III, le faible rapport signal/bruit de nos échantillons entraîne une perte importante de corrélation par le fait des fluctuations très rapides ($\sim \mu\text{s}$) de l'intensité diffusée par le solvant. En

conséquence, quel que soit le temps d'acquisition, la fonction de corrélation présente toujours des fluctuations statistiques aux temps courts. C'est pour cette raison que nous avons calculé une fonction de corrélation moyenne à partir d'un grand nombre de mesures indépendantes. Néanmoins les fonctions de corrélations individuelles restent bruitées et si on les analyse avec des résidus pondérés, le poids exagéré donnée à l'origine de la fonction de corrélation donne des résultats très variables. En conséquence, le nombre de spectres à écarter dans les statistiques augmente beaucoup. Après quelques essais, nous avons donc adopté définitivement l'absence de pondération pour toutes nos analyses.

B.2 Intervalle d'analyse [τ_{min} , τ_{max}]

L'intervalle [τ_{min} , τ_{max}] des temps caractéristiques dans lequel la solution est cherchée ne peut être spécifié par défaut. Il est dangereux de l'élargir le plus possible en partant du principe que de cette manière on ne manquera aucun temps de relaxation. En effet, du bruit analysé dans une fenêtre de temps qui n'a aucune réalité physique pour l'échantillon mesuré peut perturber le résultat dans la gamme de temps pertinente parce que la solution mathématique est optimisée globalement. Inversement si du bruit existe dans une fenêtre de temps donnée, exclure cette fenêtre parce qu'elle ne correspond pas à la gamme intéressante du point de vue du résultat recherché peut également conduire à des artefacts. Provencher conseille de choisir sa gamme de temps caractéristiques, en fonction de l'intervalle de mesure considéré [t_{min} , t_{max}], en utilisant le critère : $t_{min} \leq \tau \leq t_{max} / 100$. Nous avons systématiquement utilisé $\tau_{max} = t_{max} / 100$.

Par contre, nous avons une difficulté liée à l'existence de temps de relaxation courts inférieurs à t_{min} que nous ne pouvons pas mesurer et nous ne pouvons pas introduire les valeurs de τ_{min} adaptées. La figure B.1 montre l'effet de la valeur de τ_{min} sur la solution obtenue pour une valeur constante de t_{min} .

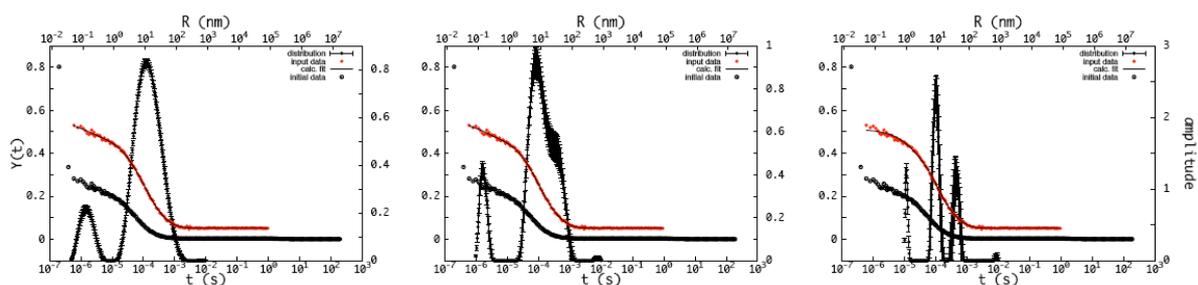


Figure B.1 : Solutions obtenues en variant τ_{min} : gauche) $\tau_{min} = 0,5 \mu s$; centre) $\tau_{min} = 1 \mu s$; droite) $\tau_{min} = 10 \mu s$. Paramètres communs : $N_g = 200$, $t_{min} = 0,6 \mu s$, $t_{max} = 1 s$, $\tau_{max} = 10 ms$.

En ne donnant pas au programme la possibilité d'utiliser les temps caractéristiques les plus courts possibles ($\tau_{min} = t_{min}$), on l'oblige à accumuler les composantes rapides qui existent dans la fonction de corrélation au voisinage de la valeur de τ_{min} imposée. L'influence sur la résolution du pic principal en deux pics et sur les barres d'erreurs est claire. On peut noter qu'à part une petite différence aux temps très courts dans la figure de droite, l'oeil ne discerne aucune différence dans la qualité de l'ajustement des points expérimentaux (en rouge) par la solution trouvée par CONTIN (ligne continue).

B.3 Intervalle d'échantillonnage [t_{min} , t_{max}]

La limite inférieure du temps minimal d'échantillonnage est fixée naturellement par la construction du corrélateur. Dans notre cas elle est de $0,2 \mu s$ et il n'y a que 4 points expérimentaux dans la première décade entre $0,1 \mu s$ et $1 \mu s$. En comparaison la décade suivante en compte 24. C'est la raison pour laquelle les quatre premiers points expérimentaux sont souvent exclus de l'analyse. Peu de systèmes physiques justifient leur emploi et ils sont souvent entachés d'erreur par la contribution du solvant.

La limite supérieure du temps maximal d'échantillonnage est elle aussi fixée par la construction du corrélateur à presque une heure ($3436,97... s$) mais en pratique elle est d'abord fonction de la durée de l'acquisition, qui permet ou non de remplir les canaux du corrélateur avec des données. A cela s'ajoute la statistique d'accumulation des valeurs expérimentales à mesure que le temps de corrélation du

canal se rapproche de la durée d'acquisition. Dans notre cas, au vu de cette statistique, nous avons posé $t_{max} = 1$ s pour toutes les acquisitions de 600 s. Sur les figures, ceci correspond au fait que les temps expérimentaux analysés (en rouge) s'étendent moins loin que les temps expérimentaux disponibles (en noir).

La figure B.2 montre l'influence de la valeur de t_{min} sur la solution obtenue pour une valeur constante de $\tau_{min} = 1 \mu\text{s}$.

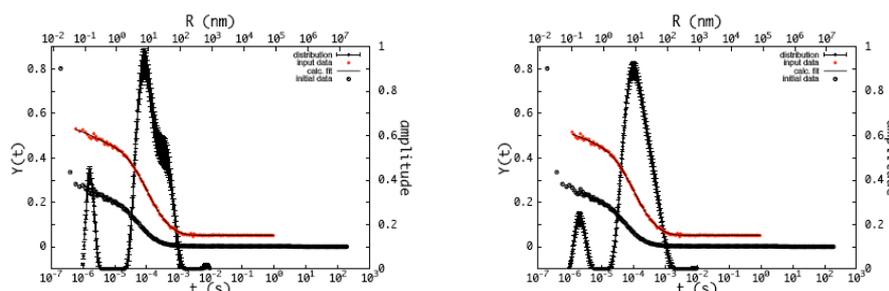


Figure B.2 : Solutions obtenues en variant t_{min} : gauche) $t_{min} = 0,6 \mu\text{s}$; droite) $t_{min} = 1 \mu\text{s}$.
Paramètres communs : $N_g = 200$, $\tau_{min} = 1 \mu\text{s}$, $\tau_{max} = 0.01$ s, $t_{max} = 1$ s.

Le fait d'inclure 2 points expérimentaux supplémentaires inférieurs à $1 \mu\text{s}$ (gauche) donne au programme un peu plus d'information sur les temps de relaxation rapides et il augmente l'intensité relative du pic correspondant dans la distribution. Ceci a une influence sur le pic principal dont l'épaule devient plus visible par rapport à la figure de droite. Il peut néanmoins exister un doute sur la qualité de ces deux points expérimentaux puisqu'aux deux temps les plus courts ($0,2$ et $0,4 \mu\text{s}$, en noir), qui ne sont pas pris en compte, les valeurs correspondantes de la fonction de corrélation dévient très fortement par rapport aux autres valeurs.

B.4 Résolution de la solution cherchée : nombre de temps de relaxation N_g

Les progrès des capacités de calcul ouvre dans ce domaine des possibilités qui n'étaient pas envisagées par Provencher en 1984. Les corrélateurs de cette époque, à 96 canaux (pour les plus riches) échelonnés sur une base de temps linéaire, n'avaient pas non plus beaucoup de points communs avec les corrélateurs modernes à 256 canaux répartis sur une base de temps logarithmique. Pour ces raisons, utiliser des valeurs $N_g \geq 50$ était à la fois prohibitif en temps de calcul et peu sensé

parce que le nombre de points expérimentaux était souvent inférieur à cette valeur. Dans ces conditions, augmenter la résolution de la solution ne permet pas de trouver une information supplémentaire.

Le nombre de points expérimentaux dont nous disposons avec notre valeur $t_{max} = 1$ s est à peu près 160 et, suivant le même critère, notre choix pour N_g n'a pas besoin de dépasser cette valeur. La figure B.3 montre l'influence de la résolution de la solution cherchée sur le résultat obtenu.

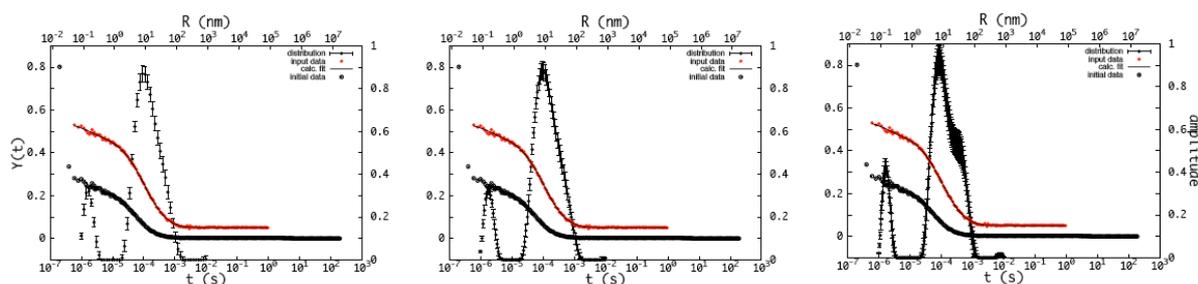


Figure B.3 : Solutions obtenues en variant N_g : gauche) $N_g = 50$; centre) $N_g = 100$; droite) $N_g = 200$. Paramètres communs : $t_{min} = 0,6 \mu s$, $t_{max} = 1$ s, $\tau_{min} = 1 \mu s$, $\tau_{max} = 10$ ms.

Dans le cas présent, l'augmentation de N_g n'apporte aucune information supplémentaire et la forme de la distribution reste la même. La visibilité plus grande de l'épaule pour $N_g = 200$ (droite) est compensée par l'augmentation simultanée des barres d'erreurs calculées par CONTIN.

Néanmoins, dans le cas des distributions très étroites obtenues pour les taux de complexation élevés (chapitre IV), l'utilisation d'une résolution trop faible gêne l'ajustement automatique ultérieur par des pics de distribution log-normale (annexe C). En particulier dès que les valeurs d'ajustement finales se situent trop à l'écart des valeurs d'essai, la procédure ne converge plus si on ne l'aide pas avec des valeurs d'essai plus proches de la valeur finale. Du coup la procédure automatique accommode moins bien les fluctuations des paramètres de pics et le nombre de spectres rejetés augmente, ce qui diminue la valeur de l'analyse statistique.

Comme nous tenions à conserver le même ensemble de paramètres d'entrée pour toutes les expériences, nous avons donc gardé la valeur $N_g = 200$, tout en sachant qu'elle ne correspond pas à une densité d'informations réelle. Elle reste toutefois du même ordre de grandeur que le nombre de points expérimentaux et ne doit pas

généraler de grosses erreurs. La figure B.4, construite à partir d'analyses avec $N_g = 100$, est à comparer avec la figure IV.6, pour laquelle $N_g = 200$. Nous vérifions ainsi que notre valeur $N_g = 200$ ne change pas l'allure générale des distributions obtenues.

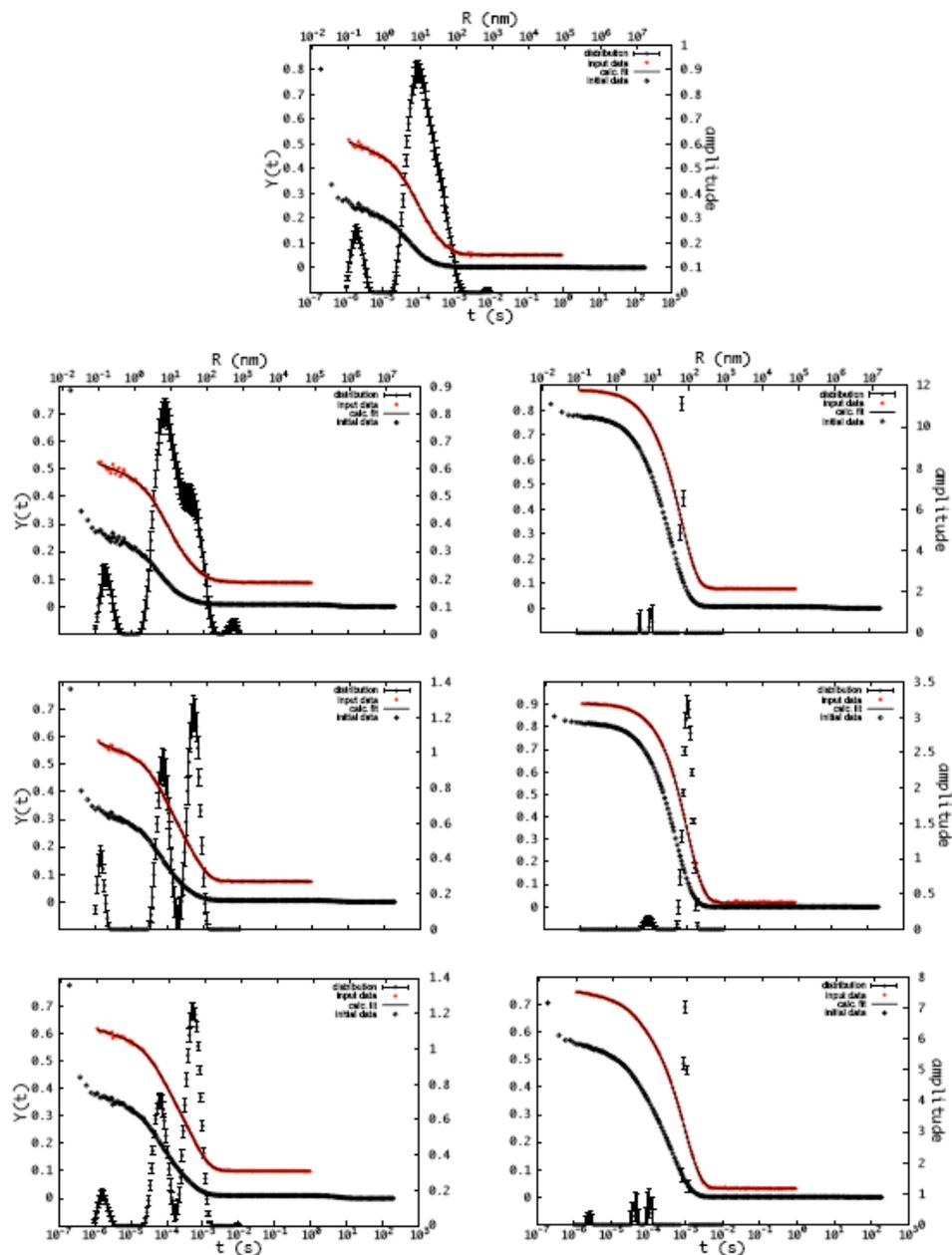


Figure B.4 : Solutions obtenues par CONTIN sur la série d'échantillons de P3TAA/DoTAB avec les paramètres : $N_g = 100$, $t_{min} = 0,6 \mu s$, $t_{max} = 1 s$, $\tau_{min} = 1 \mu s$, $\tau_{max} = 10 ms$.

REFERENCES

- [1] S. W. Provencher, *Comp. Phys. Comm.*, **1982**, 27 , 213 ; **1982**, 27 , 229.

Annexe C ANALYSE STATISTIQUE DES RESULTATS DE CONTIN

Cette annexe détaille la procédure d'analyse statistique des résultats de diffusion quasi-élastique de lumière. Nous voulons estimer les erreurs effectuées sur la détermination de la distribution des temps caractéristiques par CONTIN. En principe le programme estime des barres d'erreurs sur les points de cette distribution (fig. C.1) mais cette information est plus difficile à exploiter que la mesure de la moyenne des paramètres et de leur écart-type sur une série de déterminations.

Un problème supplémentaire survient quand la distribution varie qualitativement d'une mesure à l'autre, par exemple quand elle est tantôt monomodale tantôt bimodale. Il faut alors trouver une méthode, qui ne repose pas sur le choix personnel de l'analyste, pour trancher entre les deux solutions qualitativement différentes.

La méthode que nous proposons repose sur le calcul d'une fonction de corrélation moyenne à partir d'un ensemble de mesures de cette quantité et sur la quantification des déviations de ces mesures individuelles par rapport à la moyenne. Cette dernière est calculée suivant la définition utilisée pour les échantillons non-ergodiques comme les gels polymères (R. Skouri et al, *Europhys. Lett.*, **1993**, 23, 635) :

$$g_m^{(2)}(t) = \frac{\sum_{i=1}^{30} I_i^2 g_i^{(2)}(t)}{\sum_{i=1}^{30} I_i^2} \quad \text{C.1}$$

où I_i est l'intensité moyenne mesurée pendant l'acquisition i . Cette précaution est nécessaire parce que la ligne de base fluctue pour chacune des 30 mesures. Cette moyenne permet de lisser les fluctuations de la fonction de corrélation aux temps courts et aux temps longs. La distribution de temps de relaxation déterminée par CONTIN à partir de cette fonction de corrélation moyenne est la moins sensible aux fluctuations statistiques de $g^{(2)}(t)$ et elle est la plus fiable.

La figure C.1 montre les 30 fonctions de corrélation mesurées sur une solution de P3TAA pur ($C_p = 0,176$ mM) et la fonction de corrélation moyenne correspondante (dernière vignette en bas à droite avec l'étiquette *avrg*). La planche C.1 ainsi que les planches suivantes sont générées automatiquement au cours d'un traitement en

arrière-plan (batch mode) de toutes les mesures importées depuis le corrélateur ALV. Pour ce traitement tous les paramètres d'entrée de CONTIN (cf. Annexe A) sont gardés identiques. Ces planches de résultats sont sauvegardées dans un document unique au format PDF qui permet de comparer les résultats d'un coup d'oeil ou de grossir certains détails.

Dans un second temps, l'examen des planches C.1 à C.4 permet de repérer d'éventuelles mesures ou analyses aberrantes : passages de poussières pendant la mesure, valeurs d'asymptote aberrantes, répartition non-aléatoire des résidus, etc. S'il existe de telles aberrations, les mesures correspondantes sont éliminées et un nouveau calcul de la fonction de corrélation moyenne est effectué.

Si toutes les mesures sont satisfaisantes, nous estimons que le calcul de la fonction moyenne l'est aussi et que son analyse par CONTIN produit une distribution de temps de relaxation typique de l'échantillon et définissant comment nous devons quantifier les distributions de temps. Pour la solution de polymère examinée ici, nous cherchons donc une somme de deux distributions log-normales pour tenir compte de l'épaule visible dans la distribution de temps typique. La procédure est relancée en incluant l'ajustement souhaité sur les distributions de temps de relaxation. La planche C.5 permet alors d'avoir une vue synthétique des ajustements effectués sur chaque analyse de CONTIN et d'éliminer ceux qui ne sont pas comparables à l'ajustement effectué sur la distribution de temps typique. Dans le cas de l'échantillon considéré ici, nous avons éliminé à cette étape les analyses des mesures portant les numéros 0038-0041, 0051, 0057 soit 6 sur les 30.

La procédure effectue ensuite les statistiques sur les analyses restantes et produit le fichier de résultats du tableau C.I. Dans ce travail, les figures utilisent la valeur typique A_{typ} d'un paramètre, obtenue à partir de la distribution de temps typique produite par l'analyse de la fonction de corrélation moyenne. Sur l'ensemble des analyses conservées, nous calculons une valeur moyenne A_m et une déviation standard ΔA qui fournit une estimation de l'erreur sur A_{typ} . Ainsi à partir du tableau C.I, la valeur de R_1 adoptée pour la solution de P3TAA pur est :

$$R_1 = 7,69 \pm 0,634 = 7,7 \pm 0,7 \text{ nm}$$

En général, on peut vérifier que : $|A_{typ} - A_m| < \Delta A$.

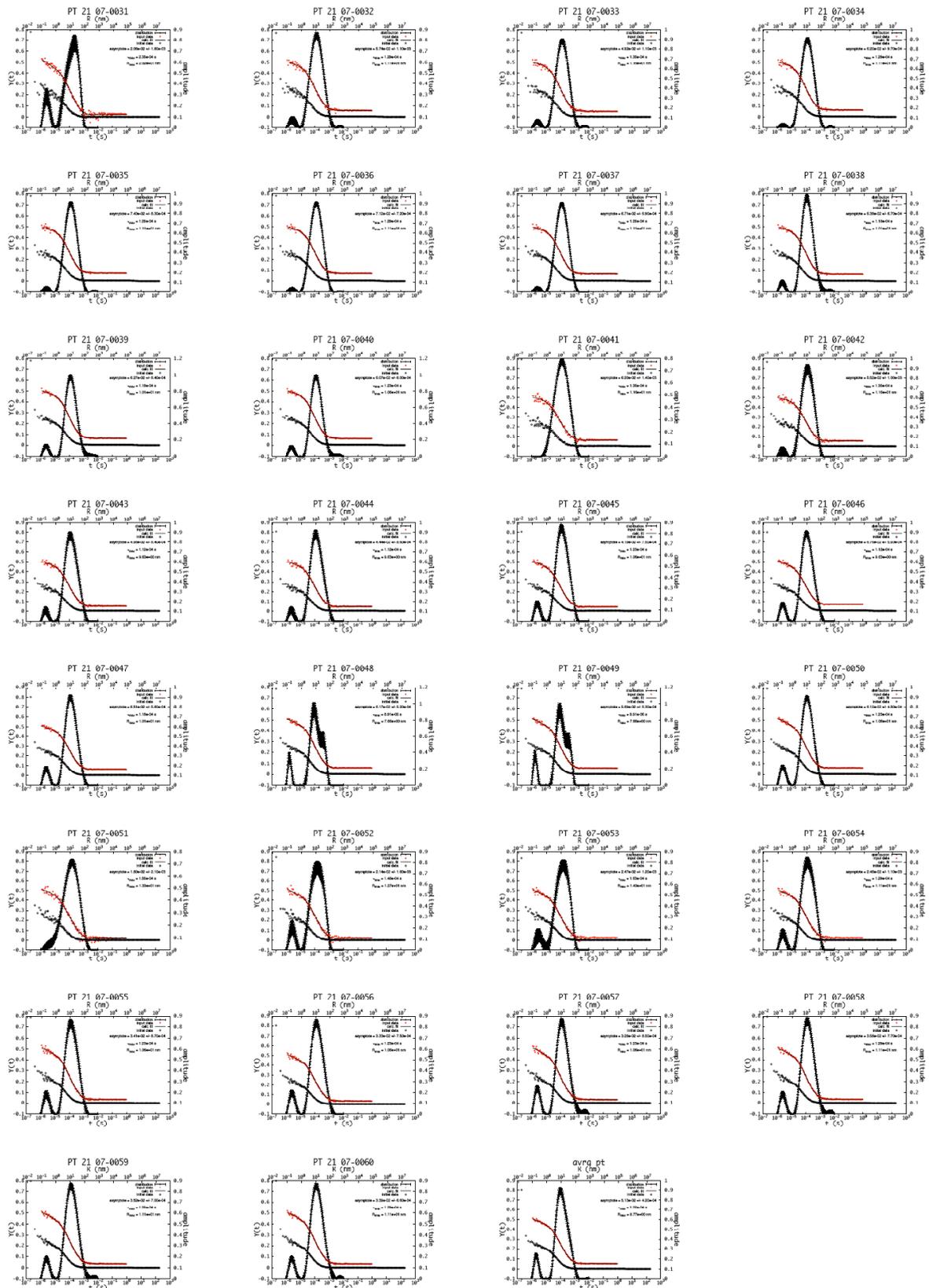


Figure C.1 : Planche synthétique des données analysées et de la distribution des temps de relaxation : données initiales $g^{(2)}(t)-1$ (cercles), données analysées $(g^{(2)}(t)-1)^{1/2}$ (disques rouges), fonction d'ajustement produite par CONTIN (ligne continue), distribution des temps de relaxation (disques noirs).

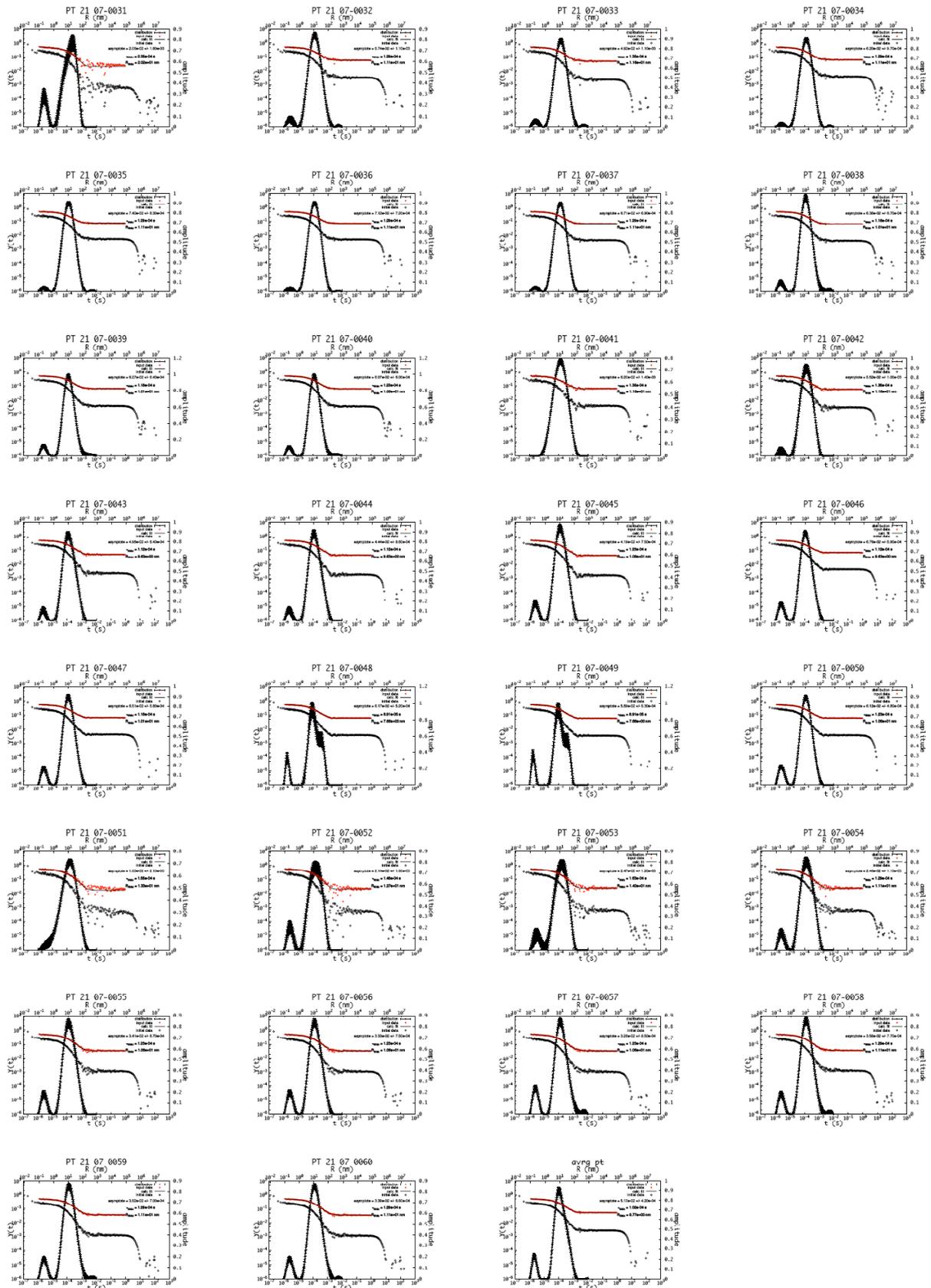


Figure C.2 : Planche synthétique contenant les mêmes données que la figure C.1, avec les fonctions de corrélations en coordonnées logarithmiques.

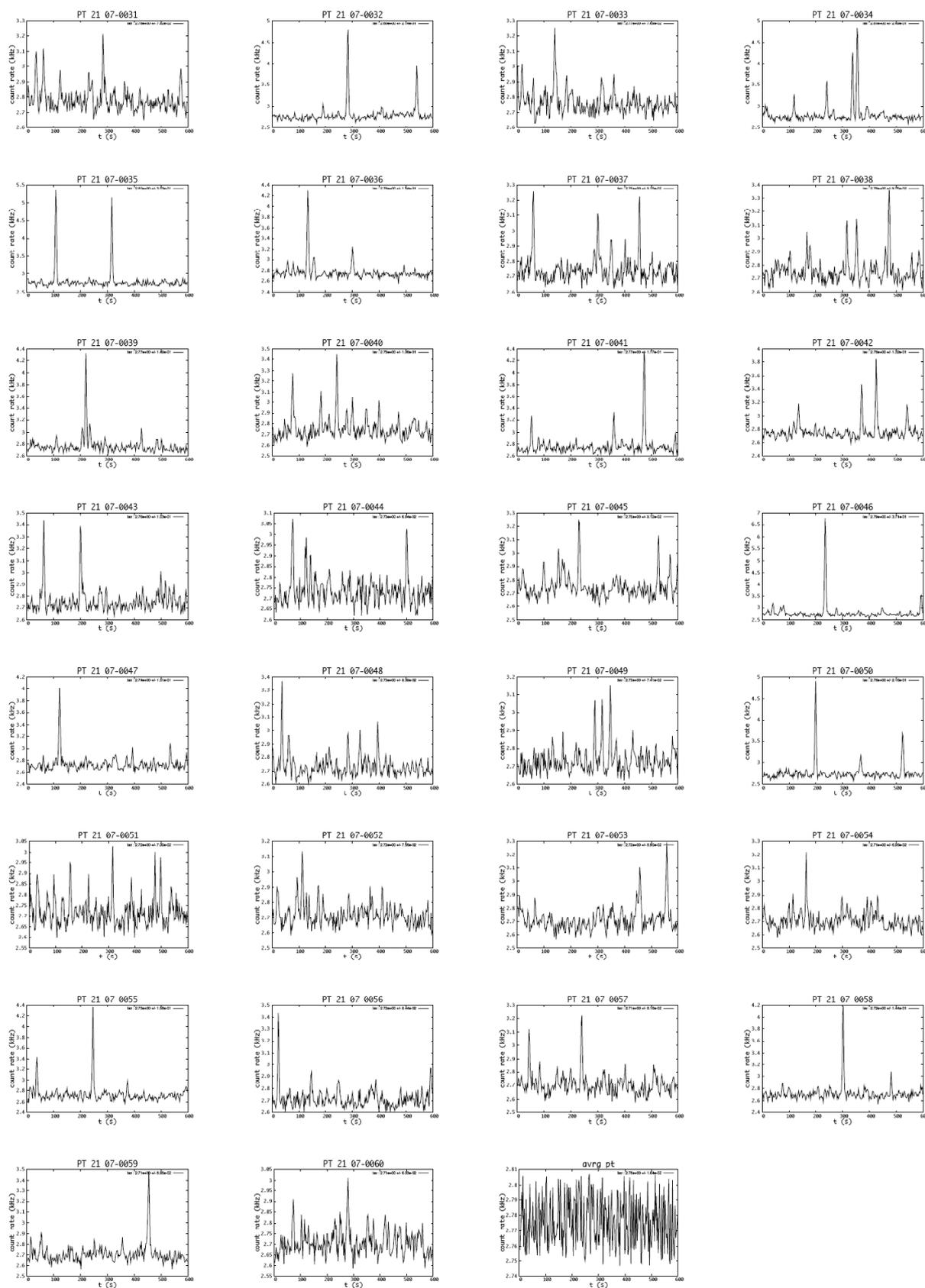


Figure C.3 : Planche synthétique présentant les traces des intensités diffusées pendant l'acquisition des fonctions de corrélation.

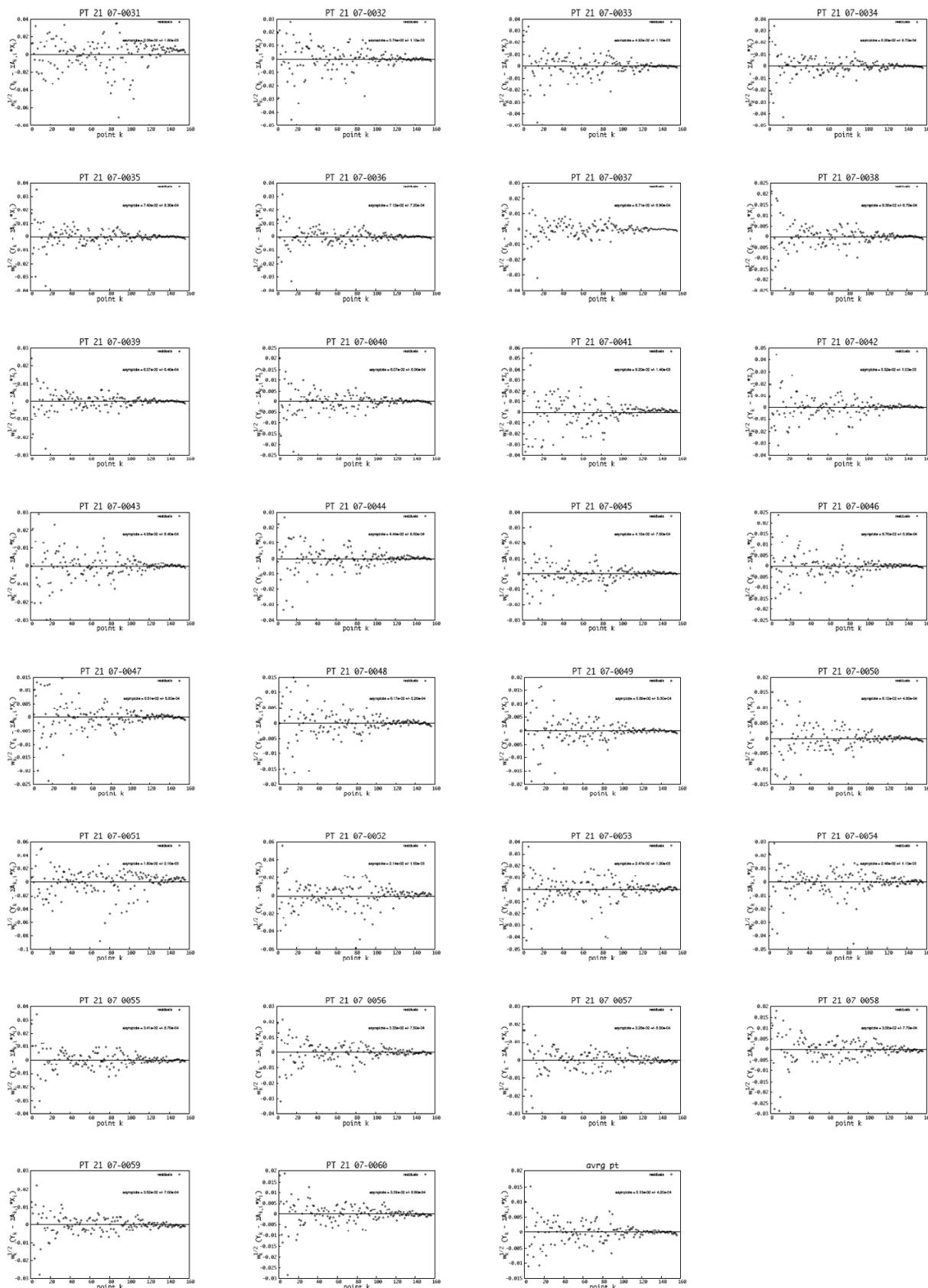


Figure C.4 : Planche synthétique montrant la répartition des résidus pondérés entre les points expérimentaux et la fonction de corrélation calculée par CONTIN.

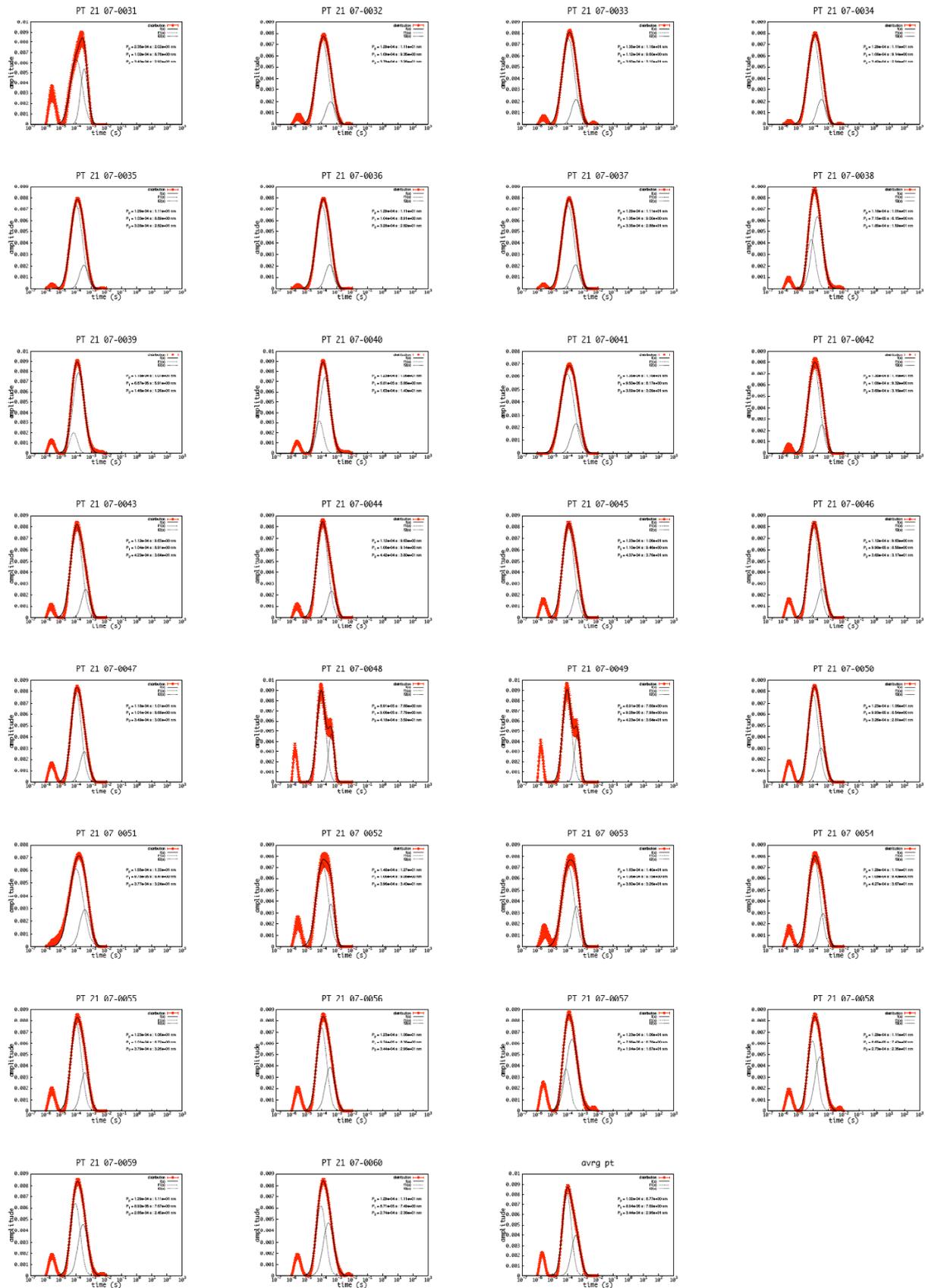


Figure C.5 : Planche synthétique des distributions de temps de relaxation déterminées par CONTIN (disques rouges) et des ajustements correspondants du pic principal par la somme (ligne continue) de deux distributions log-normales (pointillés).

Batch analysis of 24 files in 600/PT_21_07_600
 PT_21_07-0031 ; PT_21_07-0032 ; PT_21_07-0033 ; PT_21_07-0034 ; PT_21_07-0035 ; PT_21_07-0036 ;
 PT_21_07-0037 ; PT_21_07-0042 ; PT_21_07-0043 ; PT_21_07-0044 ; PT_21_07-0045 ; PT_21_07-0046 ;
 PT_21_07-0047 ; PT_21_07-0048 ; PT_21_07-0049 ; PT_21_07-0050 ; PT_21_07-0052 ; PT_21_07-0053 ;
 PT_21_07-0054 ; PT_21_07-0055 ; PT_21_07-0056 ; PT_21_07-0058 ; PT_21_07-0059 ; PT_21_07-0060 ;

Parameters for CONTIN and fit

1.000e-06 < time [s] < 1.000e+00
 1.000e-06 < Tau [s] < 1.000e-02
 Free baseline
 Unweighted residuals
 Number of grid points : 200
 3.162e-05 < 2 peaks < 1.000e-02

Average values on the file set

Peak 1
 Amplitude : 7.52e-03 +/- 7.31e-04
 Position [s] : 1.01e-04 +/- 7.37e-06
 Position [nm] : 8.72e+00 +/- 6.34e-01
 Width : 5.14e-01 +/- 5.09e-02
 Relative area : 7.57e-01 +/- 9.10e-02

Peak 2
 Amplitude : 3.21e-03 +/- 1.08e-03
 Position [s] : 3.64e-04 +/- 4.94e-05
 Position [nm] : 3.13e+01 +/- 4.24e+00
 Width : 3.90e-01 +/- 5.49e-02
 Relative area : 2.43e-01 +/- 9.10e-02

Intensity [kHz] : 2.75e+00 +/- 3.11e-02
 Intensity fluctuations [kHz] : 1.34e-01 +/- 8.15e-02
 g(0) : 0.474 +/- 0.026
 Asymptote : 4.79e-02 +/- 1.69e-02

Average correlation function

Peak 1
 Amplitude : 8.13e-03
 Position [s] : 8.94e-05
 Position [nm] : 7.69e+00
 Width : 4.20e-01
 Relative area : 6.75e-01

Peak 2
 Amplitude : 3.97e-03
 Position [s] : 3.44e-04
 Position [nm] : 2.96e+01
 Width : 4.15e-01
 Relative area : 3.25e-01

g(0) : 0.479
 Asymptote : 5.13e-02

Tableau C.I : Fichier de résultats obtenus après l'analyse statistique.

Annexe D STRUCTURES CHIMIQUES DES POLYMERES CITES

Cette annexe réunit les structures chimiques, les noms complets et les acronymes des polymères conjugués cités dans ce travail.

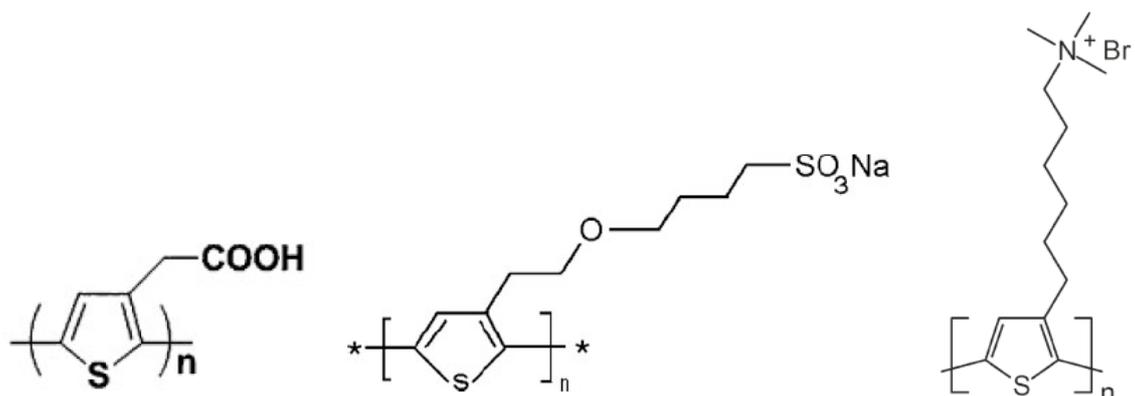


Figure D.1 : Polyélectrolytes à squelette polythiophène :

P3TAA : poly(3-thiophen acetic acid) (gauche)

PTE-BS : poly[2-(3-thienyl)ethoxy-4-butylsulfonate] (centre)

P3TMAHT : poly[3-(6-trimethylammoniumhexyl)thiophene] bromide (droite)

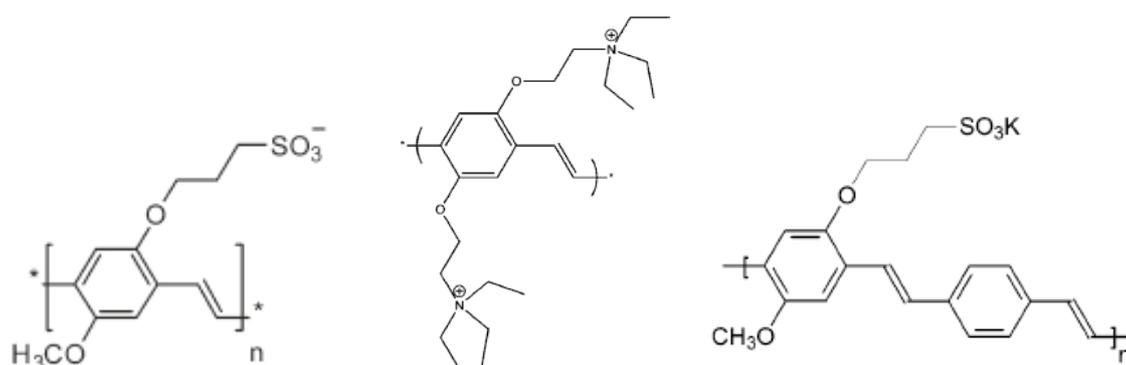


Figure D.2 : Polyélectrolytes à squelette poly(phénylène vinylène) (PPV) :

MPS-PPV : poly(2,5-methoxy-propyloxysulfonate phenylene vinylene) (gauche)

TEAO-PPV : poly{2,5-bis[3-(N,N,N-triethylammonium bromide)-1-oxapropyl]-1,4-phenylene-vinylene} (centre)

CO-MPS-PPV : poly[(2-methoxy-5-propyloxysulfonate-1,4-phenylene vinylene)-alt-(1,4-phenylene vinylene)] (droite).

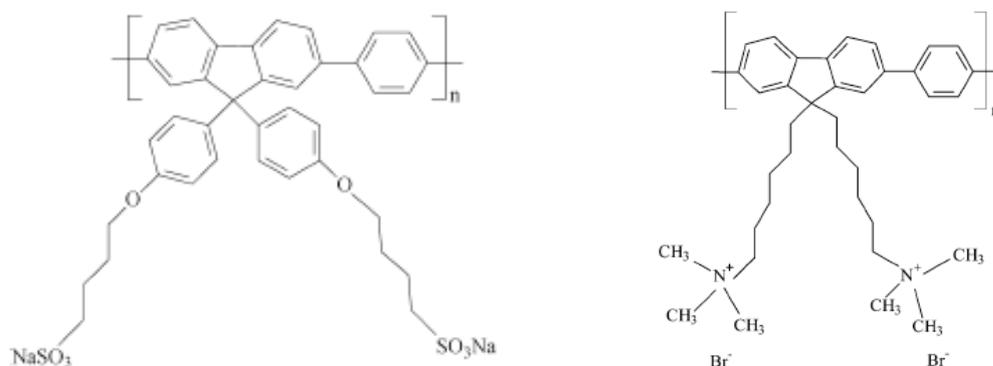


Figure D.3 : Polyélectrolytes à squelette poly(fluorène phénylène) :

PBS-PFP : poly{1,4-phenylene[9,9-bis(4-phenoxybutylsulfonate)] fluorene-2,7-diyl} (gauche)

HTMA-PFP : poly-(9,9-bis(6'-N,N,N-triméthylammonium)hexyl-fluorene phenylene bromide) (droite).

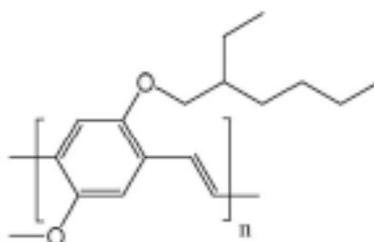


Figure D.4 : Polymère neutre à squelette poly(phénylène vinylène) (PPV) :

MEH-PPV : Poly[2-methoxy-5-((2'-ethylhexyl)oxy)-1,4-phenylenevinylene]

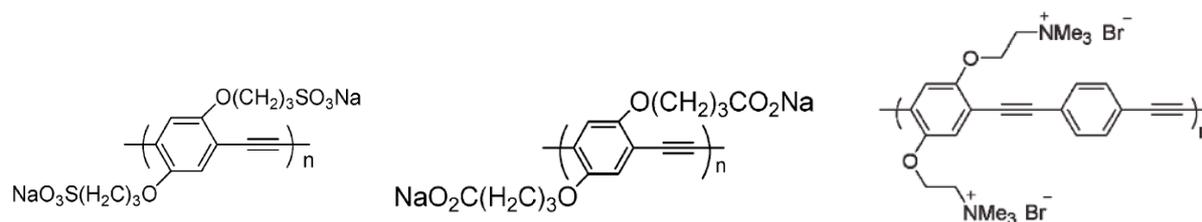


Figure D.5 : Polymère à squelette poly(phénylène éthylnène) (PPE) :

PPE-SO₃Na : poly[2,5-bis(3-sulfonatopropoxy)-1,4-phenylethylnylene] (gauche)

PPE-CO₂Na : (centre)

PPE-TMA : (droite)

INTERACTIONS ENTRE POLYELECTROLYTES CONJUGUES ET TENSIOACTIFS DE CHARGES OPPOSEES

Nous étudions les complexes formés en solutions tamponnées très diluées à partir d'un polyanion conjugué, le poly(3-thiophène acide acétique), et des tensioactifs cationiques. Nous varions le rapport $R = [\text{tensioactif}]/[\text{monomère}]$ ($10^{-5} < R < 100$) et la longueur des parties hydrophobes des tensioactifs. Nous mesurons l'absorption UV-visible et la fluorescence des complexes ainsi que leur taille. Nous montrons que l'absorption UV-visible permet de mesurer la concentration d'agrégation critique (cac) entre polyélectrolytes et tensioactifs dans des conditions très diluées, ce qui évite la précipitation de ces chaînes très hydrophobes. L'évolution de la cac avec l'hydrophobie du tensioactif n'obéit pas au comportement classique des solutions polyélectrolytes saturés/tensioactifs, probablement à cause de l'hydrophobie très marquée de notre squelette conjugué. Pour la première fois, nous corrélons une mesure de l'effondrement des chaînes avec l'évolution de leur absorption UV-visible. Après cet effondrement, à mesure que les complexes s'enrichissent en tensioactif, un nouveau pic de fluorescence, décalé vers le rouge de plus de 100 nm, apparaît et le pic de fluorescence initial disparaît. Ce phénomène rarement observé semble correspondre à la création de nouvelles structures tensioactifs/polymère qu'il reste à étudier.

Mots-clés : polyélectrolytes conjugués, complexes polyélectrolytes/tensioactifs, absorption UV-visible, fluorescence, diffusion quasi-élastique de lumière, poly(3-thiophène acide acétique)

INTERACTIONS BETWEEN OPPOSITELY CHARGED CONJUGATED POLYELECTROLYTES AND SURFACTANTS

We study the complexes formed in very dilute buffered solutions between a polyanion, poly(3-thiophen acetic acid) and cationic surfactants. We vary the ratio $R = [\text{surfactant}]/[\text{monomer}]$ ($10^{-5} < R < 100$) and the length of the hydrophobic part of the surfactants. We measure the UV-visible absorption, the fluorescence and the size of the complexes. We show that the UV-visible absorption can measure the critical aggregation concentration (cac) between the polyelectrolytes and the surfactants in very dilute solutions, thus preventing their precipitation. The evolution of the cac with surfactant hydrophobicity does not follow the classical behaviour of systems based on saturated polyelectrolytes, probably because of the strong hydrophobic conjugated backbone. For the first time we can correlate a measure of the collapse of the complexes with the evolution of their UV-visible absorption. After the collapse, as the complexes get progressively richer in surfactants, a new fluorescence maximum appears, shifted to the red by more than 100 nm, and the original polymer peak disappears. This uncommon phenomenon is likely due to new polymer/surfactants structures that remain to be investigated.

Key words : conjugated polyelectrolytes, polyelectrolyte/surfactant complexes, UV-visible absorption, fluorescence, quasi-elastic light scattering, poly(3-thiophen acetic acid)