

N° d'ordre:157-95

THÈSE

présentée devant l'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour l'obtention
du DIPLÔME DE DOCTORAT
(arrêté du 30.3.92)

par

Anne PENNINCKX - SANS

ÉTUDE DES FORCES ATTRACTIVES
DANS LES MACROMOLÉCULES ET LES
SYSTÈMES CRITIQUES

Soutenue le 10 Juillet 1995

Jury

M. Jean-Louis BARRAT	
M. Daniel BEYSENS	
M. Helmut DOSCH	Rapporteur
M. Jean-Marie GEORGES	Président
M. Jean-Pierre HANSEN	invité
M. Gérard JANNINK	
M. Pierre PFEUTY	Rapporteur
M. Thomas VILGIS	

Nous sommes d'autant mieux fondés à regarder nos expériences comme décisives lorsqu'elles ne donnent que de légères différences avec les résultats de nos théories, qu'on aurait plutôt lieu d'être surpris qu'elles n'en donnassent aucune.

René-Just Haüy

Cristallographe, à propos des travaux de Charles Augustin Coulomb sur la détermination de la force électrostatique, appelée alors force électrique.

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans cette thèse a été effectué au Laboratoire Léon Brillouin (Centre d'Études de Saclay). Que soient ici remerciés Monsieur Jean Rossat-Mignot et Madame Christiane Taupin, ainsi que Messieurs Charles-Henri de Novion et José Teixeira, actuelle direction du LLB, pour m'avoir accueilli et m'avoir permis de développer mes travaux au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Gérard Jannink, qui m'a proposé ce sujet et m'a guidée avec beaucoup de patience, d'attention. J'ai bénéficié de ses précieux conseils tout au long de ces trois années de thèse.

Je remercie vivement Messieurs les membres du jury d'avoir accepté de lire et de juger ce travail. Merci à Monsieur Jean-Marie Georges d'avoir eu l'amabilité de présider ce jury et à Messieurs Helmut Dosch et Pierre Pfeuty d'avoir bien voulu être rapporteurs. J'ai tout particulièrement apprécié les discussions pleines d'intérêt avec Monsieur Pierre Pfeuty.

La partie expérimentale n'aurait pu se faire sans l'aide de Messieurs Hong Zhao et Daniel Beysens, qui ont mis au point le montage et dont les discussions m'ont été précieuses. Je suis très reconnaissante Lay-Theng Lee de m'avoir initiée à la réflectivité de neutrons et de s'être autant impliquée dans ce travail. Je lui adresse également mes plus vifs remerciements pour son aide, ses conseils éclairés et son amitié.

Je suis très reconnaissante à Thomas Vilgis de m'avoir aussi chaleureusement accueillie au Max Planck Institut à Mayence (Allemagne) et de m'avoir guidée dans le dédale des calculs.

Un grand merci à Alain Buteau et Jacqueline Keller pour leur gentillesse, leur patience et leur disponibilité face mes problèmes informatiques. Leur soutien constant m'a été d'un grand secours.

Je remercie également Jean-Christophe Castaing, Bénédicte Ballot et Yamina Mir pour les nombreuses discussions, leur présence, leur bonne humeur et leur amitié.

Que soient remerciés aussi l'ensemble des membres du LLB et tout particulièrement les thésards du laboratoire pour leur aide et leurs encouragements.

Merci, enfin, à ma famille pour son soutien moral et à mon mari, Denis, pour sa patience, son soutien et sa disponibilité de chaque instant, qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Table des matières

1	Résonances de réflectivité et états liés de potentiel	13
1.1	Rappels des principes de la réflectivité	15
1.1.1	Définitions	15
1.1.2	Courbe de Fresnel	22
1.1.3	Couche déposée sur un substrat - épaisseur	24
1.2	États d'énergie résonants, états liés, états quasi-liés	29
1.2.1	États liés	29
1.2.2	États quasi-liés	31
1.2.3	États résonants	34
1.2.4	Résonance à l'échelle macroscopique : lame homogène	41
1.2.5	Couche déposée sur un substrat - Résonances	45
1.2.6	Potentiel exponentiel - Résonances	48
1.3	Approximation W.K.B.	51
1.4	Calcul de la densité d'états liés interaction-matière d'un système	53
1.4.1	Nombre d'états liés	53
1.4.2	Potentiel en loi de puissance $1/z^\alpha$	54
1.4.3	Potentiel en exponentielle	55

1.4.4	Classification et vitesse de décroissance des potentiels	56
1.5	Résonances de réflectivité et états quasi-liés	57
1.6	Conclusion	61
2	Adsorption et déplétion au voisinage d'une surface	63
3	Polymères adsorbés à une interface	71
3.1	Profils de concentration	74
3.2	Polymère en solution diluée adsorbé à la surface	76
3.2.1	Profil de concentration	76
3.2.2	Équation de Schrödinger et conditions aux limites	78
3.2.3	Polymère en solvant " θ " ($\alpha = 1$): résolution analytique	80
3.2.4	Développement de la réflectivité pour $\alpha = 1$ près de $q = 0$	85
3.2.5	Polymère en bon solvant ($\alpha = 4/3$) : résolution numérique	90
3.3	Calcul de la discontinuité de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale	92
3.4	Polymère de taille finie en solution diluée adsorbé à l'interface milieu extérieur/solution	98
3.5	Polymère en solution semi-diluée adsorbé à l'interface milieu extérieur/solution	
	- Nombre d'états liés fini	101
3.5.1	Profil de concentration	102
3.5.2	Équation de Schrödinger et conditions aux limites	104
3.5.3	Polymère en solvant θ ($\alpha = 1$): résolution analytique	106
3.5.4	Cas $\alpha = 4/3$: résolution numérique	109
3.6	Conclusion	110
4	Adsorption critique: modèles	113

4.1	Profils de concentration et potentiels	116
4.2	Profils “loi de puissance-exponentielle” et “Padé-exponentielle”	118
4.3	Profil “sinus hyperbolique”	119
4.4	Profil “approximation à une boucle”	122
4.4.1	Contribution à l’ordre 0	123
4.4.2	Contribution à l’ordre 1	123
4.4.3	Renormalisation	128
4.4.4	Développement au voisinage de 0	129
4.5	Dépendance du profil de concentration “loi de puissance-exponentielle” en fonction des divers paramètres	132
4.6	Comparaison des différents profils	137
4.7	Définition du potentiel	138
4.8	Méthode de calcul de la réflectivité	140
4.9	Dépendance de la réflectivité en fonction des profils et des divers paramètres	145
4.9.1	Profil “loi de puissance-exponentielle”	145
4.9.2	Réflectivité en fonction des profils	148
4.10	Conclusion	151
5	Adsorption critique: mesures de réflectivité	153
5.1	Mesure de la réflectivité	155
5.1.1	Différentes méthodes	155
5.1.2	Technique de temps de vol	156
5.1.3	Réfectomètre DÉsir	157
5.2	Régulation de température	159

5.3	Problèmes expérimentaux rencontrés	160
5.4	Ajustement des courbes expérimentales	161
5.4.1	Résolution angulaire	162
5.4.2	Rugosité de surface	164
5.4.3	Erreur sur les paramètres d'ajustement	166
5.5	Résultats expérimentaux	167
5.5.1	Mesures de réflectivité	167
5.5.2	Ajustements	169
5.5.3	Profil "sinus hyperbolique"	176
5.5.4	Profil "approximation champ moyen"	176
5.6	Conclusion	179
6	Polymères dans deux solvants : étude en volume	181
6.1	Approximation de liquide simple	185
6.2	Théorie de Shultz-Flory	186
6.2.1	Equations définissant le système	186
6.2.2	Notations et relations entre les variables	187
6.2.3	Minimisation de l'énergie libre F	189
6.3	Théorie de Brochard-de-Gennes	192
6.4	Calculs de potentiels d'interaction effectifs	196
6.4.1	Un polymère dans un seul solvant	197
6.4.2	Une chaîne de polymère dans deux solvants	200
6.5	Plusieurs chaînes dans deux solvants	211
6.6	Influence du polymère sur le diagramme de phases des deux solvants	215

6.7	Environnement de la chaîne	217
6.8	Mélange dense de chaînes A et B	221
6.9	Conclusion	229

Introduction

Les systèmes physiques s'organisent en fonction d'une compétition entre forces attractives et répulsives. Leur stabilité dépend de l'équilibre entre ces forces. A l'approche d'un point critique, les susceptibilités divergent et l'effet des forces attractives, engendrées par les fluctuations, peut devenir très important. Nous nous sommes intéressés à deux types de systèmes : les mélanges de liquides simples et les solutions de macromolécules.

- Nous avons d'abord examiné le cas des polymères en solution au voisinage d'une interface. Le comportement critique est dû à l'existence des longues chaînes. Une adsorption apparaît à la surface dès que $h_1 N^\delta \gg 1$ (h_1 caractérise l'énergie de surface par rapport à l'énergie thermique d'une molécule adsorbée, N désigne le degré de polymérisation du polymère).
- Cette dernière situation nous a amenés à considérer les mélanges binaires au point critique de démixtion dans lesquels apparaissent des phénomènes d'adsorption critique analogues à la situation de polymères en solution adsorbés à la surface, mais avec des lois de comportement très différentes. La condition d'adsorption est ici $h_1 t^{-\Delta} \gg 1$.
- Ensuite, l'exemple d'un mélange ternaire nous a conduits à nous pencher sur la configuration d'une chaîne de polymère en présence des interactions exercées par les deux solvants.

Phénomènes d'adsorption

Dans un mélange binaire, la présence d'une interface crée une perturbation dans la solution. Les forces attractives entre l'interface et les espèces en solution sont différentes suivant le composant que l'on considère. Elles apparaissent, en particulier, en termes de tension interfaciale. Cette interface, par exemple la surface de la solution, crée un profil de concentration d'une espèce dans l'autre. C'est le cas dans les deux exemples suivants : une solution diluée de polymères (PolyDiMéthylSiloxane dans du Toluène) et un mélange binaire au voisinage de son point critique (Méthanol/Cyclohexane par exemple). Plusieurs études théoriques ont prédit des expressions pour ces profils d'adsorption : théories de champ moyen ^{[16][23][31][32]}, corrections à l'approximation champ moyen par approximation à une boucle^{[31][32]}, lois d'échelles ^{[33][34][35]}, corrections aux lois d'échelles.

Lorsque l'on se place près d'un point critique (température critique pour un mélange binaire, longueur infinie des polymères pour une solution diluée de polymères), le profil d'adsorption peut être décrit par une loi d'échelle, valable sur un domaine qui s'étend de plus en plus loin au fur et à mesure que l'on approche du point critique. Mais cette loi de puissance est-elle réelle ? Existe-il une méthode capable de la mettre en évidence et de donner son exposant ? Les méthodes optiques abondamment utilisées, que ce soit sur des systèmes de polymères aux interfaces (techniques spectroscopiques ^{[11][12][13]}, hydrodynamiques ^[14], ellipsométriques ^[15], tensiométriques ^[16], mesures de forces entre surfaces^{[17]–[22]}) ou sur les phénomènes d'adsorption critique (ellipsométrie ^{[24][25][26][27]}, réflectométrie ^[28], mesures de fluorescence ^[29]) ne permettent d'obtenir que des moments du profil, mais pas de signature caractéristique d'une loi de puissance. Or la réflectivité permet dans certaines conditions d'obtenir une marque distincte d'une loi de puissance. Dietrich et Schack ^[36]

ont montré que la réflectivité au voisinage de la réflexion totale (zone où les neutrons sondent les grandes distances) présentait une singularité due à l'extension infinie de la loi de puissance. Un premier travail a consisté à trouver une modalité traduisant l'idée de Dietrich et Schack. Dietrich et Schack avaient eux-mêmes trouvé les conditions pour mettre en évidence une "singularité essentielle" dans le profil de réflectivité. Cependant on peut aussi faire apparaître une discontinuité et il s'avère que ce point de vue est plus fructueux, à notre avis, du point de vue expérimental. Une première application de cette approche a été réalisée par O. Guiselin ^[39]^[40] sur les polymères adsorbés à une interface. L'effet de discontinuité du profil de réflectivité existe pour ces systèmes, mais il ne peut être que marginal. Dans le cas de l'adsorption critique, cet effet est beaucoup plus important. Notre contribution a été de prédire la "hauteur" de la discontinuité^[43] et d'en observer l'effet dans une expérience effectuée au Laboratoire Léon Brillouin (LLB)^[44].

Cette discontinuité peut s'interpréter en termes de résonances de potentiel d'interaction rayonnement/matière et en termes d'états liés de potentiel. Nous avons tout d'abord étudié les liaisons entre les résonances de réflectivité et les états liés de potentiel. Puis réexaminer le cas d'une solution de polymères, nous a permis d'envisager dans quelles conditions, un autre système critique pouvait être plus favorable à l'étude de la discontinuité. L'adsorption critique nous a permis d'effectuer des mesures de réflectivité de neutrons et de mettre en évidence une pseudo-discontinuité de grande "hauteur". Les neutrons pénétrant la matière sur des distances beaucoup plus grandes, leur utilisation est préférable à celle des rayons X pour cette étude. Ces mesures permettent également de tester les profils prédits par les différentes théories.

Polymères dans deux solvants

La configuration d'un polymère dans deux solvants miscibles a été abondamment étudiée. Les deux solvants sont supposés être de bons solvants pour le polymère, mais l'un est meilleur que l'autre. Le polymère est présent sous la forme d'une unique chaîne. Cette compétition entre les deux solvants peut provoquer deux situations :

- loin du point de démixtion des deux solvants, l'adsorption préférentielle d'un des solvants peut provoquer un environnement du polymère différent du mélange homogène des deux solvants. Cette situation a été d'abord modélisée, sans tenir compte de l'adsorption préférentielle, par un solvant unique de caractéristiques moyennes dans le cadre de l'approximation de liquide simple^[54]. Puis Schultz et Flory, en 1955, ont tenu compte de l'adsorption préférentielle en supposant l'existence d'une pseudo-phase entourant le polymère, plus riche en solvant le meilleur^[56]. Cette idée a été reprise par la suite^{[55][58]}, mais toujours dans le cadre d'une approximation de champ moyen. Cette approximation néglige les fluctuations de concentration. Au voisinage du point de démixtion, celles-ci sont importantes, et les résultats de ces théories prévoient une divergence non physique des forces attractives entre monomères^[58]. Cela produirait un effondrement de la chaîne de polymère dans une sphère de rayon inférieur à $N^{1/3}a$ (volume le plus compact possible pour un polymère de degré de polymérisation N et dont les monomères sont de longueur a).
- au voisinage de la démixtion des deux solvants, les fluctuations de concentration créent des domaines plus riches en l'un des solvants. Quelle est la conformation du polymère dans la situation intermédiaire entre le mélange homogène (les domaines sont de tailles très faibles, inférieures au rayon du polymère) et celle où les domaines

sont beaucoup plus grands que le rayon du polymère et où celui-ci ne voit qu'un environnement contenant une grande partie du solvant préféré du polymère? Brochard et de Gennes ont envisagé cette situation en utilisant des arguments d'échelle^[57]. Le polymère se contracte pour entrer dans des domaines de tailles caractéristiques inférieures à $N^{1/2}a$ (chaîne gaussienne), fuyant ainsi les zones contenant de fortes proportions du solvant le moins bon. Lorsque les domaines de fluctuations sont encore plus grands, le polymère se regonfle et retrouve une taille $N^{3/5}a$.

Nous avons utilisé une formulation en termes d'intégrale de chemin pour calculer la fonction de partition des systèmes de polymères dans deux solvants. Cette méthode permet un calcul du potentiel effectif entre deux monomères, qui contient toutes les informations sur les autres chaînes et les molécules de solvants. La conformation du polymère est déterminée par le potentiel effectif qui agit sur la chaîne considérée. Nous avons pu ainsi retrouver les résultats classiques^{[54][56][55][58]}, ainsi que les résultats connus au voisinage du point critique. Nous avons pu également calculer une taille caractéristique du domaine d'adsorption préférentielle autour du polymère, et observer l'influence de la concentration en polymères sur le diagramme de phase du système.

Cette formulation permet d'aller au-delà de l'approximation gaussienne, et peut s'appliquer de même aux mélanges fondus de polymères. Nous avons ainsi pu prévoir, au voisinage du point critique de démixtion, un effondrement du polymère. Celui-ci est dû aux forces attractives entre monomères d'une même espèce, supérieures à celles en jeu entre monomères d'espèces différentes. Des mesures de diffusion de lumière de W. Theobald et G. Meier ont été réalisées sur un mélange de deux polymères au voisinage de leur point de démixtion.

L'effet des forces attractives entre monomères d'une même espèce apparaît sous la forme d'un rayon de chaîne inférieur au rayon d'une chaîne gaussienne. Ces expériences montrent un bon accord avec les prévisions théoriques^[68].

Chapitre 1

Résonances de réflectivité et états liés de potentiel

La réflexion de neutrons (ou d'un autre rayonnement) a été particulièrement utilisée dans ce travail. Une première partie de ce chapitre en rappellera donc les principes. Les calculs seront explicités pour quelques systèmes de base (courbe de Fresnel, couche déposée sur un substrat). Une situation particulièrement propice à l'obtention d'informations sur l'échantillon à étudier est obtenue par la présence de résonances entre fréquences d'excitations et fréquences propres du système. Dans l'expérience de réflectivité, ces résonances vont apparaître à certaines valeurs du vecteur de diffusion et en particulier à celle qui correspond au bord du plateau de réflexion totale.

Dans un premier temps, nous rappellerons les définitions des états liés et quasi-liés d'un potentiel. Puis nous nous intéresserons aux phénomènes de résonance, à l'échelle des noyaux atomiques, dans la section efficace de collision, avant d'étudier les résonances en réflectivité, et l'importance du nombre d'états liés de potentiel sur ces résonances. Enfin en conclusion, nous rappellerons les conditions devant être vérifiées par le potentiel d'interaction rayonnement/matière afin d'observer des résonances dans la réflectivité.

1.1 Rappels des principes de la réflectivité

1.1.1 Définitions

Réflexion d'un rayonnement électromagnétique (optique)

On envoie un rayonnement électromagnétique sur la surface plane d'un échantillon à étudier (fig 1.1). Cet échantillon est caractérisé par l'indice de réfraction n du matériau. Une partie du rayonnement est réfléchi, une partie est transmise. La partie réfléchi, en particulier, fournit des renseignements sur les propriétés macroscopiques de l'échantillon. Le coefficient de réflexion en énergie (ou réflectivité) est défini comme le rapport de

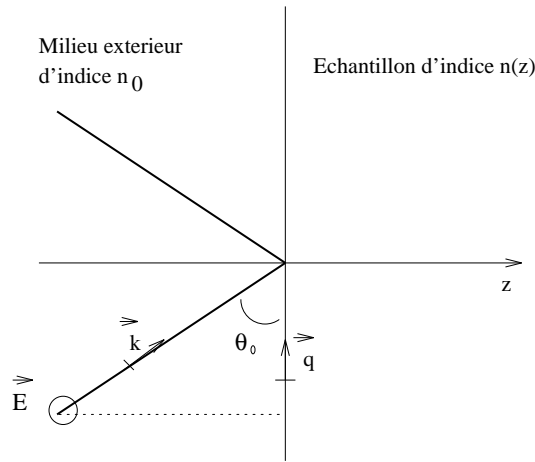


FIG. 1.1 - Schéma de principe de la réflexion ; \vec{k} est le vecteur d'onde incident, \vec{q} le vecteur de diffusion, θ_0 l'angle d'incidence.

l'énergie transportée par l'onde réfléchie à celle de l'onde incidente.

Il existe différentes manières d'envisager le problème de la réflexion d'un rayonnement sur une surface plane. La plus simple consiste en un point de vue géométrique où les rayons sont représentés par des droites dont les positions sont régies par les relations de Descartes. Toutefois cette approche ne permet d'envisager que des valeurs constantes d'indices. On peut alors couper le milieu en tranches dont l'indice sera l'indice moyen à l'intérieur de la couche ainsi définie. Les profils d'indices que nous voulons étudier dépendent de la distance orthogonale à la surface à l'intérieur de l'échantillon. Il faut donc envisager une description ondulatoire du problème. Une première approximation, l'approximation de Born, permet pour les grandes valeurs du vecteur de diffusion \vec{q} (projection orthogonalement à la surface plane du vecteur d'onde $\vec{k} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{e}$ où \vec{e} est un vecteur unitaire) d'évaluer la réflectivité en fonction du potentiel d'interaction entre le rayonnement et la matière $V(\vec{r})$.

$$R(q) = \left| r_F(q) + \frac{2i\pi}{q} (1 - r_F^2(q)) \tilde{V}(q) \right|^2 \quad (1.1)$$

où r_F désigne la réflectance de Fresnel, et $\tilde{V}(q)$ la transformée de Fourier du potentiel d'interaction.

De manière plus générale, la fonction d'onde du rayonnement vérifie l'équation de Schrödinger et ceci est valable pour toute valeur de \vec{q} . La résolution de cette équation permet de calculer la réflectivité.

La configuration décrite sur la figure 1.1 est celle correspondant à la réflexion d'un rayonnement polarisé perpendiculairement au plan d'incidence (polarisation S) sur un échantillon d'indice $n(z)$ (z mesure la distance dans l'échantillon orthogonalement à la surface). Les équations de Maxwell permettent d'écrire, pour le champ électrique E , en notation complexe, l'équation suivante ^[1]:

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + \frac{\omega^2}{c^2} [n^2(z) - n_0^2 \cos^2 \theta_0] E = 0 \quad (1.2)$$

où

$n(z)$ est l'indice de réfraction de l'échantillon. On suppose qu'il ne dépend que de z .

ω est la pulsation de l'onde électromagnétique

c désigne la vitesse de la lumière

Les conditions aux limites associées à l'équation (1.2) sont données par la description du champ incident et les conditions de continuité des composantes tangentielles des champs électrique et magnétique (on suppose l'absence de courant de surface) ce qui se traduit par la continuité de E et de sa dérivée par rapport à z à l'interface ($z = 0$).

En posant $k = k_0$ $n_0 = \frac{\omega}{c} n_0$ et l'équation (1.2) peut s'écrire :

$$\frac{d^2 E}{dz^2} + k^2 \left[\sin^2 \theta_0 - 1 + \frac{n^2(z)}{n_0^2} \right] E = 0 \quad (1.3)$$

Le comportement pour $z < 0$ (zone de l'espace dans laquelle se font les mesures) est donné par

$$E(z) = A_s e^{iKz} + B_s e^{-iKz}$$

$$\text{où } K = k \sin \theta_0$$

Le premier terme de $E(z)$ représente l'onde incidente et le deuxième l'onde réfléchie. On définit par $r_s = \frac{B_s}{A_s}$ la réflectance du rayonnement. B_s est l'amplitude du rayonnement réfléchi et A_s celle du rayonnement incident. La réflectivité est alors définie par

$$R_s = |r_s|^2 = \left| \frac{B_s}{A_s} \right|^2 \quad (1.4)$$

La réflectivité est toujours comprise entre 0 et 1.

Réflexion d'un faisceau de neutrons

On considère maintenant, non plus un rayonnement électromagnétique, mais un faisceau de neutrons qui arrive sur un échantillon d'indice de réfraction n . L'interaction entre l'échantillon et le faisceau de neutrons donne des informations (à travers la mesure de la distribution des particules diffusées) sur la nature des éléments composant la matière à sonder. Les neutrons n'étant pas des particules chargées, on s'affranchit des interactions électrostatiques entre les charges des particules incidentes et celles des composants de l'échantillon.

Les neutrons interagissent avec la matière par l'intermédiaire de l'interaction forte avec les noyaux des atomes de l'échantillon. L'interaction entre un faisceau de neutrons et

un élément de volume de la matière est caractérisée par la section efficace de collision σ . Certains neutrons vont traverser cet élément de volume sans rencontrer un seul noyau, d'autres vont être absorbés, d'autres encore vont entrer en collision avec un noyau. Ces renseignements sont contenus dans la section efficace.

On définit la longueur de diffusion b d'un élément par [3]

$$b = \sqrt{\frac{\sigma_s}{4\pi} - \left(\frac{\sigma_a}{2\lambda}\right)^2} \quad (1.5)$$

où σ_s est la section efficace totale de diffusion, σ_a la section efficace d'absorption et λ la longueur d'onde des neutrons incidents.

Soit N la densité de noyaux dans un élément de volume de la matière à sonder.

On appelle densité de longueur de diffusion la grandeur Nb . C'est cette grandeur qui nous servira à définir un échantillon.

L'indice de réfraction n s'exprime en fonction de la densité de longueur de diffusion par [4] :

$$n^2 = 1 - \frac{Nb\lambda^2}{\pi} \quad (1.6)$$

Les neutrons peuvent être décrits en terme d'onde par une fonction d'onde Ψ qui vérifie l'équation de Schrödinger.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \mathcal{H}\Psi$$

\mathcal{H} est l'Hamiltonien du système.

On considère ici des fonctions d'onde stationnaires donc pour lesquelles la dépendance en temps peut être isolée : $\Psi = e^{-i\frac{E}{\hbar}t}\psi(\vec{r})$. La fonction d'espace $\psi(\vec{r})$ vérifie l'équation

$\mathcal{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r})$. Le repère d'espace est choisi de façon à privilégier la direction z , direction orthogonale à la surface. Le potentiel engendré par l'échantillon ne dépend que de z . En séparant les variables d'espace x, y, z , on peut mettre l'équation de Schrödinger sous la forme [2] :

$$\boxed{\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + [q^2 - V(z)]\psi(z) = 0} \quad (1.7)$$

où $V(z)$ est le potentiel auquel est soumise la fonction d'onde ψ

et $q = \sqrt{k_0^2(n_\infty^2 - n_0^2 \cos^2 \theta_0)}$. Le vecteur de diffusion ainsi défini est un vecteur de diffusion interne (le vecteur de diffusion est défini par $q = \frac{2\pi \sin \theta_0}{\lambda}$).

Le potentiel $V(z)$ s'exprime en fonction de l'indice de réfraction dans le milieu $n(z)$:

$$V(z) = k_0^2 (n_\infty^2 - n^2(z)) \quad \text{soit encore} \quad n^2(z) = n_\infty^2 - \frac{V(z)}{k_0^2} \quad (1.8)$$

avec $\lim_{z \rightarrow \infty} n(z) = n_\infty$ et $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$.

L'origine des potentiels est prise ici telle que le potentiel pour $z \rightarrow \infty$ soit nul.

Les conditions aux limites liées à l'équation de Schrödinger (1.7) sont : continuité de la fonction d'onde ψ et de sa dérivée ψ' aux interfaces.

Cette équation a la même forme que l'équation (1.2). L'analogie mathématique de ces équations nous permet donc de définir, de même que pour un rayonnement électromagnétique, une réflectance r équivalente au cas du rayonnement électromagnétique de polarisation S.

Le potentiel est constant à l'extérieur de l'échantillon ($z < 0$) et prend la valeur V_0 .

Pour $z < 0$ la fonction d'onde a la forme $\psi(z) = Ae^{iq_0z} + Be^{-iq_0z}$ (où $q_0 = \sqrt{q^2 - V_0}$ avec V_0 constant) et la réflectivité $R = \left| \frac{B}{A} \right|^2$ peut s'écrire en fonction des valeurs de ψ et ψ' en 0, à l'aide des conditions aux limites en 0 :

$$\boxed{R = |r|^2 = \left| \frac{1 - w}{1 + w} \right|^2} \quad (1.9)$$

$$\text{où } w = \frac{\psi'(0)}{iq_0\psi(0)}$$

Avec les conventions prises pour q et $V(z)$, le plateau de réflexion totale ($R = 1$) se termine à $q = 0$.

Remarque :

On peut préférer, dans certains cas, prendre l'origine des potentiels de telle sorte que $V(z)$ soit nul pour $z < 0$.

On a alors

$$\frac{d^2\psi}{dz^2} + [q^2 - V(z)]\psi = 0$$

avec

$$\begin{cases} q = k_0 n_0 \sin \theta_0 \\ V(z) = k_0^2 (n_0^2 - n^2(z)) \end{cases} \quad (1.10)$$

La réflectivité vaut alors :

$$R = \left| \frac{1 - w}{1 + w} \right|^2$$

$$\text{où } w = \frac{\psi'(0)}{iq\psi(0)}$$

Dans les deux paragraphes suivants, nous allons traiter deux cas simples :

1°) une seule interface séparant deux milieux d'indices constants ; le graphe $q \rightarrow R(q)$ est appelé alors courbe de Fresnel.

2°) une couche homogène déposée sur un substrat.

1.1.2 Courbe de Fresnel

Pour le cas d'une courbe de Fresnel, on considère un indice $n(z)$ qui prend deux valeurs constantes de part et d'autre de l'interface, c'est-à-dire pour $z < 0$ et pour $z > 0$.

On a donc

$$\begin{cases} z < 0, & n(z) = n_0 \\ z > 0, & n(z) = n_\infty \end{cases}$$

soit encore en terme de potentiel $V(z)$, d'après (1.10) :

$$\begin{cases} z < 0, & V(z) = 0 \\ z > 0, & V(z) = V_\infty = k_0^2(n_0^2 - n_\infty^2) \end{cases} \quad (1.11)$$

Les équations régissant la fonction d'onde dans ce cas dans les deux domaines sont

d'après (1.7) :

$$\begin{cases} z < 0, & \frac{d^2\psi}{dz^2} + q^2\psi = 0 \\ z > 0, & \frac{d^2\psi}{dz^2} + [q^2 - V_\infty]\psi = 0 \end{cases} \quad (1.12)$$

Le comportement de la fonction d'onde à l'infini, $\psi(z) = e^{iq_\infty z}$ (l'onde ne peut se propager que dans le sens $z > 0$ (onde sortante) et $q_\infty^2 = q^2 - V_\infty$), et les conditions aux limites en $z = 0$ donnent pour r , d'après (1.9) :

$$r = \frac{1 - w}{1 + w}$$

soit encore

$$\boxed{r = \frac{q - \sqrt{q^2 - V_\infty}}{q + \sqrt{q^2 - V_\infty}}} \quad (1.13)$$

En reportant dans w les expressions de q et de V_∞ en fonction de l'indice $n(z)$ (1.10), et en utilisant la relation de Descartes $n_1 \cos \theta_T = n_0 \cos \theta_0$, on retrouve l'expression classique en électromagnétisme de la réflectance r :

$$r = \frac{n_0 \sin \theta_0 - n_1 \sin \theta_T}{n_0 \sin \theta_0 + n_1 \sin \theta_T} \quad (1.14)$$

La figure 1.2 montre un exemple de courbe de Fresnel.

Sur cette courbe, la longueur d'onde est constante et le vecteur de diffusion \vec{q} est modifié par une variation de l'angle d'incidence θ_0 . Le plateau de réflexion totale ($R = 1$) se prolonge jusqu'à ce que l'angle d'incidence ait atteint l'angle critique $\theta_c = \text{Arccos} \frac{n_\infty}{n_0}$.

Si l'angle θ_0 est fixé, on parle de longueur d'onde critique.

Pour un rayonnement dont la longueur d'onde se situe dans la gamme visible, les valeurs d'indices sont en général supérieures à 1. Il est de ce fait moins facile d'obtenir un plateau de réflexion totale que si le rayonnement utilisé est un faisceau de rayons X

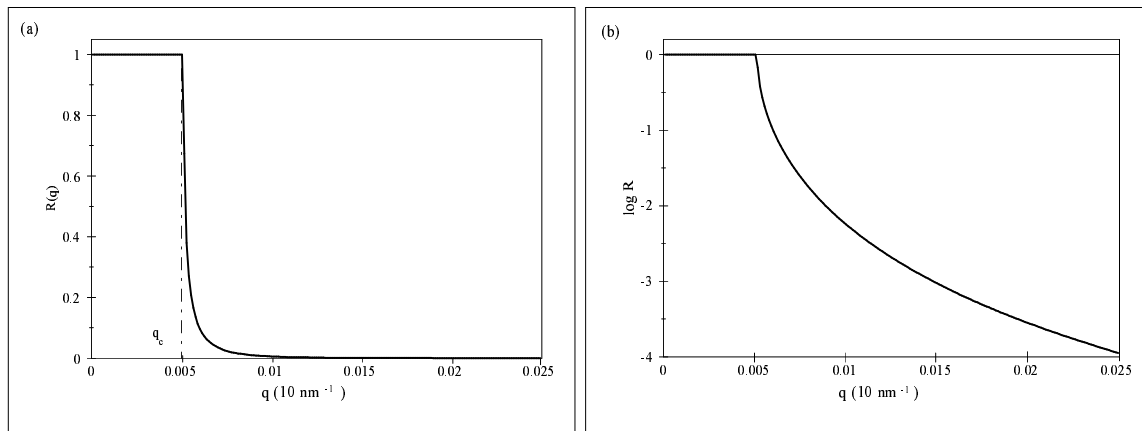


FIG. 1.2 - Courbe de Fresnel obtenue par réflexion de neutrons (longueur d'onde 1nm) sur du Silicium (densité de longueur de diffusion $Nb = 2,07.10^{-4} \text{nm}^{-2}$ et donc un indice $n_1 = 1 - \frac{\lambda^2 Nb}{2\pi}$), le milieu extérieur étant de l'air $n_0 = 1$. (a) Échelle linéaire, (b) Représentation semi-logarithmique, la plus couramment utilisée

ou de neutrons pour lesquels en général les indices de réfraction sont inférieurs à 1 (pour la lumière $\frac{n_\infty}{n_0} > 1$ et donc θ_c n'existe pas). Dans la lumière visible, il faudrait faire les mesures dans un milieu autre que l'air. Cette situation pose des problèmes de mise en œuvre.

1.1.3 Couche déposée sur un substrat - épaisseur

Réfectivité

Le deuxième exemple que nous traiterons ici est celui d'un échantillon composé d'une couche déposée sur un substrat. Ce système est modélisé par un profil en marche d'escalier de largeur e , et représenté sur la figure 1.3,

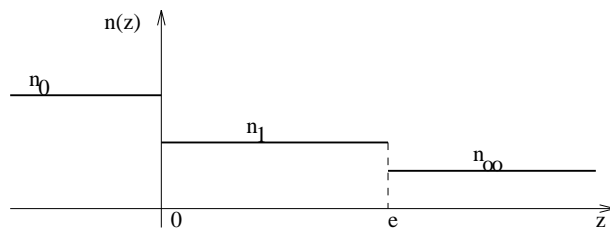


FIG. 1.3 - Schéma d'un profil d'indice en escalier

$$\left\{ \begin{array}{ll} z < 0, & n(z) = n_0 \\ 0 < z < e, & n(z) = n_1 \\ z > e, & n(z) = n_\infty \end{array} \right.$$

soit encore en terme de potentiel $V(z)$, d'après (1.10) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} z < 0, & V(z) = 0 \\ 0 < z < e, & V(z) = V_1 = k_0^2(n_0^2 - n_1^2) \\ z > e, & V(z) = V_\infty = k_0^2(n_0^2 - n_\infty^2) \end{array} \right. \quad (1.15)$$

Les équations régissant la fonction d'onde dans les trois domaines sont d'après (1.7) :

$$\left\{ \begin{array}{ll} z < 0, & \frac{d^2\psi}{dz^2} + q^2\psi = 0 \\ 0 < z < e, & \frac{d^2\psi}{dz^2} + [q^2 - V_1]\psi = 0 \\ z > e, & \frac{d^2\psi}{dz^2} + [q^2 - V_\infty]\psi = 0 \end{array} \right. \quad (1.16)$$

Les conditions aux limites liées à ce système d'équations sont : continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $z = e$ et $z = 0$. Le comportement asymptotique à l'infini est donné par $\psi(z) = e^{iq_\infty z}$ où $q_\infty = \sqrt{q^2 - V_\infty}$.

La fonction d'onde pour $0 < z < e$ s'écrit $\psi(z) = \alpha_1 e^{iq_1 z} + \beta_1 e^{-iq_1 z}$ avec $q_1 = \sqrt{q^2 - V_1}$.

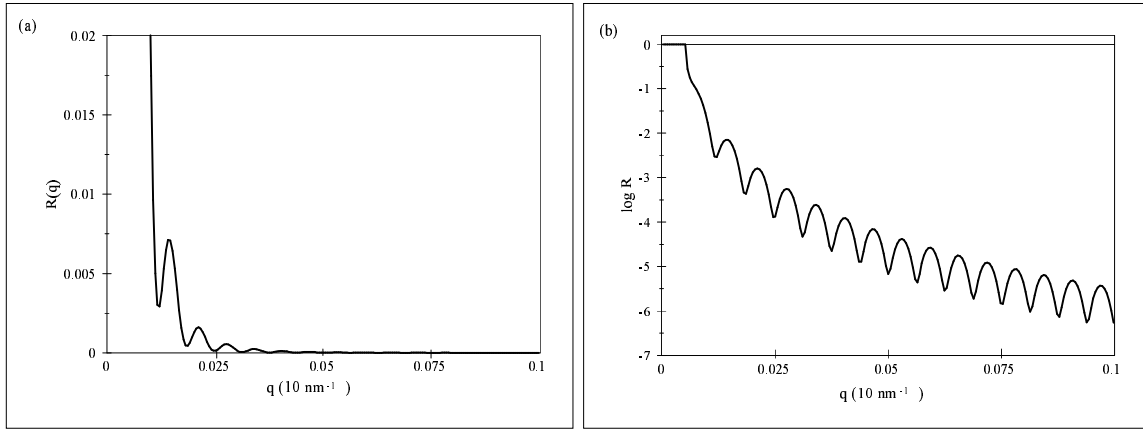


FIG. 1.4 - Réflectivité d'une couche de Titane (densité de longueur de diffusion $Nb = -1,867 \cdot 10^{-4} \text{nm}^{-2}$) d'épaisseur $e = 50 \text{nm}$ sur un substrat de Silicium (densité de longueur de diffusion $Nb = 2,07 \cdot 10^{-4} \text{nm}^{-2}$). (a) Courbe linéaire (b) Représentation semi-logarithmique.

Les constantes α_1 et β_1 sont déterminées par les conditions aux limites en $z = e$.

$$\begin{cases} \alpha_1 = \frac{q_1 + q_\infty}{2q_1} e^{i(q_\infty - q_1)e} \\ \beta_1 = \frac{q_1 - q_\infty}{2q_1} e^{i(q_\infty + q_1)e} \end{cases} \quad (1.17)$$

Les conditions aux limites en $z = 0$ permettent d'exprimer la réflectivité suivant la formule (1.9) soit :

$$R = \frac{\left[(qq_1 - q_1q_\infty)^2 - (qq_\infty - q_1^2)^2 \right] \cos^2 q_1 e + (qq_\infty - q_1^2)^2}{\left[(qq_1 + q_1q_\infty)^2 - (qq_\infty + q_1^2)^2 \right] \cos^2 q_1 e + (qq_\infty + q_1^2)^2} \quad (1.18)$$

La réflectivité pour une couche sur un substrat a été tracée sur la figure 1.4. Cette courbe présente des oscillations caractéristiques de l'épaisseur de la couche déposée sur le substrat (franges de Kiessig) qui sont produites par les interférences constructives et destructives entre les faisceaux réfléchis par chaque interface.

La réflectivité est maximale pour $\cos^2 q_1 e = 1$ soit encore $q_1 e = m\pi$ pour une valeur de q_m du vecteur de diffusion q . L'épaisseur e d'une couche peut ainsi être évaluée en mesurant sa réflectivité en fonction du vecteur de diffusion q .

$$e = \frac{m\pi}{\sqrt{q_m^2 n_0^2 + k_0^2 (n_1^2 - n_0^2)}} \quad (1.19)$$

Détermination de l'ordre m pour un maximum donné

Soient deux pics successifs d'ordre m et $m + 1$, d'abscisses respectives q_m et q_{m+1} .

D'après (1.19) on a :

$$e = \frac{m\pi}{\sqrt{q_m^2 n_0^2 + k_0^2 (n_1^2 - n_0^2)}} = \frac{(m+1)\pi}{\sqrt{q_{m+1}^2 n_0^2 + k_0^2 (n_1^2 - n_0^2)}} \quad (1.20)$$

d'où

$$m = \frac{-k_0^2 n_0^2 + k_0^2 n_1^2 + n_0^2 q_{m+1}^2 + \sqrt{(k_0^2 n_0^2 - k_0^2 n_1^2 - n_0^2 q_m^2)(k_0^2 n_0^2 - k_0^2 n_1^2 - n_0^2 q_{m+1}^2)}}{n_0^2 (q_m^2 - q_{m+1}^2)} \quad (1.21)$$

Expression de l'épaisseur e

$$e = \sqrt{\frac{\Delta(m^2)\pi^2}{\Delta(q_m^2)n_0^2}} \quad (1.22)$$

où $\Delta(m^2) = m_1^2 - m_2^2$ et $\Delta(q_m^2) = q_{1m_1}^2 - q_{1m_2}^2$

Remarque :

Le cas d'une couche peut être considéré comme un cas particulier d'un échantillon à plusieurs couches.

Dans chaque couche (ici pour la couche i d'épaisseur d_i) la fonction d'onde vérifie l'équation suivante :

$$\frac{d^2\psi_i(z)}{dz^2} + q_i^2\psi_i(z) = 0 \quad (1.23)$$

dont les solutions ont la forme : $\psi(z) = A_i e^{iq_i z} + B_i e^{-iq_i z}$

Les interfaces sont placées en z_i .

Les conditions aux limites sont :

$$\text{comportement asymptotique,} \quad \psi_n(z) = e^{iq_n z} \quad (1.24)$$

$$\text{continuité de la fonction d'onde,} \quad \psi_i(z_i) = \psi_{i+1}(z_i) = u(z_i) \quad (1.25)$$

$$\text{continuité de sa dérivée,} \quad \psi'_i(z_i) = \psi'_{i+1}(z_i) = u'(z_i) \quad (1.26)$$

ce qui donne :

$$\begin{cases} A_i = \frac{iq_i u(z_i) + u'(z_i)}{2iq_i} e^{-iq_i z_i} \\ B_i = \frac{iq_i u(z_i) - u'(z_i)}{2iq_i} e^{iq_i z_i} \end{cases}$$

On calcule $u(z_{i-1})$ et $u'(z_{i-1})$ par :

$$\begin{pmatrix} u(z_{i-1}) \\ u'(z_{i-1}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos q_i d_i & \frac{-\sin q_i d_i}{q_i} \\ q_i \sin q_i d_i & \cos q_i d_i \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(z_i) \\ u'(z_i) \end{pmatrix} \quad (1.27)$$

On pose

$$M_i = \begin{pmatrix} \cos q_i d_i & \frac{-\sin q_i d_i}{q_i} \\ q_i \sin q_i d_i & \cos q_i d_i \end{pmatrix} \quad (1.28)$$

On a alors

$$\begin{pmatrix} u(z_0) \\ u'(z_0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{p-1} M_p \begin{pmatrix} u(z_p) \\ u'(z_p) \end{pmatrix} \quad (1.29)$$

À partir du substrat (indice p), de proche en proche on arrive aux valeurs de A_0 et B_0 à l'extérieur du matériau. La réflectivité vaut alors $R = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2$.

1.2 États d'énergie résonants, états liés, états quasi-liés

On utilise les neutrons pour sonder la matière et obtenir des informations sur un échantillon macroscopique. À l'échelle microscopique, l'interaction en jeu est une interaction forte noyau/neutron. On va essayer d'utiliser les méthodes d'étude de l'interaction noyau/neutron pour analyser les résultats à l'échelle macroscopique. On cherche alors les états d'énergie pour lesquels la fonction d'onde du neutron a une résonance.

1.2.1 États liés

On se place à l'échelle subatomique (échelle des noyaux) et on considère une interaction neutron/noyau. Dans ce problème il existe une symétrie radiale. Le noyau est modélisé par une sphère de rayon b . On peut très grossièrement schématiser cette interaction par un potentiel d'interaction radial défini comme ci-dessous [5].

$$\begin{cases} V(r) = -V_0 & \text{pour } r < b \\ V(r) = 0 & \text{pour } r > b \end{cases} \quad (1.30)$$

Soit $\phi(r)$ la fonction d'onde, E l'énergie du neutron incident, M la masse du neutron.

On pose $K^2 = \frac{2M(E + V_0)}{\hbar^2}$ et $k^2 = \frac{2ME}{\hbar^2}$,

et $u(r) = r\phi(r)$.

La fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger, ce qui conduit à l'équation suivante vérifiée par la fonction $u(r)$:

$$\begin{cases} \frac{d^2u}{dr^2} + K^2u = 0, & r < b \\ \frac{d^2u}{dr^2} + k^2u = 0, & r > b \end{cases} \quad (1.31)$$

avec comme conditions aux limites la continuité de $u(r)$ et de sa dérivée en $r = b$.

On considère les états de la particule à l'intérieur du puits (l'énergie E est négative). Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée en $r = b$ induisent un spectre de valeurs d'énergie discret. En effet, la solution générale de l'équation (1.31) s'écrit :

$$\begin{cases} u(r) = C \sin(Kr), & r < b \\ u(r) = Ae^{-\alpha r} + Be^{\alpha r}, & r > b \end{cases} \quad (1.32)$$

où A , B et C sont des constantes, et $\alpha = \sqrt{-k^2}$.

Comme la fonction $u(r)$ ne doit pas diverger quand r tend vers l'infini, le coefficient

B doit être nul.

La condition de continuité de la fonction $u(r)$ en $r = b$ conduit à l'expression de C en fonction de A suivante :

$$C = A \frac{e^{-\alpha b}}{\sin K b} \quad (1.33)$$

La constante A est donnée par la condition de normalisation de la fonction d'onde $\phi(r)$.

La condition de continuité de la fonction $\frac{du(r)}{dr}$ en $r = b$ implique la relation suivante, nécessaire pour qu'il existe une solution $u(r)$ à l'équation (1.31) avec les conditions aux limites données ci-dessus :

$$\boxed{\tan K b = -\frac{K}{\alpha}} \quad (1.34)$$

Cette relation ne peut être vérifiée que pour des valeurs discrètes de l'énergie E . Ces valeurs discrètes d'énergie représentent les états liés de la particule dans le puits. La particule est prisonnière à l'intérieur du puits et oscille entre les murs en se réfléchissant sur le mur à $r = b$. Seules les énergies pour lesquelles l'onde est en phase, avant et après réflexion, sont autorisées. Dans le cas contraire, on obtient des interférences destructives et aucun état stationnaire n'est possible.

1.2.2 États quasi-liés

On se place maintenant dans la situation où l'énergie E du neutron est positive. La solution générale de l'équation (1.31) a la forme suivante :

$$\begin{cases} u(r) = C \sin(Kr), & r < b \\ u(r) = Ae^{ikr} + Be^{-ikr}, & r > b \end{cases} \quad (1.35)$$

où A , B et C sont des constantes.

Tous les termes de $u(r)$ ($r > b$) sont bornés pour r tendant vers l'infini. Il n'y a donc pas de condition supplémentaire comme dans le cas où l'énergie E est négative.

Il existe de fait une fonction $u(r)$ solution pour toute valeur de l'énergie E . Le spectre d'énergie est continu.

On suppose que la fonction d'onde pour $r > b$ ne peut être qu'une onde sortante e^{ikr} , c'est à dire que $B = 0$. On se ramène ainsi à un cas analogue à celui des énergies négatives. Cette restriction et les conditions de continuités de $u(r)$ et de sa dérivée conduisent à :

$$C = A \frac{e^{ikb}}{\sin Kb} \quad (1.36)$$

et à la condition sur l'énergie E :

$$\boxed{\tan Kb = -i \frac{K}{k}} \quad (1.37)$$

Cette dernière condition ne peut être vérifiée que pour des valeurs discrètes de l'énergie E .

Pour une énergie négative, le spectre d'énergie discret définit les états liés. On définit ici de même des états quasi-liés ou états liés virtuels correspondant aux énergies solutions de l'équation (1.37). Les états liés sont associés à des solutions stationnaires de l'équation

de Schrödinger (particules à durée de vie infinie). Les états quasi-liés sont associés à des particules à durée de vie finie.

Les solutions de l'équation (1.37) correspondent à des énergies complexes. Une manière d'interpréter l'énergie complexe des états quasi-liés est de considérer ces états comme des états non stationnaires, solutions de l'équation de Schrödinger non stationnaire. Le niveau d'énergie d'un tel état est donné par la partie réelle de l'énergie E_n solution de (1.37). La largeur de cet état est donnée par la partie imaginaire $-\Gamma_n$ de E_n . La fonction d'onde devient alors :

$$\psi = \psi(t=0)e^{-\frac{iE_n t}{\hbar}} \quad (1.38)$$

ce qui donne une densité de probabilité :

$$|\psi|^2 = |\psi(0)|^2 e^{-\frac{\Gamma_n t}{\hbar}} \quad (1.39)$$

La décroissance de la densité de probabilité $|\psi|^2$ montre que l'état quasi-lié s'évanouit avec une durée de vie $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma_n}$, donc une durée de vie finie. Tout ceci suppose qu'il n'y ait qu'une onde sortante, et que Γ_n soit positif.

Pour les énergies positives, les états quasi-liés sont le reflet des états liés présents pour les énergies négatives et marquent donc l'influence du potentiel attractif.

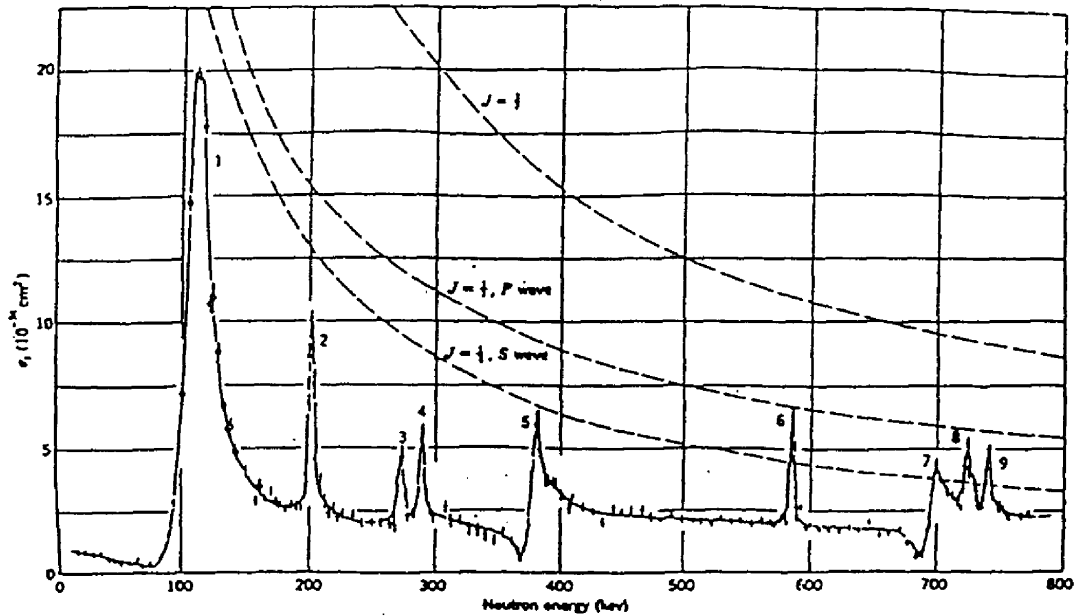


FIG. 1.5 - Section efficace de collision noyau/neutron en fonction de l'énergie du neutron incident^[5].

1.2.3 États résonants

L'échelle est toujours l'échelle subatomique. Un faisceau de neutrons de basse énergie est envoyé sur une cible. La section efficace de collision ainsi obtenue présente des pics de résonance étroits (fig 1.5)^[5].

La particule cible absorbe la particule incidente^[6]. On peut imaginer cela de la façon suivante : lors de la collision, le neutron pénètre à l'intérieur du noyau cible. Là, de multiples collisions dispersent son énergie sur l'ensemble des nucléons. Certaines collisions nucléon/nucléon, celles qui amèneraient l'une des particules en collision à occuper un niveau d'énergie déjà occupé, sont interdites par le principe de Pauli. On crée ainsi un état métastable, le "noyau composé". Les résonances traduisent l'existence de ces états

métastables.

La faible largeur des résonances pour des neutrons de faible énergie est due au fait qu'il faut attendre longtemps pour qu'une fluctuation d'énergie rassemble sur un neutron l'énergie relaxée dans tout le noyau lors de la collision initiale.

Par analogie avec l'optique, on peut caractériser l'intérieur du noyau par un indice complexe. La partie réelle de cet indice est reliée au potentiel d'interaction entre particules et la partie imaginaire traduit l'absorption des ondes associées aux neutrons incidents et "sortants".

Ces ondes vérifient l'équation de Schrödinger.

On se place dans un espace à une dimension et m désigne la masse réduite du neutron.

On note V_0 et W_0 respectivement les parties réelle et imaginaire du potentiel.

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \frac{2m}{\hbar^2}(E + V_0 + iW_0)\psi = 0 \quad (1.40)$$

La densité de probabilité de trouver la particule incidente à l'intérieur du noyau à la distance z de sa surface d'entrée est donnée par $|\psi(z)|^2 = e^{-2K_1z}$ ($K_1 = \text{Im}(\frac{\sqrt{2m(E + V_0 + iW_0)}}{\hbar})$).

On peut définir une longueur d'atténuation par

$$\Lambda = \frac{1}{2K_1} \quad (1.41)$$

Λ peut être interprétée comme un libre parcours moyen de la particule incidente dans le potentiel moyen du noyau cible. Elle traduit une détérioration de l'onde de la particule incidente ou encore une absorption de la particule dans le potentiel moyen.

Si les collisions sont nombreuses, ou le libre parcours moyen Λ faible, la particule pénètre profondément dans le noyau, et l'information recueillie sur la nature du noyau est grande.

Les graphes de la figure 1.6 présentent de façon schématique le comportement de la fonction d'onde entre les résonances (valeur de l'énergie du neutron incident loin d'une valeur de résonance), puis pour une valeur plus proche d'une résonance, et enfin pour une valeur de l'énergie de résonance. À la résonance, l'amplitude de l'onde dans le milieu nucléaire est importante. Seule la partie réelle de la fonction d'onde (représentation habituelle des fonctions d'onde) a été tracée.

Ces courbes ont été calculées pour des valeurs de l'énergie de la particule incidente (énergie positive) loin, près et égale à l'énergie d'un état quasi-lié E_n (partie réelle d'une solution de (1.37)).

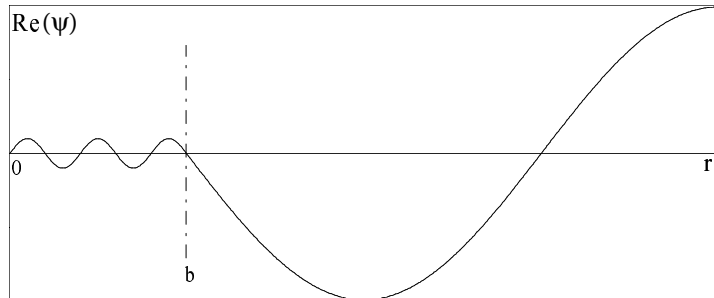
Une résonance dans une fonction du système est liée à la présence d'un état quasi-lié dont l'énergie est celle de la particule incidente qui a engendré cette résonance.

Description des résonances - Formule de Breit-Wigner

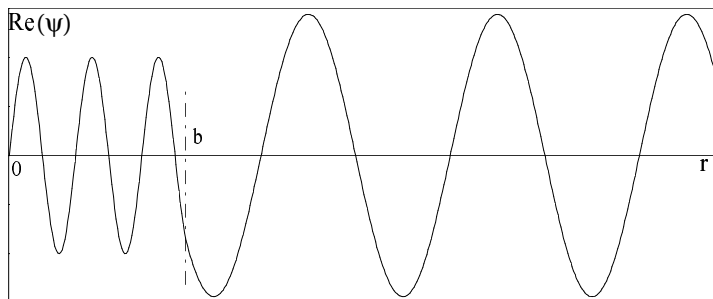
On néglige dans un premier temps la contribution du bruit de fond à la section efficace de collision et on ne tient pas compte du spin des particules en collision. Le seul cas étudié ici est celui d'un moment angulaire $l = 0$.

La section efficace de diffusion élastique est donnée par

Loin d'une résonance



Près d'une résonance



A une résonance

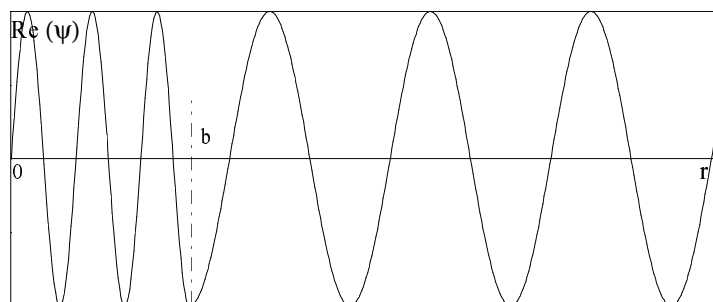


FIG. 1.6 - Allure de la fonction d'onde loin, près et à la résonance. Cette allure est représentée par la partie réelle de la fonction d'onde $\psi(r)$.

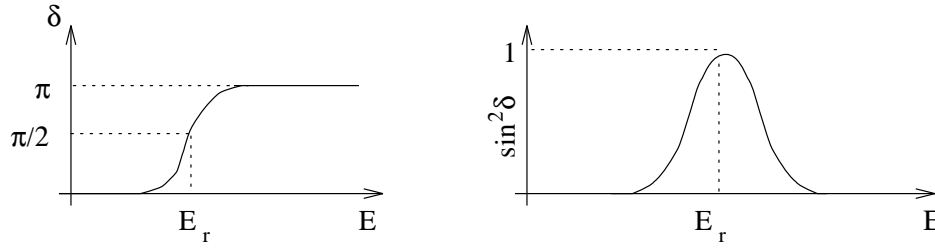


FIG. 1.7 - Courbe du déphasage δ_l - Courbe de la section efficace autour de l'énergie de résonance E_r .

$$\sigma_l = \frac{4\pi}{k^2}(2l+1) \sin^2 \delta_l \quad (1.42)$$

σ_l varie lentement en fonction de l'énergie de la particule incidente lorsque δ_l passe lentement de $n\pi$ ($\sigma_l = 0$) à $(2n+1)\frac{\pi}{2}$ (σ maximum). Si δ_l dans sa variation passe rapidement par $(2n+1)\frac{\pi}{2}$, σ_l varie brutalement : il s'agit de résonances d'ordre l centrées sur l'énergie E_r . La figure 1.7 représente la situation évoquée ici.

En première approximation, on peut développer δ_l au premier ordre en $E - E_r$ au voisinage de E_r .

$$\delta_l^r = \frac{\pi}{2} + \pi \frac{E - E_r}{2\Gamma} \quad (1.43)$$

où Γ est une constante positive indiquant la largeur de la résonance.

Avec ces notations et ce développement au premier ordre, on obtient la formule de Breit et Wigner qui caractérise une résonance de largeur Γ :

$$\sigma_l = \frac{\pi}{k^2}(2l+1) \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad (1.44)$$

Remarque :

Le bruit de fond se manifeste par un déphasage constant ou lentement variable avec l'énergie E . Il comprend les contributions non résonantes.

Cette description est analogue à celle des états quasi-liés.

Expression de la résonance en fonction de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde

On reprend les notations de la page 29.

On peut écrire la fonction d'onde $u(r)$ sous la forme

$$u(r) = \frac{i}{2k}(e^{-ikr} - S_0 e^{ikr}) \quad \text{avec} \quad S_0 = e^{2i\delta_0} \quad (1.45)$$

La condition aux limites à l'infini impose dans le cas général que $|S_0| \leq 1$. Pour une diffusion élastique $|S_0| = 1$, ce qui implique que δ_0 soit réel.

On pose

$$w_0 = b \left. \frac{du(r)}{dr} \right|_{r=b} \frac{1}{u(r)} \quad (1.46)$$

On obtient alors

$$S_0 = \frac{w_0 + ikb}{w_0 - ikb} e^{-2ikb} \quad (1.47)$$

La section efficace totale de diffusion élastique s'écrit alors

$$\sigma = \frac{\pi}{k^2} \left| \frac{-2ikb}{w_0 - ikb} + 1 - e^{2ikb} \right|^2 \quad (1.48)$$

On se trouve à une résonance quand σ est maximale, c'est à dire pour une valeur d'énergie E_r telle que $w_0(E_r) = 0$.

En développant $w_0(E)$ au voisinage de E_r , et en négligeant les deuxième et troisième

termes de σ devant le premier, on retrouve la formule de Breit et Wigner :

$$\sigma \simeq \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma^2}{(E - E_r)^2 + \frac{\Gamma^2}{4}} \quad \text{où} \quad \Gamma = - \frac{2kb}{\left. \frac{dw_0}{dE} \right|_{E_r}} \quad (1.49)$$

Si on prend en compte l'absorption de l'onde incidente (diffusion inélastique, réactions), w_0 n'est plus réel.

$$w_0 = \mathcal{R}e(w_0) + i\mathcal{I}m(w_0) \quad (1.50)$$

On peut alors définir une section efficace d'absorption

$$\sigma_{abs} = \frac{\pi}{k^2} \frac{\Gamma_{\text{élastique}} \Gamma_{abs}}{(E - E_r)^2 + \frac{(\Gamma_{\text{élastique}} + \Gamma_{abs})^2}{4}} \quad \text{avec} \quad \Gamma_{\text{élastique}} = - \frac{2kb}{\mathcal{R}e\left(\left. \frac{dw_0}{dE} \right|_{E_r}\right)} ; \Gamma_{abs} = \frac{2\mathcal{I}m(w_0)}{\mathcal{R}e\left(\left. \frac{dw_0}{dE} \right|_{E_r}\right)} \quad (1.51)$$

Une résonance de la section efficace de diffusion peut être associée à un zéro de la dérivée logarithmique de la fonction d'onde de diffusion des neutrons incidents.

On peut définir de la même manière des résonances dans d'autres problèmes en physique : oscillateurs électriques, tiges rigides en mécanique. Les résonances apparaissent lorsque la fréquence de l'excitation correspond à un mode propre du système, analogue à un état quasi-lié du problème précédent.

Le cas qui nous intéresse particulièrement est celui de la réflectivité. On envoie un faisceau de neutrons sur une cible. La réflexion d'un faisceau de particules sur une surface plane peut être vue comme un problème de diffusion de particules par un objet

de grande taille avec la contrainte de posséder une surface plane exposée au faisceau incident. L'exemple de la section efficace nous a montré que les résonances correspondent à une absorption par la cible du neutron. Le nombre de neutrons réfléchis, dont l'énergie correspond à une énergie de résonance sera donc plus faible, voire nul. Une résonance dans la réflectivité sera donc marquée par $R=0$ et traduira l'existence d'états quasi-liés du potentiel d'interaction.

1.2.4 Résonance à l'échelle macroscopique : lame homogène

Dans les paragraphes précédents, l'échelle considérée était l'échelle subatomique.

Les échelles de longueur étaient de l'ordre de 10^{-5} nm, taille du noyau.

Les potentiels avaient une dépendance radiale, et un profil gaussien, exponentiel ou de Yukawa ($\frac{-V_0 e^{-r/\xi}}{r/\xi}$).

On considère maintenant des échelles de longueur macroscopiques de l'ordre de 10^3 nm, taille des polymères.

Les profils dépendent d'une variable de longueur dans une direction privilégiée, sont en loi de puissance, ont une extension infinie et ne sont en général plus symétriques.

On a vu dans le paragraphe précédent que les résonances en réflectivité étaient caractérisées par une réflectivité égale à zéro.

L'étude d'une lame homogène soumise à un rayonnement permet de montrer les résonances qui apparaissent dans une courbe de réflectivité dans le cas d'échantillons

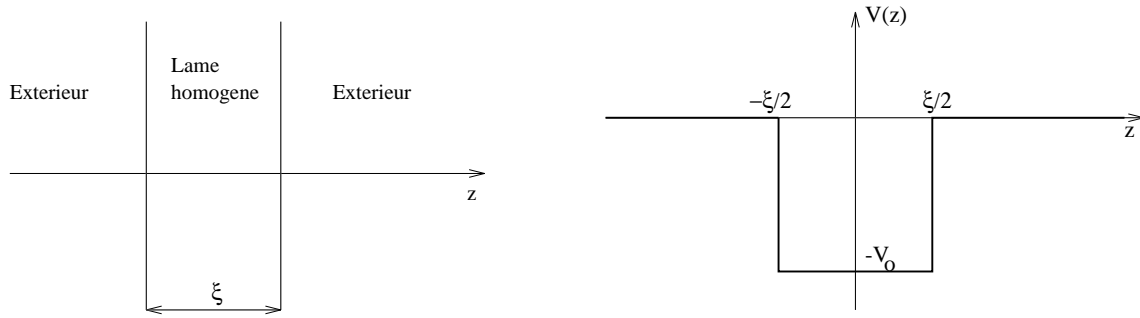


FIG. 1.8 - Schéma du système : une lamelle de matériau homogène et le potentiel d'interaction correspondant.

macroscopiques. Ce système peut être modélisé par un puits de potentiel de profondeur V_0 et de largeur ξ .

Le potentiel est défini comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{ll} V(z) = 0, & z < -\frac{\xi}{2} \\ V(z) = -V_0, & -\frac{\xi}{2} < z < \frac{\xi}{2} \\ V(z) = 0, & z > \frac{\xi}{2} \end{array} \right. \quad (1.52)$$

Les équations de Schrödinger vérifiées par la fonction d'onde $\psi(z)$ du rayonnement incident sont :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q^2\psi(z) = 0, & z < -\frac{\xi}{2} \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + [q^2 + V_0]\psi(z) = 0, & -\frac{\xi}{2} < z < \frac{\xi}{2} \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q^2\psi(z) = 0, & z > \frac{\xi}{2} \end{array} \right. \quad (1.53)$$

La résolution de ces équations et l'expression (1.9) de la réflectivité R permettent d'écrire le coefficient de transmission, $T = 1 - R$, sous la forme :

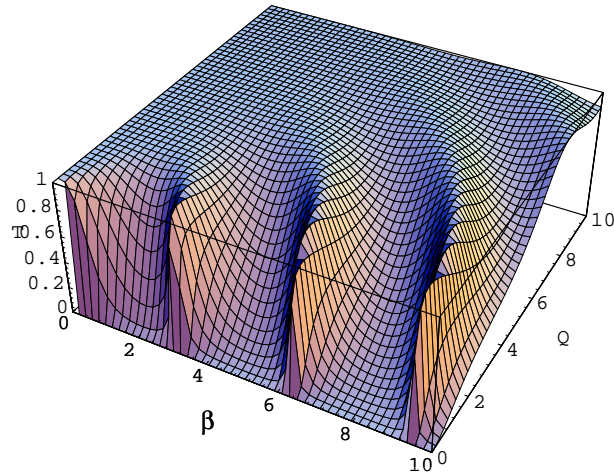


FIG. 1.9 - Coefficient de transmission pour un puits de potentiel en fonction des variables réduites de potentiel β et de vecteur de diffusion Q .

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{q}{\sqrt{q^2 + V_0}} - \frac{\sqrt{q^2 + V_0}}{q} \right)^2 \sin^2 \sqrt{q^2 + V_0} \xi} \quad (1.54)$$

On peut utiliser deux variables réduites, sans dimension : $Q = q\xi$ et $\beta^2 = V_0\xi^2$.

Le coefficient de transmission en fonction de ces deux variables réduites prend l'expression suivante :

$$T = \frac{1}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{Q}{\sqrt{Q^2 + \beta^2}} - \frac{\sqrt{Q^2 + \beta^2}}{Q} \right)^2 \sin^2 \sqrt{Q^2 + \beta^2}} \quad (1.55)$$

Le coefficient de transmission d'un puits de potentiel est tracé sur la figure 1.9 en fonction des variables réduites Q et β .

Les résonances de réflectivité ($R=0$) apparaissent pour un coefficient de transmission

maximal ($T=1$) soit d'après (1.55) pour

$$\sin \sqrt{Q^2 + \beta^2} = 0 \quad (1.56)$$

Calcul des états liés d'énergie pour le puits de potentiel

L'énergie de la particule est négative, donc $q^2 < 0$. On pose $\kappa = \sqrt{-q^2}$ et $q_0 = \sqrt{q^2 + V_0}$ ($q_0^2 > -V_0$).

Les solutions de l'équation de Schrödinger sont

$$\left\{ \begin{array}{l} z \leq -\frac{\xi}{2}, \quad \psi(z) = e^{\kappa(z+\frac{\xi}{2})} \\ -\frac{\xi}{2} \leq z \leq \frac{\xi}{2}, \quad \psi(z) = \alpha e^{iq_0 z} + \beta e^{-iq_0 z} \\ \frac{\xi}{2} \leq z, \quad \psi(z) = \gamma e^{-\kappa(z-\frac{\xi}{2})} \end{array} \right.$$

Les conditions de continuité de $\psi(z)$ et de sa dérivée en $-\frac{\xi}{2}$ et $\frac{\xi}{2}$ conduisent aux relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = e^{iq_0 \frac{\xi}{2}} \left[1 + \frac{\kappa}{iq_0} \right] \\ \beta = e^{-iq_0 \frac{\xi}{2}} \left[1 - \frac{\kappa}{iq_0} \right] \\ \gamma = 2 \cos q_0 \xi + \frac{2\kappa}{q_0} \sin q_0 \xi \end{array} \right.$$

et à une relation déterminant l'existence d'une solution et définissant les états liés :

$$\sqrt{q^2 + V_0} \xi = n\pi \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.57)$$

On obtient ainsi 16 solutions pour lesquelles $q^2 < 0$, c'est-à-dire 16 états liés d'énergie.

Calcul des états quasi-liés d'énergie pour le puits de potentiel

Le calcul est analogue à celui des états liés mais les énergies sont maintenant positives ($q^2 > 0$). On impose, pour se ramener à une situation analogue à la précédente, que, pour

$z \leq -\frac{\xi}{2}$, $\psi(z) = e^{iq(z+\frac{\xi}{2})}$, et que, pour $z \geq \frac{\xi}{2}$, $\psi(z) = \gamma e^{iq(z-\frac{\xi}{2})}$. La première condition signifie que l'onde est complètement absorbée par le puits de potentiel, ce qui est caractéristique d'une résonance. La deuxième condition impose qu'après le passage du puits de potentiel l'onde soit seulement sortante.

La relation de définition des états quasi-liés est donc

$$\sqrt{q^2 + V_0} \xi = n\pi \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots \quad (1.58)$$

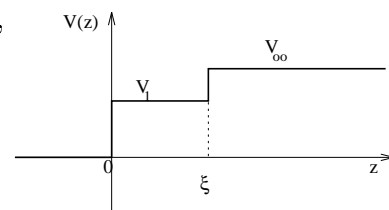
Les solutions $q^2 > 0$ sont discrètes.

Cet ensemble de solutions est identique à celui de (1.56) qui donne les zéros de réflectivité. Ceci permet d'observer directement que les particularités de la courbe de réflectivité sont des conséquences des états quasi-liés du potentiel d'interaction rayonnement/matière.

Une résonance de réflectivité ($R=0$) est donc liée à un état quasi-lié du potentiel d'interaction rayonnement/matière.

1.2.5 Couche déposée sur un substrat - Résonances

Nous avons vu précédemment qu'une couche homogène, d'épaisseur ξ , déposée sur un substrat pouvait être modélisée par un potentiel de type "marche d'escalier".



La couche présente un potentiel constant V_1 et le substrat

un potentiel V_∞ . L'origine des potentiels est choisie de telle sorte que pour $z < 0$, le

potentiel soit nul. Avec $q_1 = \sqrt{q^2 - V_1}$ et $q_\infty = \sqrt{q^2 - V_\infty}$, la réflectivité prend la forme déjà vue précédemment (1.18) :

$$R = \frac{q_1^2(q - q_\infty)^2 \cos^2(q_1\xi) + (q_1^2 - qq_\infty)^2 \sin^2(q_1\xi)}{q_1^2(q + q_\infty)^2 \cos^2(q_1\xi) + (q_1^2 + qq_\infty)^2 \sin^2(q_1\xi)} \quad (1.59)$$

Des résonances ($R = 0$) apparaissent dans les deux cas suivants :

$$1) \quad \begin{cases} q_1(q - q_\infty) = 0 \\ \sin(q_1\xi) = 0 \end{cases}$$

Ce cas correspond à $V_\infty = 0$, c'est-à-dire à une barrière de potentiel.

$$2) \quad \begin{cases} q_1^2 - qq_\infty = 0 \\ \cos(q_1\xi) = 0 \end{cases}$$

Dans ce dernier cas, il existe une résonance de réflectivité pour les valeurs suivantes des paramètres :

$$\begin{cases} \frac{V_\infty}{2} < V_1 < V_\infty \\ q^* = \frac{V_1}{\sqrt{2V_1 - V_\infty}} \\ \xi = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right) \sqrt{\frac{2V_1 - V_\infty}{V_1(V_\infty - V_1)}} \end{cases} \quad (1.60)$$

n est ici un entier qui indique la frange de Kiessig (oscillations dues à l'interface entre la couche et le substrat) qui décroît jusqu'à $R = 0$.

La résonance est plus large si V_1 a une valeur proche de $\frac{V_\infty}{2}$. Ce type de résonance pourrait être mesurée par exemple par une réflexion de rayons X sur une couche déposée sur un substrat dont la densité de longueur de diffusion $\delta = \frac{\lambda^2 V(z)}{8\pi^2}$ est la plus grande

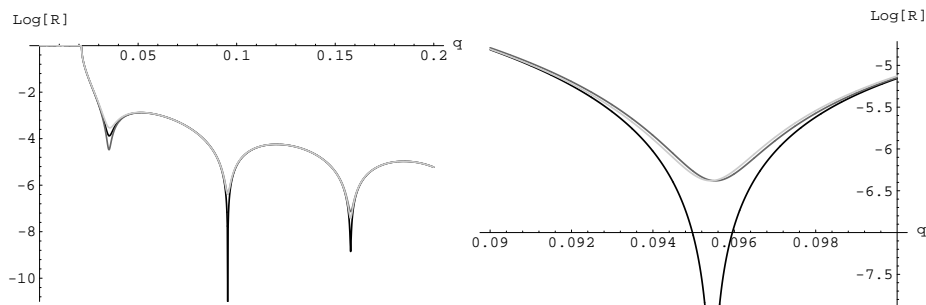


FIG. 1.10 - *Couche sur un substrat* : courbe calculée avec $\delta_\infty = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$, $\xi = 5 \text{ nm}$, $\delta_1 = 6,88 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ et $\delta_1(1 \pm 5\%)$. b) *Détail au voisinage de la résonance*

possible. Pour prendre un exemple, choisissons un substrat InP (Indium - Phosphore) ou InGaAs (Indium - Gallium - Arsenic) pour laquelle $\delta_\infty = 13,6 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ et une épaisseur de dépôt $\xi = 5 \text{ nm}$. Ces valeurs permettent de déterminer la densité de longueur de diffusion nécessaire pour la couche déposée $\delta_1 = 6,88 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$ et la valeur du vecteur de diffusion pour lequel intervient cette résonance $q^* = 0,954 \text{ nm}$.

La figure 1.10 montre la courbe de réflectivité pour les valeurs de paramètres citées ci-dessus. La deuxième frange de Kiessig montre une décroissance jusqu'à zéro extrêmement fine. Les deux autres courbes présentent une variation de 5% de part et d'autre de la valeur de δ_1 . Elles montrent que pour mettre en évidence cette résonance, il faudrait une

excellente précision sur la connaissance de la densité de longueur de diffusion.

Les exemples de la réflexion d'un rayonnement sur une lame homogène et sur une couche déposée sur un substrat font apparaître des résonances dues aux interférences complètement destructives des faisceaux réfléchis par les interfaces en $z = 0$ et $z = \xi$. Toutefois ces résonances sont différentes : pour la lame homogène, il s'agit de résonances périodiques, d'oscillations atteignant la valeur $R = 0$; pour la couche déposée sur un substrat, il s'agit d'une résonance unique, placée à une valeur bien déterminée du vecteur de diffusion et apparaissant pour des valeurs très précises des paramètres du potentiel.

1.2.6 Potentiel exponentiel - Résonances

H. Zhang et J.W. Lynn ^[10] ont montré que la réflexion de neutrons polarisés sur un supraconducteur ne présentait des résonances que dans un état de polarisation. La réflexion de neutrons polarisés sur un matériau supraconducteur permet en principe de mesurer le profil de pénétration du champ magnétique dans le matériau.

On note ξ la profondeur de pénétration du champ magnétique dans l'échantillon. Le potentiel d'interaction neutrons/matière peut s'exprimer de la façon suivante, en tenant compte de la symétrie de translation dans les directions x et y :

$$V(z) = \pm u_M e^{-z/\xi} \quad (1.61)$$

L'origine des potentiels est prise pour $z \rightarrow \infty$ et u_M est positif. Le signe du potentiel, c'est-à-dire si le potentiel est dit attractif ou répulsif, dépend de l'orientation des spins des neutrons : le potentiel est positif (répulsif) si les spins sont orientés vers le haut ; au

contraire, le potentiel est attractif si les spins sont orientés vers le bas.

La fonction d'onde $\psi(z)$ représentant les neutrons obéit à l'équation de Schrödinger, dans laquelle q désigne le vecteur de diffusion interne :

$$\phi''(z) + [q^2 - V(z)] \psi(z) = 0 \quad (1.62)$$

avec le comportement asymptotique $\psi(z \rightarrow \infty) = \exp\{iqz\}$ et les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée aux interfaces.

Le changement de variable et de fonction :

$$\begin{cases} X = 2\sqrt{u_M}\xi \\ \phi(X) = \psi(z) \end{cases} \quad (1.63)$$

permet de mettre l'équation de Schrödinger sous la forme de l'équation de Bessel modifiée :

Le report de (1.63) dans l'expression du comportement asymptotique de $\psi(z \rightarrow \infty)$ permet d'obtenir le comportement asymptotique de $\phi(X \rightarrow 0)$:

$$\phi(X \rightarrow 0) \propto X^\nu \quad \text{avec} \quad \nu = -2iq\xi \quad (1.64)$$

La fonction de Bessel modifiée vérifiant ce comportement en zéro est la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre ν : $I_\nu(X)$.

La fonction d'onde des neutrons dont les spins sont orientés vers le haut prend donc l'expression suivante :

$$\psi(z) \propto I_{-2iq\xi} (2\sqrt{u_M}\xi e^{-z/(2\xi)}) \quad (1.65)$$

Potentiel attractif

L'équation de Schrödinger est alors :

$$\psi''(z) + [q^2 + u_M e^{-z/\xi}] \psi(z) = 0 \quad (1.66)$$

Le même changement de variables (1.63) conduit à l'équation de Bessel

$$X^2 \phi''(X) + X \phi'(X) + [X^2 - (-2iq\xi)] \phi(X) = 0 \quad (1.67)$$

Le comportement en $X \rightarrow 0$ est le même et la fonction cherchée est la fonction de Bessel de première espèce d'ordre ν : $J_\nu(X)$.

La fonction d'onde des neutrons dont les spins sont orientés vers le bas prend donc l'expression suivante :

$$\psi(z) \propto J_{-2iq\xi} (2 \sqrt{u_M} \xi e^{-z/(2\xi)}) \quad (1.68)$$

Dans les deux cas la réflectivité peut être calculée par :

$$R = \left| \frac{1 - \frac{\psi'(0)}{iq_0\psi(0)}}{1 + \frac{\psi'(0)}{iq_0\psi(0)}} \right| \quad (1.69)$$

où q_0 est le vecteur de diffusion à l'extérieur de l'échantillon.

La figure 1.11 montre la réflectivité tracée dans les deux cas en fonction du vecteur de diffusion interne q et de la longueur de pénétration du champ magnétique ξ . Seul le cas où le profil est attractif (spins orientés vers le bas) présente des résonances ($R = 0$) pour des valeurs bien précises de ξ .

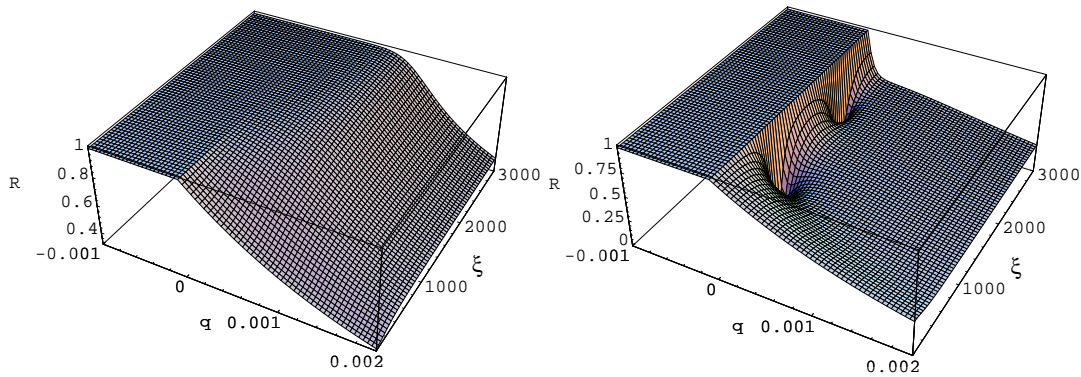


FIG. 1.11 - Réflectivité pour un potentiel exponentiel en fonction du vecteur de diffusion interne q et de la longueur de pénétration du champ magnétique ξ . À gauche : spins orientés vers le haut (potentiel décroissant) ; à droite : spins orientés vers le bas (potentiel croissant).

1.3 Approximation W.K.B.

On va maintenant considérer une approximation que l'on emploiera souvent, l'approximation W.K.B. (Wentzel-Kramers-Brillouin). Il s'agit d'une approximation semi-classique. On effectue un développement par rapport à \hbar quand \hbar tend vers zéro (limite classique) [7] [9].

La fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger. On considère toujours des ondes stationnaires à une dimension :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + (E - V(z))\psi(z) = 0 \quad (1.70)$$

avec m masse réduite de la particule représentée par la fonction d'onde ψ , E son énergie, $V(z)$ le potentiel auquel elle est soumise.

On écrit la fonction d'onde sous la forme générale :

$$\psi(z) = \sqrt{\rho(z)} \exp \left[\frac{i}{\hbar} S(z) \right] \quad (1.71)$$

En reportant cette expression dans l'équation de Schrödinger on a :

$$-\hbar^2 \frac{d^2 \sqrt{\rho}}{dz^2} - i\hbar \left[2 \frac{d\sqrt{\rho}}{dz} \frac{dS}{dz} + \sqrt{\rho} \frac{d^2 S}{dz^2} \right] + \sqrt{\rho} \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 = 2m(E - V(z))\sqrt{\rho} \quad (1.72)$$

L'équation à l'ordre 0 en \hbar donne pour $E > V(z)$

$$S(z) = \pm \int_{z_0}^z \sqrt{2m(E - V(z'))} dz' \quad (1.73)$$

L'équation à l'ordre 1 en \hbar permet d'obtenir l'expression de la fonction $\rho(z)$:

$$\sqrt{\rho(z)} = \frac{cte}{\sqrt[4]{2m(E - V(z))}} \quad (1.74)$$

On obtient donc une expression de la fonction d'onde écrite ci-après.

$$\boxed{\psi(z) = \frac{cte}{\sqrt[4]{E - V(z)}} \exp \left[\pm i \int_{z_0}^z \sqrt{E - V(z')} dz' \right]} \quad (1.75)$$

Cette expression n'est valable que si la condition,

$$\left| 2\hbar \frac{d\sqrt{\rho}}{dz} \frac{dS}{dz} \right| \ll \left| \sqrt{\rho} \left(\frac{dS}{dz} \right)^2 \right| \quad (1.76)$$

nécessaire pour négliger les termes d'ordre supérieur à 1 en \hbar , est vérifiée.

Cette condition peut encore s'écrire sous la forme

$$\boxed{\left| \frac{\frac{dV(z)}{dz}}{[q^2 - V(z)]^{3/2}} \right| \ll 1} \quad (1.77)$$

Les notations prises ici et par la suite intègrent une redéfinition du potentiel $V(z)$ en $\frac{2m}{\hbar} V(z)$ et tiennent compte de $E = \frac{\hbar^2 q^2}{2m}$.

Tout ce qui a été écrit ci-dessus est vrai si $q^2 > V(z)$. On peut obtenir des relations analogues si $q^2 < V(z)$.

Les conditions de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée aux limites des domaines $q^2 - V(z) > 0$ et $q^2 - V(z) < 0$ conduisent à retrouver la relation de Bohr-Sommerfeld

$$\int_{z_1}^{z_2} dz \sqrt{q^2 - V(z)} = \left(p + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (1.78)$$

où p est un entier indiquant le niveau d'énergie de l'état lié,

z_1 et z_2 sont solutions de $q^2 - V(z) = 0$.

Cette relation permet d'obtenir une valeur approchée des niveaux d'énergie d'une particule emprisonnée dans un puits de potentiel.

1.4 Calcul de la densité d'états liés interaction-matière d'un système

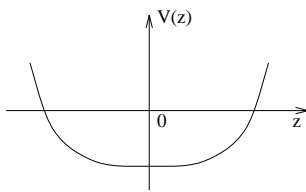
1.4.1 Nombre d'états liés

La relation de Bohr-Sommerfeld nous permet de calculer le nombre d'états liés d'un potentiel.

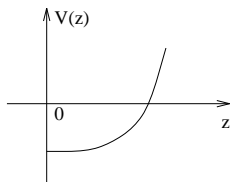
$$\boxed{\int_{z_1(q)}^{z_2(q)} \sqrt{q^2 - V(z)} dz = \left(p + \frac{1}{2}\right) \pi} \quad (1.79)$$

La référence des potentiels est telle que $\lim_{z \rightarrow \infty} V(z) = 0$.

Cette relation est valable pour un potentiel dont la forme est celle d'un puits présenté ci-contre. Dans la suite, nous nous intéresserons non pas à des puits mais à des demi-puits. Il y a plusieurs façons d'envisager l'application de la formule de Bohr-Sommerfeld à ce type de potentiel. La première consiste à symétriser le demi-puits pour en faire un puits. La deuxième revient à considérer un bord abrupt du puits en $z=0$. Dans ce cas la borne d'intégration z_1 est nulle. C'est cette dernière solution que nous avons choisie ici.



Puits de potentiel



Demi-puits de potentiel

Le nombre d'états liés du problème est donné par la valeur de p quand l'énergie tend vers 0, c'est-à-dire lorsque $q^2 \rightarrow 0$. On obtient ainsi le "numéro" du dernier niveau d'énergie et donc le nombre d'états liés.

Dans la suite nous allons envisager deux exemples, le cas d'un potentiel en loi de puissance et le cas d'un potentiel en exponentielle. Ces deux cas représentent de façon significative le type de potentiel que nous

rencontrerons.

1.4.2 Potentiel en loi de puissance $1/z^\alpha$

On considère ici un potentiel de la forme $V = \frac{-\lambda}{(z + z_0)^\alpha}$ (avec $\lambda > 0$). On veut calculer le nombre d'états liés associés à ce potentiel ($q^2 < 0$).

On utilise l'équation (1.79).

Calcul de z_1 et z_2 :

z_1 et z_2 sont solutions de l'équation $q^2 - V(z) = 0$ soit encore de

$$q^2 - \frac{\lambda}{(z + z_0)^\alpha} = 0 \quad (1.80)$$

Le potentiel n'étant pas symétrique, l'équation précédente n'a qu'une solution z_2 . De plus $z_1 = 0$.

$$\begin{cases} z_1 = 0 \\ z_2 = \left(\frac{\lambda}{q^2}\right)^{1/\alpha} - z_0 \end{cases} \quad (1.81)$$

Calcul du nombre d'états liés

L'équation (1.79) peut maintenant se mettre sous la forme

$$\int_{z_1(q)}^{z_2(q)} \sqrt{q^2 - V(z)} dz = \int_0^{\left(\frac{\lambda}{q^2}\right)^{1/\alpha} - z_0} \sqrt{q^2 - V(z)} dz = \left(p + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (1.82)$$

Le nombre d'états liés p vérifie la relation :

$$\left(p + \frac{1}{2}\right) \pi = \int_0^\infty \frac{\sqrt{\lambda}}{(z + z_0)^{\alpha/2}} \quad (1.83)$$

L'intégrale converge si $\alpha > 2$ (décroissance rapide) : le nombre d'états liés associés au problème est fini.

L'intégrale diverge si $\alpha < 2$ (décroissance lente) : le nombre d'états liés associés au problème est infini.

1.4.3 Potentiel en exponentielle

On considère ici un potentiel de la forme $V = e^{-\lambda z}$ (avec $\lambda > 0$). On veut calculer le nombre d'états liés associés à ce potentiel.

De même que pour le potentiel précédent, le potentiel n'est pas symétrique. $z_1 = 0$ et $z_2 = -\xi \ln \left(-\frac{q^2}{\delta^2} \right)$. De plus $\lim_{q \rightarrow 0} z_2 = \infty$.

Le nombre d'états liés est

$$\left(p + \frac{1}{2} \right) \pi = \int_0^\infty \sqrt{V(z)} dz$$

soit encore

$$\left(p + \frac{1}{2} \right) \pi = \int_0^\infty e^{-\frac{\lambda z}{2}} dz = 2\delta\xi \quad (1.84)$$

Ce nombre d'états liés est fini. On remarque que dans ce cas la décroissance est plus rapide que pour un potentiel en $\frac{1}{z^\alpha}$.

L'équation de Schrödinger du faisceau de particules envoyées sur l'échantillon cible a, pour un potentiel $-\delta^2 e^{-z/\xi}$ ($z \geq 0$), la solution suivante pour $z \geq 0$:

$$\begin{cases} q^2 < 0 \quad (\kappa = \sqrt{-q^2}), & \psi(z) \propto J_{2\xi\kappa} \left(2 \delta \xi e^{-\frac{z}{2\xi}} \right) \\ q^2 > 0, & \psi(z) \propto J_{-2iq\xi} \left(2 \delta \xi e^{-\frac{z}{2\xi}} \right) \end{cases} \quad (1.85)$$

où $J_\nu(x)$ désigne la fonction de Bessel J d'ordre ν .

Pour $z < 0$, $\psi(z) = e^{\kappa z}$ pour $q^2 < 0$ et $\psi(z) = e^{iqz}$ pour $q^2 > 0$.

Les conditions de continuité de ψ et de sa dérivée en 0 conduisent aux relations de définitions des états liés et quasi-liés:

États liés :

$$\kappa = -\delta J'_{2\xi\kappa} \left(2 \delta \xi e^{-\frac{z}{2\xi}} \right) / J_{2\xi\kappa} \left(2 \delta \xi e^{-\frac{z}{2\xi}} \right) \quad (1.86)$$

États quasi-liés :

$$iq = -\delta J'_{2iq\xi} \left(2 \delta \xi e^{-\frac{z}{2\xi}} \right) / J_{2iq\xi} \left(2 \delta \xi e^{-\frac{z}{2\xi}} \right) \quad (1.87)$$

La relation (1.86) permet de déterminer les niveaux d'énergie négatifs. On en trouve deux avec les valeurs $\delta = 3.10^{-2} \text{ nm}$ et $\xi = 50 \text{ nm}$. Le calcul du nombre d'états liés par la relation de Bohr-Sommerfeld donne trois états liés. Cette relation permet donc de distinguer les nombres d'états liés finis et infinis mais ne donne qu'une estimation de ce nombre (ainsi qu'une estimation des niveaux d'énergie), estimation meilleure si l'approximation W.K.B. est vérifiée.

1.4.4 Classification et vitesse de décroissance des potentiels

Nous pouvons donc classer les profils de concentration suivant la force de leur décroissance en terme d'états liés des potentiels associés à ces profils.

La vitesse de décroissance signifie qu'un potentiel qui varie en $\frac{1}{z}$ décroît moins vite qu'un potentiel, qui varie en $\frac{1}{z^2}$ qui, lui même, décroît moins vite qu'une variation en exponentielle.

Les profils à décroissance lente (plus lente que $\frac{1}{z^2}$) auront un nombre d'états liés infini.

Les profils à décroissance rapide (plus rapide que $\frac{1}{z^2}$) auront un nombre

d'états liés finis.

1.5 Résonances de réflectivité et états quasi-liés

D'une manière générale, la fonction d'onde des neutrons vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\begin{cases} z < 0, & \psi''(z) + q^2\psi(z) = 0 \\ z > 0, & \psi''(z) + [q^2 - V(z)]\psi(z) = 0 \end{cases} \quad (1.88)$$

avec les relations de continuité de la fonction d'onde $\psi(z)$ et de sa dérivée en $z=0$ et le comportement asymptotique $\psi(z \rightarrow \infty) = e^{iqz}$. On suppose que $\lim_{z \rightarrow \infty} V(z) = 0$.

Les états liés ($q^2 = -\kappa^2 < 0$) obéissent à l'équation :

$$\kappa = \frac{\psi'_\kappa(0)}{\psi_\kappa(0)} \quad (1.89)$$

Les états quasi-liés ($q^2 > 0$) obéissent à l'équation :

$$iq = \frac{\psi'_q(0)}{\psi_q(0)} \quad (1.90)$$

Cette dernière équation, comparée à l'expression de la réflectivité :

$$R = \left| \frac{1 - \frac{\psi'_q(0)}{iq\psi_q(0)}}{1 + \frac{\psi'_q(0)}{iq\psi_q(0)}} \right|^2 \quad (1.91)$$

montre de manière générale que la présence d'un état quasi-lié d'énergie du potentiel d'interaction neutron/matière induit sur la réflectivité une résonance à cette énergie d'incidence ($R = 0$). En général, R est minimal, et la largeur de la "pointe" est liée à la largeur de l'état quasi-lié (partie imaginaire de l'énergie).

Les relations de définition des états liés et des états quasi-liés peuvent être regroupées dans la même relation. On pose $Q = q^2$.

$$\sqrt{-Q} = \frac{\psi'_Q(0)}{\psi_Q(0)} \quad (1.92)$$

Les états liés sont les solutions Q négatives de cette équation, les états quasi-liés les solutions Q positives.

L'ensemble des solutions de (1.92), en prenant pour point de départ le niveau d'énergie fondamental (le plus bas), constitue une suite croissante de valeurs de Q (l'énergie E vaut $\frac{\hbar Q}{2m}$). Si le nombre d'états liés est infini, cela veut dire qu'il existe une infinité de termes de cette suite inférieure à 0. Suite croissante et bornée, la suite des solutions de (1.92) admet une limite négative ou nulle. Il n'existe donc pas dans ce cas de solution Q positive à (1.92), donc pas d'états quasi-liés d'énergie non nulle et donc pas de résonance dans la réflectivité pour $Q \neq 0$.

Pour un potentiel en loi de puissance $-\frac{\delta^2}{(z+z_0)^\alpha}$, le nombre d'états liés est infini. La relation de Bohr-Sommerfeld permet de donner une valeur approchée des états liés. La suite des solutions Q_n admet une limite $L \leq 0$. La suite $\kappa_n = \sqrt{-Q_n}$ admet donc une limite $l \geq 0$. Elle est définie par :

$$\int_{z_1}^{z_2} \sqrt{-\kappa_n^2 - V(z)} dz = \left(n + \frac{1}{2}\right) \pi \quad (1.93)$$

avec $z_1 = 0$ et $z_2(\kappa_n) = \left(\frac{\delta}{\kappa_n}\right)^{2/\alpha} - z_0$ (solution de $-\kappa_n^2 - V(z) = 0$).

$\Delta\kappa_n$ est la différence entre κ_{n+1} et κ_n . Quand $n \rightarrow \infty$, du fait de l'existence d'une limite l à la suite κ_n , $\Delta\kappa_n \ll \kappa_n$. Cette remarque permet de développer $z_2(\kappa_{n+1})$ et

$\sqrt{-\kappa_{n+1}^2 - V(z)}$ autour de κ_n au premier ordre en $\Delta\kappa_n$.

$$z_2(\kappa_{n+1}) = z_2(\kappa_n) - \underbrace{\frac{2 \delta^{2/\alpha} \Delta\kappa_n}{\alpha \kappa_n^{1+2/\alpha}}}_{\epsilon} \quad (1.94)$$

$$\sqrt{-\kappa_{n+1}^2 - V(z)} = \sqrt{-\kappa_n^2 - V(z)} - \Delta\kappa_n \quad (1.95)$$

Ces développements reportés dans la relation de définition de la suite κ_n à l'ordre $n+1$, conduisent à :

$$\begin{aligned} \int_0^{z_2(\kappa_{n+1})} \sqrt{-\kappa_{n+1}^2 - V(z)} dz &= \int_0^{z_2(\kappa_n)} \sqrt{-\kappa_n^2 - V(z)} dz + \int_{z_2(\kappa_n)}^{z_2(\kappa_n)+\epsilon} \sqrt{-\kappa_n^2 - V(z)} dz \\ &\quad - \int_0^{z_2(\kappa_n)+\epsilon} \Delta\kappa_n dz \end{aligned} \quad (1.96)$$

Le deuxième terme du membre droit de l'égalité précédente peut être approximé par $\sqrt{-\kappa_n^2 - V(z_2(\kappa_n))}\epsilon$ car l'intervalle d'intégration est faible devant les variations de la fonction à intégrer. De part la définition de $z_2(\kappa_n)$, ce terme s'annule. Le dernier terme du membre droit s'intègre directement en $-\Delta\kappa_n[z_2(\kappa_n) + \epsilon]$. L'ordre 2 en $\Delta\kappa_n$ étant négligé, ce terme devient $\Delta\kappa_n z_2(\kappa_n)$. En tenant compte de la relation de définition de la suite κ_n , on obtient finalement :

$$\kappa_n^{2/\alpha} = -\Delta\kappa_n \left[\frac{\delta^{2/\alpha}}{\pi} - \frac{z_0}{\pi} \kappa_n^{2/\alpha} \right] \quad (1.97)$$

La définition $\lim_{n \rightarrow \infty} \kappa_n = l$ et la remarque $\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta\kappa_n = 0$ conduisent à :

$$l = 0 \quad (1.98)$$

Lorsque le nombre d'états liés est infini (potentiel en loi de puissance), les énergies des états liés forment une suite croissante dont la limite est 0. Il n'y a donc pas de solution

d'énergie positive à l'équation (1.92), et donc pas d'état lié.

Les résonances dans la réflectivité apparaissent pour des énergies égales aux énergies d'états quasi-liés. Les états d'énergie liés et quasi-liés obéissent à la même équation. Les uns correspondent aux énergies négatives, les autres aux énergies positives. Lorsque le nombre d'états liés est infini, l'existence d'une singularité de réflectivité n'est possible que si cette singularité se situe à une énergie interne nulle.

On remarquera que la singularité de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale n'est perceptible que s'il existe un plateau de réflexion totale. La réflexion d'une onde lumineuse visible sur une surface plane n'est donc en général pas adaptée à la mise en évidence de ce phénomène puisque les indices sont le plus couramment supérieurs à 1, empêchant toute réflexion totale du faisceau.

1.6 Conclusion

Les résonances de réflectivité sont dues aux interférences complètement destructives des faisceaux réfléchis par les interfaces rencontrées dans l'échantillon. H. Zhang et J. W. Lynn ont montré que pour un potentiel continu, celui-ci devait être monotonement croissant, pour que la réflectivité présente des résonances.

Les résonances sont des reflets des états quasi-liés d'énergie du potentiel d'interaction rayonnement/matière. En effet, une résonance apparaît si la particule incidente reste

piégée pendant un temps très long, dans un état d'énergie quasi-lié, ce qui n'est possible que si l'énergie de la particule est très proche de l'énergie de l'état quasi-lié. Les positions des résonances dépendent donc de l'énergie des états quasi-liés. Les résonances permettent ainsi d'obtenir des informations sur l'échantillon par l'intermédiaire des états d'énergie du potentiel. Les états liés et quasi-liés sont les solutions d'énergie respectivement négatives et positives d'une même équation. Un nombre d'états liés fini, c'est-à-dire, un nombre de solutions négatives fini, autorise la présence de solutions positives donc l'existence d'états quasi-liés. Au contraire, un nombre d'états liés infini impose que la suite des solutions donnant les énergies des états liés, tende vers zéro par valeurs négatives. La particule incidente n'entrera en interaction avec le potentiel que si son énergie est suffisamment faible pour interagir avec les niveaux d'énergie supérieurs du potentiel, accumulés près de la limite $E = 0$ (bord du plateau de réflexion totale).

Chapitre 2

Adsorption et déplétion au voisinage d'une surface

Soit un mélange fluide de deux composants, en présence d'une interface. La perturbation provoquée par cette interface sur le mélange induit un gradient de concentration d'une espèce dans l'autre. Ces phénomènes d'adsorption ou de déplétion au voisinage d'une interface sont très courants. Voici quelques exemples de systèmes présentant un profil d'adsorption ou de déplétion :

- Polymères en solution adsorbés à l'interface air/solution
- Adsorption critique dans un mélange binaire à la concentration critique ou un système vapeur/liquide
- Pénétration d'un champ électromagnétique dans un matériau supraconducteur
- Aimantation de la surface d'un matériau ferromagnétique

Ici nous nous pencherons en particulier sur les deux premiers exemples. L'adsorption d'une espèce à la surface est caractérisée par un paramètre $h_1 N^\delta$ pour les polymères et

h_1/t^Δ pour l'adsorption critique. Ces paramètres dépendent des forces attractives entre la surface et les molécules de l'espèce adsorbée. h_1 , rapport de l'énergie de surface à $k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann, T la température) est de l'ordre de 1^[30]. Lorsque le système approche un point critique (le degré de polymérisation N tend vers l'infini ou la température réduite t tend vers 0), les quantités $h_1 N^\delta$ et h_1/t^Δ tendent vers l'infini. Les interactions attractives entre la surface et l'espèce adsorbée sont importantes : il s'agit dans les deux cas d'adsorption forte.

De nombreuses expériences ont permis de confirmer l'existence d'une couche d'adsorption en surface mais il reste difficile de mesurer le profil d'adsorption. Pour l'étude des polymères en solution adsorbés à la surface, les techniques spectroscopiques^{[11][12][13]}, hydrodynamiques^[14], ellipsométriques^[15], tensiométriques^[16] ne permettent pas de sonder la structure de la couche de polymères adsorbés.

De même, l'adsorption critique est un problème déjà abondamment étudié, entre autres par des méthodes optiques (ellipsométrie^{[24][25][26][27]}, réflectométrie^[28], mesures de fluorescence^[29]). Ces résultats ont été réanalysés par Liu et Fisher^[30]. Mais ces méthodes ne permettent pas d'atteindre directement le profil d'adsorption. Seuls les moments du profil sont ainsi connus.

Diverses études théoriques ont prédit des expressions du profil d'adsorption en fonction de la distance à la surface z . Si les fonctions décrivant les profils d'adsorption de polymères en solution, adsorbés à la surface ou les profils d'adsorption critique diffèrent, les principes de calculs et les démarches sont analogues.

Des **théories de champ moyen** (approximation d'une théorie des champs à l'arbre) permettent de calculer une expression du profil de concentration par minimisation

d'une énergie libre du système.

Dans le cas de polymères en solution diluée adsorbés à la surface, le profil est décrit par une fonction ^[16]:

$$\phi(z) = \phi_b \coth^2 \left(\sqrt{\frac{\phi_b}{\phi - s}} \frac{z + D}{D} \right)$$

où $\phi_b = \phi(z \rightarrow \infty)$ désigne la fraction de volume en monomères dans la solution, ϕ_s la fraction de volume en monomères à la surface, D l'épaisseur de la région proximale (région où dominent les interactions des monomères avec la surface).

La même méthode permet de calculer un profil d'adsorption pour le problème de l'adsorption critique :

$$\phi(z) = \phi(z \rightarrow \infty) + \left[\text{sh} \frac{z + z_0}{\xi} \right]^{-1}$$

où ξ désigne la longueur de corrélation, et z_0 dépend du type d'adsorption. Ici, il s'agit d'une adsorption forte ^{[31][32]} et $z_0 = 0$.

Pour le problème de l'adsorption, un modèle d'**approximation à une boucle** a été développé. Il apporte une correction au terme obtenu avec l'approximation champ moyen ^{[31][32]}. Un tel modèle ne semble pas avoir été développé pour les couches de polymères en solution diluée adsorbés à la surface de la solution.

Une approche différente des problèmes d'adsorption a conduit à tenir compte des échelles de longueur intervenant dans le système. Il s'agit des **lois d'échelle**.

Pour les polymères, trois échelles de longueur caractérisent le profil d'adsorption :

- la taille d'un monomère a
- la taille D de la région proximale
- l'extension ξ du profil

Pour des distances à la surface comprises entre D et ξ , le profil varie selon une loi universelle [33][34] :

$$\phi(z) = \left(\frac{a}{z}\right)^\alpha$$

L'exposant α vaut $\frac{4}{3}$ pour un polymère en solution diluée dans un bon solvant et 1 pour un polymère en solution diluée dans un solvant θ (solvant dans lequel les interactions de volume exclu s'annulent).

Pour l'adsorption critique, les théories de lois d'échelle font intervenir deux longueurs caractéristiques :

- une longueur atomique a
- la longueur de corrélation ξ

Ces théories conduisent à une loi de profil d'adsorption :

$$\phi(z) = \left(\frac{z}{\xi}\right)^\alpha$$

avec $\alpha = 0,52$. Cet exposant est beaucoup plus faible que celui qui décrit les polymères adsorbés, ce qui veut dire que le profil d'adsorption décroît plus lentement.

Dans les deux cas, le profil, pour des distances éloignées de la surface, décroît exponentiellement vers la valeur $\phi(z \rightarrow \infty)$.

Il existe également en complément de ces lois d'échelles des **corrections aux lois d'échelle** qui prédisent des déviations à ces lois.

L'existence de lois de puissance dans la description des profils d'adsorption n'est pas prouvée. Les méthodes expérimentales utilisées jusque là ne donnent pas de signature particulière de la loi de puissance.

La méthode que nous avons utilisée pour l'étude des profils d'adsorption est la réflexion d'un faisceau de neutrons sur la surface de la solution. Les profils présentent des variations en fonction de la profondeur z dans l'échantillon lentes, c'est-à-dire qui décroissent moins vite que $1/z^2$ [36], et dont l'extension est infinie. La réflexion d'un faisceau de particules sur cet échantillon a été l'objet de nombreuses études. Plusieurs prédictions théoriques [36] [2] [37] [38] ont souligné les particularités de la réflectivité dues aux variations lentes des profils de concentration et les observations expérimentales [?] [40] sur des systèmes de polymère adsorbés à une surface ont mis en évidence des singularités de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale.

L'interaction entre le rayonnement et la matière est décrit par un potentiel proportionnel à la différence entre le profil d'adsorption au point z et sa valeur asymptotique $\phi(z \rightarrow \infty)$ ainsi qu'au au contraste d'indice entre l'espèce adsorbée et l'espèce non adsorbée :

$$V(z) = 4\pi(Nb_a - Nb_d)\delta\phi(z) \quad \text{où} \quad \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(z \rightarrow \infty)$$

Nb_a désigne la densité de longueur de diffusion de l'espèce adsorbée, Nb_d celle de l'espèce en déplétion.

Les lois d'échelle prédisent des profils d'adsorption en lois de puissance d'extension ξ . Dans la limite des polymères de taille infinie en solution diluée, ou à la température critique du mélange binaire pour l'adsorption critique, l'extension devient infinie. On a alors :

$$V(z) = 4\pi(Nb_a - Nb_d) \left(\frac{a}{z}\right)^\alpha$$

Si $V(z) > 0$, le potentiel sera dit répulsif; si $V(z) < 0$ le potentiel sera dit attractif.

Quand le potentiel est répulsif, Dietrich et Schack [?] ont montré que la transmission $T = 1 - R$ (R désigne la réflectivité) se comporte en fonction du vecteur de diffusion

interne q suivant :

$$T(q) \propto \exp \left\{ -Aq^{1-2\alpha^{-1}} \right\} \quad \text{si } q \rightarrow 0$$

Quand $q \rightarrow 0$, $T(q)$ tend vers 1. L'effet du potentiel est de prolonger le plateau de réflexion totale.

En revanche, si le potentiel est attractif, des calculs de Schack montrent l'existence d'une discontinuité de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale ($q \rightarrow 0$). La résonance de réflectivité au voisinage de la réflexion totale montre que le potentiel possède un nombre d'états liés infini.

Guiselin a calculé la hauteur de la discontinuité de réflectivité. Cette discontinuité dépend de l'exposant du potentiel et de l'amplitude du potentiel. Cette particularité de la réflectivité donne des informations sur le potentiel et donc sur le profil d'adsorption.

Pour des mélanges de composés organiques en interaction avec un faisceau de neutrons, il est possible ^[41] de modifier le signe du potentiel d'interaction neutrons/matière en deutérant l'une ou l'autre des espèces en présence. Pour obtenir un potentiel attractif, il faut deutérer l'espèce non adsorbée, c'est-à-dire celle dont la tension interfaciale est la plus forte. L'hydrogène absorbant les neutrons, la deutération du composant non adsorbé permet d'augmenter Nb_d par rapport à Nb_a et donc de changer le signe du potentiel.

Pour observer la singularité, due à l'extension infinie du profil d'adsorption, au voisinage de la réflexion totale, l'étude de l'adsorption critique dans un mélange binaire présente essentiellement deux avantages par rapport à l'adsorption de polymère en solution :

- Le premier est lié à la hauteur de la discontinuité de la réflectivité à la réflexion totale. Cette hauteur est directement liée à l'exposant de la loi de puissance caractéristique

du potentiel d'interaction, et est plus importante pour un exposant de 0,52 (adsorption critique) que pour un exposant de 1,33 (polymère adsorbé).

- Le deuxième avantage est lié aux états liés du potentiel. Les neutrons interagissent avec les niveaux d'énergie situés en surface du puits de potentiel. La relation de Bohr-Sommerfeld évalue les niveaux d'énergie des états liés. Elle peut être envisagée de deux manières :
 - A potentiel fixé, elle donne une estimation des énergies des états liés.
 - A énergie fixée, elle permet un calcul de la largeur du puits telle que un état lié du potentiel arrive à la surface et puisse interagir avec le faisceau de neutrons incidents.

Les niveaux d'énergie interagissant avec le faisceau incident sont ceux du bord du puits. A énergie nulle (avec les conventions prises précédemment, c'est la limite de réflexion totale), cette évaluation donne une largeur de puits de l'ordre de 25 nm pour le mélange binaire méthanol/cyclohexane-D, et de l'ordre de 340 nm pour les polymères. Cette longueur caractéristique correspond à la longueur de corrélation minimale, ou à un rayon minimal des polymères adsorbés en solution, nécessaire pour observer, en réflectivité, l'influence du potentiel en loi de puissance. Cette distance peut être atteinte pour le mélange binaire à des températures réduites de l'ordre de 10^{-3} et est beaucoup plus difficile à atteindre pour les polymères, car les masses nécessaires seraient extrêmement grandes.

Mais en réalité, dans les deux cas envisagés, le profil de concentration est toujours fini ; au mieux il peut s'étendre particulièrement loin. Cette restriction est due à la taille finie des polymères (polymères adsorbés), ou au fait que la résolution en température (adsorption critique dans un mélange binaire) est toujours finie.

La réflectivité au voisinage de la réflexion totale ne présentera alors pas les singularités attendues. Toutefois, si l'extension du profil est plus grande qu'une longueur caractéristique ^[42], une pseudo-singularité apparaît. Cette pseudo-singularité est difficile à distinguer de la véritable singularité à cause des effets de résolution expérimentale.

A l'aide du cas de polymères en solution adsorbés à la surface de la solution, nous étudierons l'influence de l'exposant et de l'amplitude du potentiel sur la hauteur de la discontinuité. L'adsorption critique sera étudiée expérimentalement et les résultats expérimentaux seront confrontés à différents modèles de profils d'adsorption.

Chapitre 3

Polymères adsorbés à une interface

Le système “polymères en solution adsorbés à la surface” présente différentes sortes de situations de potentiels :

– En solution diluée :

Si la longueur des polymères est supposée infinie, P. G. de Gennes a montré, par analogie avec les phénomènes critiques, que le profil de concentration du polymère suivait la loi d'échelle $\phi(z) \propto z^{-4/3}$ [33][34] (z est la profondeur dans la solution). Ce profil en loi de puissance, de décroissance lente, d'extension infinie, présente une discontinuité de réflectivité à la limite de la réflexion totale. Nous rappellerons les résultats obtenus par O. Guiselin [39] et le calcul du saut de réflectivité. Nous examinerons ensuite plus en détail ce saut de réflectivité : comment varie-t-il en fonction de l'exposant de la loi de puissance, de l'amplitude du potentiel?

En réalité, les polymères sont de taille finie. Nous essaierons de voir quel effet cette taille finie induit sur la réflectivité et notamment sur la discontinuité.

– En solution semi-diluée :

Un phénomène d'écrantage du profil d'adsorption, que l'on peut rapprocher de l'effet Ramsauer-Townsend qui décrit la diffusion d'électrons lents par des atomes lourds apparaît lorsque la solution est semi-diluée. Un calcul a été mené sur ce système par G. Jannink [48] pour un exposant $\alpha = 1$. Nous verrons l'importance de l'exposant en considérant le cas $\alpha = \frac{4}{3}$.

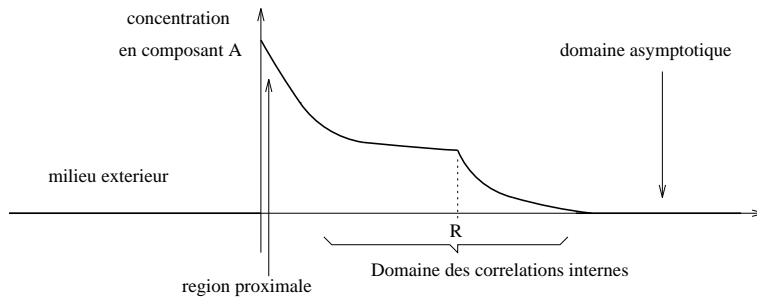


FIG. 3.1 - *Allure générale d'un profil d'adsorption*

3.1 Profils de concentration

On considère un mélange fluide de deux composants. Les longueurs de corrélation dans ce mélange sont supposées grandes par rapport à la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Ce mélange est perturbé par une interface qui induit un gradient de concentration. Ce profil de concentration d'adsorption ou de déplétion peut se décomposer en trois parties :

- une région très proche de l'interface adsorbante où le profil de concentration dépend de l'interaction spécifique des monomères avec la paroi
- une région liée aux corrélations internes au système
- un domaine asymptotique

La première région correspond à des grandes valeurs de q (projection perpendiculairement à la surface de l'échantillon du vecteur d'onde). Cette région est inaccessible pour les valeurs des vecteurs de diffusion obtenues par réflexion de neutrons et traduit des effets de rugosité.

Le domaine que les neutrons mettent en évidence est celui lié aux corrélations internes du système.

Jusqu'à présent, la réflectivité a été utilisée pour extraire des moments que l'on reliait au profil de concentration mais jamais pour caractériser et classer les formes de profil de concentration.

Les systèmes doivent présenter un potentiel d'interaction rayonnement-matière croissant (obtenu à partir du profil d'adsorption ou de déplétion). Pour obtenir cette condition, on peut modifier un système, par exemple en deutérant une partie des composants, ou utiliser un rayonnement polarisé dans le cas des interactions électromagnétiques.

On note $\phi(z)$ la fraction en volume du composant adsorbé à la profondeur z dans la solution.

L'indice de réfraction du mélange est donné par la formule suivante :

$$n^2(z) = n_a^2 \phi(z) + n_d^2 (1 - \phi(z)) \quad (3.1)$$

où n_a est l'indice de réfraction du composant adsorbé et n_d est l'indice du composant en déplétion.

D'après (1.8), le potentiel d'interaction neutrons/matière s'écrit :

$$V(z) = k_0^2 (n_d^2 - n_a^2) \delta\phi(z) \quad \text{avec} \quad \delta\phi(z) = \phi(z) - \lim_{z \rightarrow \infty} \phi(z) \quad (3.2)$$

Remarque :

Comme $\delta\phi(z) > 0$, pour que le potentiel soit attractif ($V < 0$), il faut que $n_d < n_a$, ce que l'on peut obtenir pour des systèmes organiques, vis à vis des neutrons^[?], en deutérant

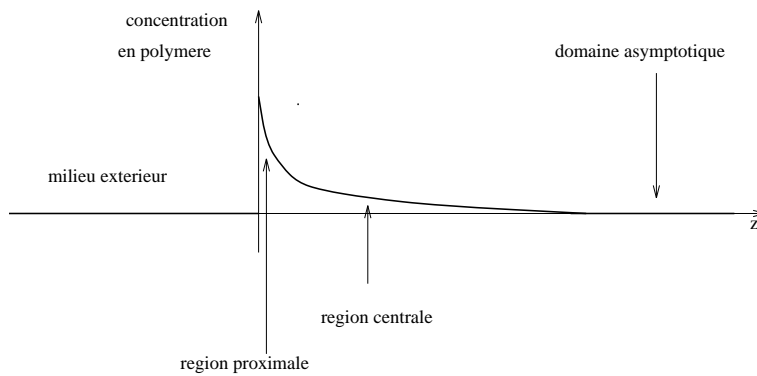


FIG. 3.2 - Profil de concentration d'une solution diluée de polymères de longueur infinie

l'une des espèces en présence (celle qui n'est pas adsorbée).

3.2 Polymère en solution diluée adsorbé à la surface

On considère ici le cas purement théorique de polymères de taille infinie en solution diluée (en concentration inférieure à la concentration de recouvrement du polymère). Dans le volume de la solution, c'est-à-dire loin de la surface (à l'infini) la solution ne contient que du solvant. On suppose que tout le polymère est adsorbé à la surface.

Ce cas peut être approché expérimentalement par des polymères très longs en solution diluée ^{[45][39]}.

3.2.1 Profil de concentration

Le profil de concentration en polymères d'une solution diluée de polymères d'extension infinie a l'allure présentée sur la figure 3.2.

On peut décomposer ce profil de concentration en deux parties :

1. une région proximale où le profil dépend de l'interaction entre la surface et les monomères
2. une région centrale où le profil varie suivant une loi universelle [33] [34]

Dans le domaine asymptotique, la concentration en polymères est nulle.

On peut modéliser le profil de concentration en polymères de la façon suivante :

$$\begin{cases} z < 0, & \phi(z) = 0 \\ z > 0, & \phi(z) = \left(\frac{a}{z + z_0} \right)^\alpha \end{cases} \quad (3.3)$$

où α est un exposant caractéristique du profil de concentration et a la longueur caractéristique des monomères. Pour les polymères, l'exposant α est relié à l'exposant ν caractéristique du volume exclu par $\frac{\nu d - 1}{\nu}$ (d désigne ici la dimension de l'espace). En dimension 3, α vaut $\frac{4}{3}$, pour un polymère en solution diluée dans un bon solvant, et $\alpha = 1$ pour un polymère en solution diluée dans un solvant θ (solvant pour lequel les interactions de volume exclu sont nulles).

Le terme z_0 est une coupure aux petites distances, qui indique qu'en dessous de z_0 , le profil de concentration n'est pas défini. z_0 prend des valeurs de l'ordre de quelques dixièmes de nanomètres (ordre de grandeur de la taille d'un monomère).

Remarque :

Si on prend une solution diluée de polymères de taille finie, le profil de concentration est celui de la figure 3.3.

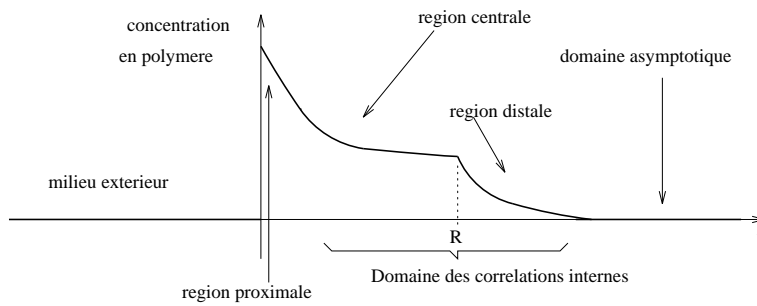


FIG. 3.3 - Profil de concentration d'une solution diluée de polymères de longueur finie

On peut dans ce cas définir un domaine supplémentaire du profil de concentration, la région distale ^[45], qui permet de relier la région centrale, dont le profil est connu (loi de puissance identique au cas où le polymère est de longueur infinie), au domaine asymptotique ($\phi(z \rightarrow \infty) = 0$).

Cette région est mal connue. On la modélise souvent par un profil en exponentielle.

3.2.2 Équation de Schrödinger et conditions aux limites

La fonction d'onde des neutrons incidents vérifie l'équation de Schrödinger

$$\begin{cases} \psi''(z) + \underbrace{[q^2 - V_0]}_{q_0^2} \psi = 0, & z < 0 \\ \psi''(z) + [q^2 - V(z)] \psi = 0, & z > 0 \end{cases} \quad (3.4)$$

On choisit l'origine des potentiels telle que $\lim_{z \rightarrow \infty} V(z) = 0$. On se trouve ainsi dans les conditions des calculs du nombre d'états liés où l'on avait $V(z) < 0$. Le calcul de ce nombre par la relation de Bohr-Sommerfeld (1.79) donne un **nombre d'états liés infini**.

On attend donc une résonance de réflectivité à la réflexion totale. (cf. chapitre 1)

Avec les définitions ci-dessus, le vecteur de diffusion critique en dessous duquel on a réflexion totale ($R = 1$), est $q = 0$.

Définition du potentiel $V(z)$

Par la relation (3.2) et en utilisant l'expression de la fraction en volume de polymère en solution $\phi(z)$ (3.3), on a :

$$V(z) = -\frac{\delta^2}{(z + z_0)^\alpha} \quad \text{où} \quad \delta^2 = k_0^2 (n_p^2 - n_s^2) a^\alpha = 4\pi(Nb_s - Nb_p)a^\alpha \quad (3.5)$$

avec n_p et n_s , respectivement les indices de réfraction du polymère et du solvant, Nb_p et Nb_s , les densités de longueur de diffusion respectivement du polymère et du solvant.

Remarque :

Pour que δ^2 soit positif, il faut que n_p soit supérieur à n_s , ce qui entraîne, $Nb_p < Nb_s$.

Cette situation est effectivement vérifiée si le solvant est deutéré.

L'équation (3.4) ne peut être résolue analytiquement pour $\alpha = \frac{4}{3}$. On effectue donc la résolution analytique sur un cas proche $\alpha = 1$, exposant obtenu à partir d'une théorie de champ moyen. Cette situation correspond au cas où le solvant est un solvant θ du polymère (c'est-à-dire lorsque les interactions de volume exclu s'annulent). On présentera ensuite les résultats pour $\alpha = \frac{4}{3}$ obtenus par résolution numérique.

Dans ces deux cas $\lim_{z \rightarrow \infty} \left| \frac{V'(z)}{V(z)^{3/2}} \right| = 0$ et l'approximation W.K.B. peut être utilisée pour des grandes valeurs de z (cf. chapitre 1).

Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- Continuité de la fonction d'onde en $z=0$
- Continuité de la dérivée de la fonction d'onde en $z=0$

– Comportement asymptotique donné par l'approximation W.K.B. :

$$\psi(z \rightarrow \infty) = \frac{\sqrt{q}}{\sqrt[4]{q^2 - V(z)}} \exp \left\{ i \int_0^z \sqrt{q^2 - V(z')} dz' \right\} \quad (3.6)$$

En utilisant l'expression du coefficient de réflectivité (1.9) et le fait que le coefficient de transmission T soit égal à $1 - R$, on montre que :

$$T = \frac{2iq_0 \left[\psi_q(0) \overline{\psi'_q(0)} - \overline{\psi_q(0)} \psi'_q(0) \right]}{\left| iq_0 \psi_q(0) + \psi'_q(0) \right|^2} \quad (3.7)$$

où $\psi_q(z)$ est la solution de l'équation (3.4).

$\overline{\psi_q(0)}$ désigne le complexe conjugué de $\psi_q(0)$.

On tient compte maintenant de la relation de conservation du flux de particules :

$$\overline{\psi_q(0)} \psi'_q(0) - \psi_q(0) \overline{\psi'_q(0)} = \overline{\psi_q(\infty)} \psi'_q(\infty) - \psi_q(\infty) \overline{\psi'_q(\infty)} = 2i \text{Im}[\overline{\psi_q(\infty)} \psi'_q(\infty)] \quad (3.8)$$

Or $\psi_q(\infty) \propto e^{iqz}$ d'où $\text{Im}[\overline{\psi_q(\infty)} \psi'_q(\infty)] = q |\psi_q(\infty)|^2$ ce qui permet de réexprimer la transmission T selon :

$$\boxed{T = \frac{4qq_0 |\psi_q(\infty)|^2}{\left| iq_0 \psi_q(0) + \psi'_q(0) \right|^2}} \quad (3.9)$$

3.2.3 Polymère en solvant “ θ ” ($\alpha = 1$) : résolution analytique

La fonction d'onde des neutrons incidents vérifie l'équation de Schrödinger avec un

potentiel pour $z > 0$, $V(z) = -\frac{\delta^2}{z + z_0}$.

$$\begin{cases} z < 0, & \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + q_0^2 \psi(z) = 0 \\ z > 0, & \frac{d^2 \psi(z)}{dz^2} + \left[q^2 + \frac{\delta^2}{z + z_0} \right] \psi(z) = 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

avec les conditions aux limites de continuité de $\psi(z)$ et de $\psi'(z)$ et le comportement asymptotique (3.6).

Pour se ramener à une forme d'équation différentielle connue, on effectue les changements de variable et de fonction suivants :

$$\rho = q(z + z_0) \quad (3.11)$$

$$\psi(z) = \phi(\rho)$$

$$\text{On a alors } \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = q^2 \frac{d^2\phi(\rho)}{d\rho^2}$$

L'équation de Schrödinger (3.10) devient pour $z > 0$:

$$\frac{d^2\phi(\rho)}{d\rho^2} + \left[1 + \frac{\delta^2}{q\rho}\right] \phi(\rho) = 0 \quad (3.12)$$

Cette équation est identique à l'équation d'onde de Coulomb ^[46]

$$\frac{d^2\phi(\rho)}{d\rho^2} + \left[1 - \frac{2\eta}{\rho} - \frac{L(L+1)}{\rho^2}\right] \phi(\rho) = 0 \quad (3.13)$$

où $\rho > 0$, $-\infty < \eta < \infty$, L entier positif ou nul

$$(3.14)$$

avec $\eta = -\frac{\delta^2}{2q}$ et $L = 0$.

Les solutions générales de cette équation peuvent se mettre sous la forme :

$$\phi(\rho) = c_1 F_L(\eta, \rho) + c_2 G_L(\eta, \rho) \quad (3.15)$$

où c_1 et c_2 sont des constantes déterminées par les conditions aux limites.

$F_L(\eta, \rho)$ la fonction d'onde régulière de Coulomb,

$G_L(\eta, \rho)$ la fonction d'onde irrégulière (ou logarithmique) de Coulomb. Les fonctions d'onde de Coulomb sont définies par :

$$F_L(\eta, \rho) + iG_L(\eta, \rho) = \frac{i e^{-i\rho} \rho^{-L}}{(2L+1)! C_L(\eta)} \int_0^\infty e^{-t} t^{L-i\eta} (t+2i\rho)^{L+i\eta} dt \quad (3.16)$$

$$(3.17)$$

$$F_L(\eta, \rho) = \frac{C_L(\eta) \Gamma(2L+2) \rho^{L+1}}{\Gamma(L+1-i\eta) \Gamma(L+1+i\eta) 2^{2L+1}} \int_{-1}^1 e^{-i\rho t} (1+t)^{L+i\eta} (1-t)^{L-i\eta} dt \quad (3.18)$$

$$C_L(\eta) = \frac{2^L e^{-\frac{\pi\eta}{2}} |\Gamma(L+1+i\eta)|}{\Gamma(2L+2)}$$

La fonction $\Gamma(z)$ est la fonction d'Euler.

Calcul des constantes c_1 et c_2 : Le comportement asymptotique de $F_0(\eta, \rho)$ et de $G_0(\eta, \rho)$ quand $\rho \gg 2\eta$ est donné par (on a posé $t = \frac{2\eta}{\rho}$) [46]

$$F_0 = \gamma \sin \beta \quad (3.19)$$

$$G_0 = \gamma \cos \beta \quad (3.20)$$

$$\gamma = \sqrt[4]{\frac{1}{1-t}} \exp \left\{ -\frac{8t^3 - 3t^4}{64(2\eta)^2(1-t)^3} \right\} \quad (3.21)$$

$$\beta = \frac{\pi}{4} + 2\eta \left\{ \frac{\sqrt{1-t}}{t} + \frac{1}{2} \ln \frac{1-\sqrt{1-t}}{1+\sqrt{1-t}} \right\} \quad (3.22)$$

Le comportement asymptotique de la fonction d'onde (conditions aux limites)

$$\psi(z \rightarrow \infty) = \frac{\sqrt{q}}{\sqrt[4]{q^2 - V(z)}} \exp \left\{ i \int_0^z \sqrt{q^2 - V(z')} dz' \right\} \quad (3.23)$$

peut être calculé avec $t_0 = -\frac{\delta^2}{q^2 z_0}$ (quand $z \rightarrow \infty$, $\rho \rightarrow \infty$):

$$\phi(\rho \rightarrow \infty) = \frac{1}{\sqrt[4]{1-t}} \exp \left\{ i \frac{\delta^2 \sqrt{1-t_0}}{q t_0} + i \frac{\delta^2}{2q} \ln \frac{1 - \sqrt{1-t_0}}{1 + \sqrt{1-t_0}} - i \frac{\delta^2 \sqrt{1-t}}{q t} - i \frac{\delta^2}{2q} \ln \frac{1 + \sqrt{1-t}}{1 - \sqrt{1-t}} \right\} \quad (3.24)$$

soit encore :

$$\psi(z \rightarrow \infty) = \frac{1}{\sqrt[4]{1-t}} \exp \left\{ -i \frac{\pi}{4} + i \frac{\delta^2 \sqrt{1-t_0}}{q t_0} + i \frac{\delta^2}{2q} \ln \frac{1 - \sqrt{1-t_0}}{1 + \sqrt{1-t_0}} \right\} e^{i\beta} = \frac{1}{\sqrt[4]{1-t}} A e^{i\beta} \quad (3.25)$$

où A est une constante.

Cette expression, comparée au comportement asymptotique de $\phi(\rho) = c_1 F_0(\eta, \rho) + c_2 G_0(\eta, \rho)$, permet de calculer les constantes c_1 et c_2 :

$$\phi(\rho \rightarrow \infty) = c_1 F_0 + c_2 G_0 = \frac{\gamma}{2} [c_2 - i c_1] e^{i\beta} + \frac{\gamma}{2} [c_2 + i c_1] e^{-i\beta} \quad (3.26)$$

Quand $\rho \rightarrow \infty$, $t \rightarrow 0$ et on a $\gamma \propto \frac{1}{\sqrt[4]{1-t}}$ (l'argument de l'exponentielle varie en t^3 et peut donc être négligé ici).

Par suite $c_2 - i c_1 = 2A$ et $c_2 + i c_1 = 0$; soit encore

$$\begin{cases} c_1 = i \exp \left\{ -i \frac{\pi}{4} + i \frac{\delta^2 \sqrt{1-t_0}}{q t_0} + i \frac{\delta^2}{2q} \ln \frac{1 - \sqrt{1-t_0}}{1 + \sqrt{1-t_0}} \right\} \\ c_2 = \exp \left\{ -i \frac{\pi}{4} + i \frac{\delta^2 \sqrt{1-t_0}}{q t_0} + i \frac{\delta^2}{2q} \ln \frac{1 - \sqrt{1-t_0}}{1 + \sqrt{1-t_0}} \right\} \end{cases} \quad (3.27)$$

Finalement, la fonction d'onde solution de l'équation de Schrödinger (3.10) est

$$\boxed{\psi(z) = c_1 F_0\left(-\frac{\delta^2}{2q}, q(z + z_0)\right) + c_2 G_0\left(-\frac{\delta^2}{2q}, q(z + z_0)\right)} \quad (3.28)$$

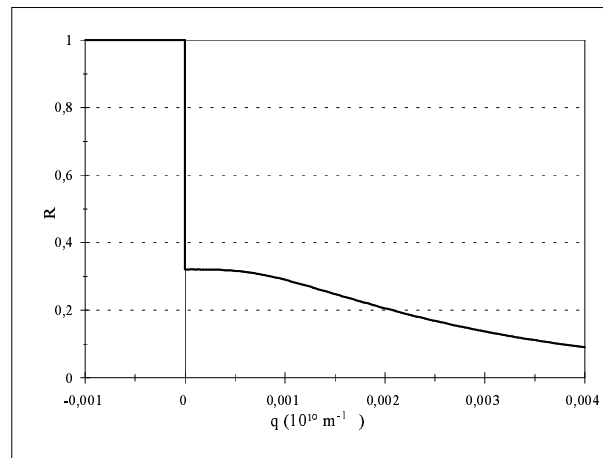


FIG. 3.4 - Réflectivité d'une solution diluée de polymère de longueur infinie en solvant θ . L'exposant de la loi d'échelle vaut $\alpha = 1$. La courbe a été calculée avec les valeurs suivantes : $\delta = 3,08 \cdot 10^{-1} \text{nm}^{-1}$, $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{nm}^{-1}$, $z_0 = 0,7 \text{nm}$.

où c_1 , c_2 , F_0 , G_0 sont définis ci-dessus.

La figure 3.4 présente la courbe du coefficient de transmission T en fonction du vecteur de diffusion q .

On observe une discontinuité du coefficient de transmission au voisinage de $q=0$. Les petites valeurs du vecteur de diffusion interne q correspondent aux grandes distances à l'intérieur de l'échantillon, en ce sens qu'une modification près de la surface n'introduit pas de changements notables de la réflectivité R dans cette région de la courbe. La discontinuité est donc liée à l'allure du profil à grands z . L'extension infinie du profil et sa décroissance lente donnent un nombre d'états liés infini. Nous avons vu au chapitre 1, qu'un nombre d'états liés infini induit une résonance de réflectivité au voisinage de la réflexion totale $q=0$. Cette résonance se traduit par une discontinuité.

La "hauteur" de cette discontinuité peut être calculée analytiquement, comme nous le montrerons dans le paragraphe 3.3.

3.2.4 Développement de la réflectivité pour $\alpha = 1$ près de $q = 0$

Quand le vecteur de diffusion interne $vecq$ tend vers $\vec{0}$ (bord du plateau de réflexion totale), un développement de la fonction d'onde ψ définie par l'équation (3.28) permet d'obtenir une forme approchée de ψ plus abordable.

La référence ^[46] donne une expression des fonctions $F_0(\eta, \rho)$ et $G_0(\eta, \rho)$, dans le cas où le paramètre η est positif, en séries de fonctions de Bessel modifiées de première espèce I_n et de deuxième espèce K_n . Une expression analogue peut être obtenue pour $\eta < 0$, avec les fonctions de Bessel de première espèce J_n et de deuxième espèce Y_n .

On cherche deux fonctions $f(\eta', \rho)$ et $g(\eta', \rho)$ (où $\eta' = -\eta$) vérifiant l'équation différentielle

(3.13) sous la forme

$$\begin{aligned} f(\eta', \rho) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_k}{2^k} t^k J_k(t) \quad \text{avec} \quad t = 2\sqrt{2\eta'\rho} \\ g(\eta', \rho) &= \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_k}{2^k} t^k Y_k(t) \end{aligned} \quad (3.29)$$

Les valeurs de la suite (b_k) sont calculées de la façon suivante: la dérivée seconde de la fonction f par rapport à ρ vaut :

$$f''(\eta', \rho) = \frac{\partial^2 f(\eta', \rho)}{\partial \rho^2} = 16\eta'^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_k}{2^k} t^{k-2} J_{k-2}(t) \quad (3.30)$$

En reportant $f''(\eta', \rho)$ et $f'(\eta', \rho)$ dans l'équation différentielle (3.13) et en utilisant la relation de récurrence des fonctions de Bessel $J_{n+1}(t) = \frac{2n}{t} J_n(t) - J_{n-1}(t)$, on obtient

$$16\eta'^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_k}{2^k} 2(k-1)t^{k-3} J_{k-1}(t) + \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_k}{2^k} t^k J_k(t) = 0 \quad (3.31)$$

soit encore avec la relation de récurrence des fonctions de Bessel mise sous la forme $t^n J_n(t) = 2(n+1)t^{n-1} J_{n+1}(t) - t^n J_{n+2}(t)$

$$\sum_{k=1}^{\infty} \left[16\eta'^2 \frac{b_k}{2^k} 2(k-1)t^{k-3} J_{k-1}(t) + \frac{b_k}{2^k} 2(k-1)t^{k-1} J_{k+1}(t) - \frac{b_k}{2^k} t^k J_{k+2}(t) \right] = 0 \quad (3.32)$$

Cette équation conduit à la relation de récurrence sur les coefficients b_k :

$$b_2 = 0$$

$$4\eta'^2 b_3 + b_1 = 0 \quad (3.33)$$

$$4\eta'^2 k b_{k+1} + k b_{k-1} - b_{k-2} = 0 \quad (3.34)$$

Finalement les premiers termes de la suite (b_k) sont :

$$b_1 = b_1$$

$$b_2 = 0$$

$$\begin{aligned}
b_3 &= -\frac{1}{4\eta'^2} b_1 \\
b_4 &= \frac{1}{12\eta'^2} b_1 \\
b_5 &= \frac{1}{16\eta'^4} b_1 \\
b_6 &= -\frac{1}{30\eta'^4} b_1
\end{aligned}$$

Avec ces valeurs de (b_k) , la fonction $g(\eta', \rho)$ est bien solution de l'équation (3.13).

Les fonctions d'onde de Coulomb $F_0(\eta, \rho)$ et $G_0(\eta, \rho)$ sont donc des combinaisons linéaires des fonctions $f(\eta', \rho)$ et $g(\eta', \rho)$ déterminées par des valeurs particulières de $F_0(\eta, \rho)$ et $G_0(\eta, \rho)$. Par conséquent, puisque la fonction d'onde des neutrons $\psi(z)$ est une combinaison linéaire de $F_0(\eta, \rho)$ et $G_0(\eta, \rho)$, elle est aussi une combinaison linéaire de $f(\eta', \rho)$ et $g(\eta', \rho)$, c'est-à-dire :

$$\psi(z) = Af(\eta', \rho) + Bg(\eta', \rho) \quad (3.35)$$

Or, quand $t \rightarrow 0$, les fonctions de Bessel se comportent comme :

$$J_k(t) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi t}} \cos\left(t - \frac{k}{\pi}2 - \frac{\pi}{4}\right) \quad (3.36)$$

$$Y_k(t) \sim \sqrt{\frac{2}{\pi t}} \sin\left(t - \frac{k}{\pi}2 - \frac{\pi}{4}\right) \quad (3.37)$$

De plus, dans le cas particulier où le vecteur de diffusion q tend vers zéro, η' tend vers l'infini, les coefficients b_k tendent vers 0 pour $k \geq 3$ et $t = 2q\sqrt{z + z_0}$ est constant.

Dans la limite $q \rightarrow 0$, le comportement de la fonction d'onde pour $z \rightarrow \infty$ prend la forme :

$$\psi(z) \propto \sqrt{t}e^{it} \quad (3.38)$$

Pour $q \rightarrow 0$, la fonction d'onde se réduit à :

$$\psi_{q \rightarrow 0}(z) = A \frac{b_1}{2} t J_1(t) + B \frac{b_1}{2} t Y_1(t) + \mathcal{O}\left(\frac{\infty}{\eta \epsilon}\right) \quad (3.39)$$

En conséquence, la comparaison de cette expression, dans laquelle sont injectés les comportements des fonctions de Bessel quand $z \rightarrow \infty$, avec le comportement asymptotique de $\psi(z)$ entraîne que $B = iA$.

Finalement la fonction d'onde au voisinage de la réflexion totale ($q \rightarrow 0$) devient :

$$\psi_{q \rightarrow 0}(z) = A \sum_{k=1}^{\infty} \frac{b_k}{2^k} t^k H_k^{(1)}(t) \quad (3.40)$$

où $H_k^{(1)}(t) = J_k(t) + iY_k(t)$ désigne la fonction de Hankel de première espèce d'ordre k et $t = 2\sqrt{-2\eta\rho}$. Tous les éléments de la suite (b_k) sont proportionnels à b_1 . De fait, la valeur de b_1 sera prise égale à 1 et le facteur A sera modifié en conséquence.

A l'aide de cette expression, l'allure de la courbe de réflectivité pourra être approchée au voisinage de la réflexion totale.

Considérons un développement à l'ordre 2 en q de la fonction d'onde :

$$\psi(z) = \frac{1}{2} t H_1^{(1)}(t) + q^2 \left[-\frac{1}{8\delta^4} t^3 H_3^{(1)}(t) + \frac{1}{48\delta^4} t^4 H_4^{(1)}(t) \right] + \mathcal{O}(\Pi^\Delta) \quad (3.41)$$

En reportant cette expression dans l'expression de la réflectivité, on obtient

$$R = R_0 \left[1 - 2q^2 \mathcal{R} \left[\frac{\nabla \epsilon}{\nabla'} \right] \right] \quad (3.42)$$

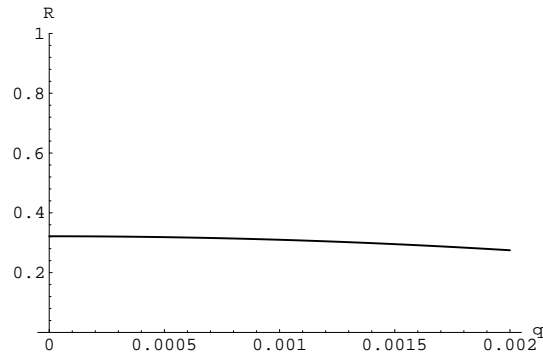


FIG. 3.5 - Développement de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale.

avec

$$R_0 = |r_0|^2 = \left| \frac{1 - \frac{\varphi'_0(0)}{i\tilde{q}_0\varphi_0(0)}}{1 + \frac{\varphi'_0(0)}{i\tilde{q}_0\varphi_0(0)}} \right|^2 \quad (3.43)$$

$$r_2 = \frac{i\tilde{q}_0 t_0 \frac{12\delta^4 H_0^{(1)}(t_0)H_1^{(1)}(t_0) + 6\tilde{q}_0^2 t_0^2 H_1^{(1)}(t_0)H_2^{(1)}(t_0)}{\delta^2 \tilde{q}_0^2 \left(\tilde{q}_0 t_0 H_1^{(1)}(t_0) - 2i\delta^2 H_0^{(1)}(t_0) \right)^2}}{\delta^2 \tilde{q}_0^2 \left(\tilde{q}_0 t_0 H_1^{(1)}(t_0) - 2i\delta^2 H_0^{(1)}(t_0) \right)^2}} \quad (3.44)$$

$$-\frac{i\tilde{q}_0 t_0 \frac{-6\tilde{q}_0^2 t_0^2 H_0^{(1)}(t_0)H_3^{(1)}(t_0) - \tilde{q}_0^2 t_0^3 H_1^{(1)}(t_0)H_3^{(1)}(t_0) + \tilde{q}_0^2 t_0^3 H_0^{(1)}(t_0)H_4^{(1)}(t_0)}{\delta^2 \tilde{q}_0^2 \left(\tilde{q}_0 t_0 H_1^{(1)}(t_0) - 2i\delta^2 H_0^{(1)}(t_0) \right)^2}}{\delta^2 \tilde{q}_0^2 \left(\tilde{q}_0 t_0 H_1^{(1)}(t_0) - 2i\delta^2 H_0^{(1)}(t_0) \right)^2}} \quad (3.45)$$

$$\tilde{q}_0 = \lim_{q \rightarrow 0} q_0 \quad (3.46)$$

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} t_0 H_1^{(1)}(t_0)$$

$$\varphi'_0 = \delta^2 H_0^{(1)}(t_0)$$

Ce développement montre que la limite de la réflectivité, lorsque le vecteur de diffusion tend vers 0, n'est pas la même si q tend vers 0 par valeur positives ou négatives. Il s'agit d'une résonance de réflectivité, sous forme d'une discontinuité, caractéristique des profils en loi de puissance à décroissance lente et extension infinie. Ce résultat a été montré par O. Guiselin grâce à la méthode présentée au paragraphe 3.3. De plus, l'absence de terme d'ordre 1 en q dans le développement de la réflectivité, indique que la courbe de réflectivité s'éloigne du point de discontinuité $q = 0$ avec une pente horizontale ainsi que le montre la figure 3.4. Le terme d'ordre 2 en q nous donne la courbure de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale. Celle-ci est négative et permet de reproduire le comportement de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale (figure 3.5)

3.2.5 Polymère en bon solvant ($\alpha = 4/3$) : résolution numérique

Le potentiel lié au profil de concentration varie maintenant en $z^{-\frac{4}{3}}$ (3.3). Ce cas permet de décrire une solution de polymère diluée dans un bon solvant et dans laquelle le polymère est adsorbé à la surface de la solution. Le potentiel d'interaction neutron/matière s'écrit :

$$V(z) = -\frac{\delta^2}{(z + z_0)^{-\frac{4}{3}}} \quad (3.47)$$

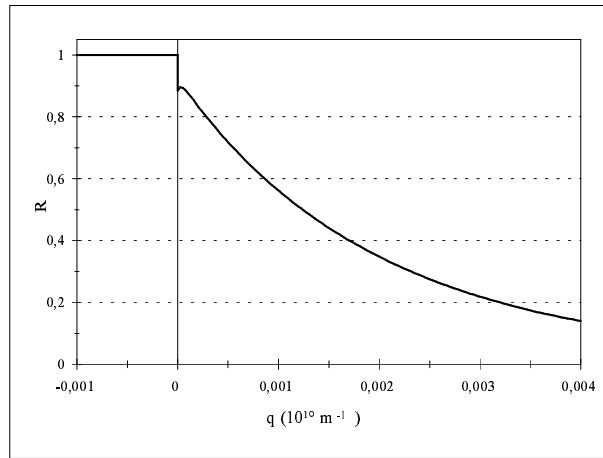


FIG. 3.6 - Réflectivité d'une solution diluée de polymère de longueur infinie en bon solvant. L'exposant de la loi d'échelle vaut $\alpha = \frac{4}{3}$. La courbe a été calculée avec les valeurs suivantes : $\delta = 3,08 \cdot 10^{-1}$, $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $z_0 = 0,7 \text{ nm}$.

Donc l'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde est :

$$\begin{cases} z < 0, & \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q_0^2\psi(z) = 0 \\ z > 0, & \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \left[q^2 + \frac{\delta^2}{(z+z_0)^{\frac{4}{3}}} \right] \psi(z) = 0 \end{cases} \quad (3.48)$$

Cependant, cette équation ne peut être résolue analytiquement pour $q \neq 0$.

Par conséquent, pour tracer la courbe de transmission de ce système (figure 3.6), il a fallu utiliser une résolution numérique de l'équation de Schrödinger avec le comportement asymptotique W.K.B. et les mêmes valeurs de paramètres que pour le cas $\alpha = 1$: $\delta = 3,08 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$, $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $z_0 = 7 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$.

De façon similaire au cas $\alpha = 1$, une discontinuité de réflectivité se produit au voisinage de la réflexion totale $q = 0$ (vecteur de diffusion critique interne). On interprète toujours cette singularité comme la manifestation du nombre d'états liés infini du potentiel, en terme de résonances de réflectivité à la réflexion totale. Ces résonances sont dues à la présence de la loi de puissance d'extension infinie décrivant le profil de concentration du polymère dans la solution. Toutefois, la "hauteur" de la discontinuité est plus faible que pour $\alpha = 1$.

3.3 Calcul de la discontinuité de la réflectivité au voisinage de la réflexion totale

Pour un potentiel attractif en loi de puissance $\frac{-\delta^2}{(z + z_0)^\alpha}$, ($0 < \alpha < 2$), la limite de la réflectivité, lorsque l'on tend vers le vecteur de diffusion critique ($q = 0$) par valeurs supérieures, est différente de celle obtenue lorsque l'on tend vers $q = 0$ par valeurs inférieures ($R=1$). C'est la hauteur de cette discontinuité que nous voulons calculer ici [39].

L'équation (3.9) donne l'expression du coefficient de transmission :

$$T = \frac{4qq_0 |\psi_q(\infty)|^2}{|iq_0\psi_q(0) + \psi'_q(0)|^2} \quad (3.49)$$

Posons $\tilde{q}_0 = \lim_{q \rightarrow 0} q_0$

et on a $\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\psi_q(0)}{\sqrt{q}} = \psi_0(0)$

$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\psi'_q(0)}{\sqrt{q}} = \psi'_0(0)$

Désignons par $\psi_0(z)$ la solution de l'équation (3.4) pour $q = 0$, avec le comportement à l'infini suivant :

$$\lim_{q \rightarrow 0^+} \frac{\psi_0(z \rightarrow \infty)}{\sqrt{q}} = \frac{1}{\sqrt[4]{-V(z)}} \exp \left\{ i \int_0^z \sqrt{-V(z')} dz' \right\} \quad (3.50)$$

Ensuite, le saut de transmission à $q = 0$ est défini par la différence des valeurs de transmission pour $q \rightarrow 0^-$ et pour $q \rightarrow 0^+$. Pour $q < 0$ on a réflexion totale, $T(q) = 0$.

Donc

$$\lim_{q \rightarrow 0^+} T(q) = \frac{4\tilde{q}_0 |\psi_0(\infty)|^2}{|i\tilde{q}_0\psi_0(0) + \psi'_0(0)|^2} \quad (3.51)$$

Quand $q \rightarrow 0^+$ et en introduisant l'expression du potentiel $V(z)$, l'équation de Schrödinger devient :

$$\psi_0''(z) + \frac{\delta^2}{z + z_0} \psi_0(z) = 0 \quad (3.52)$$

Pour se ramener à une forme d'équation différentielle connue, on effectue les changements de variable et de fonction suivants : $\xi = (z + z_0)^\mu a$ et $\psi_0(z) = \xi F(\xi)$, où μ , a , et ξ sont des constantes qui seront déterminées ultérieurement.

L'équation de Schrödinger devient alors :

$$\begin{aligned} & \mu^2 \xi^{\frac{2\mu-2}{\mu}} F''(\xi) + \left[2\nu\mu^2 \xi^{\frac{2\mu-2}{\mu}-1} + \mu(\mu-1)\xi^{\frac{\mu-2}{\mu}} \right] F'(\xi) \\ & + \left[\mu^2\nu(\nu-1)\xi^{\frac{2\mu-2}{\mu}-2} + \mu\nu(\mu-1)\xi^{\frac{\mu-2}{\mu}-1} + \delta^2 a^{-\frac{1}{\mu}} \xi - \frac{1}{\mu} \right] F(\xi) = 0 \end{aligned} \quad (3.53)$$

En posant $\mu = \frac{2-\alpha}{2}$, $\nu = \frac{1}{2-\alpha}$, $a = \frac{2\delta}{2-\alpha}$, on reconnaît une équation de Bessel d'ordre 1. La solution de cette équation vérifiant le comportement asymptotique :

$$\psi_0(z \rightarrow \infty) \propto \frac{1}{\sqrt{\delta}} (z + z_0)^{\frac{\alpha}{4}} e^{\frac{2}{2-\alpha} i\delta(z+z_0)^{\alpha/2-1}} \quad (3.54)$$

est la fonction de Hankel de première espèce $H_{\frac{1}{2-\alpha}}^{(1)}(\xi)$.

Comme le comportement asymptotique (3.6) vérifie $|\psi(z)| = 1$, on normalise ψ par rapport à l'expression de $\lim_{q \rightarrow 0} \frac{\psi_0(z \rightarrow \infty)}{\sqrt{q}}$.

Finalement

$$\boxed{\psi_0(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2-\alpha}} \sqrt{z+z_0} H_{\frac{1}{2-\alpha}}^{(1)} \left(\frac{2\delta}{2-\alpha} (z+z_0)^{\frac{2-\alpha}{2}} \right)} \quad (3.55)$$

Application numérique

$$\Delta R = \lim_{q \rightarrow 0^+} T(q) = \frac{4\tilde{q}_0 |\psi_0(\infty)|^2}{|i\tilde{q}_0\psi_0(0) + \psi_0'(0)|^2} \quad (3.56)$$

Avec les valeurs prises pour tracer les graphes 3.4 et 3.6 ($\delta = 3,08 \cdot 10^{-1} nm^{-1}$, $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} nm^{-1}$, $z_0 = 7 \cdot 10^{-1} nm$), la hauteur de la discontinuité est :

$$\alpha = 1 \quad \lim_{q \rightarrow 0^+} T(q) = 0,68 \quad \text{soit une valeur de } R \text{ à } q=0 \quad R = 0,32$$

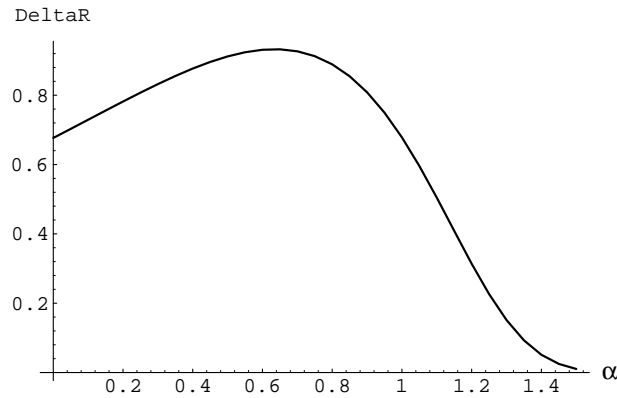


FIG. 3.7 - Hauteur de la discontinuité en fonction de l'exposant. Le calcul a été effectué avec les valeurs suivantes : $\delta = 3,08 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$, $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $z_0 = 7 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$

$$\alpha = \frac{4}{3} \quad \lim_{q \rightarrow 0^+} T(q) = 0,11 \quad \text{soit une valeur de R à } q=0 \quad R = 0,89$$

Ces valeurs sont les mêmes que celles que l'on peut relever sur les courbes 3.4 et 3.6

La hauteur de la discontinuité est définie par les équations (3.55) et (3.56). Elle dépend de l'exposant α caractéristique de la décroissance du potentiel d'interaction neutron/matière, de la coupure z_0 aux petites distances, et de l'amplitude δ du potentiel. Cette amplitude est directement proportionnelle à la différence d'indice entre le polymère et le solvant. Elle caractérise donc directement le système.

La figure 3.7 montre la variation de la "hauteur" de la discontinuité ΔR en fonction de l'exposant α pour les valeurs de δ , z_0 et \tilde{q}_0 prises précédemment pour le tracé des

courbes 3.4 et 3.6. On remarquera une forte dépendance de ΔR en fonction de α avec un maximum pour $\alpha_{max} \simeq 0,64$. Ceci indique que la façon dont le profil décroît a une très forte influence sur la “hauteur” de la discontinuité, sauf au voisinage de α_{max} où une excellente résolution de mesure de la réflectivité serait nécessaire pour avoir une bonne mesure de α .

La position de ce maximum ($\alpha_{max}, \Delta R_{max}$) dépend fortement de l’amplitude δ du potentiel. Ainsi que le montre la figure 3.8, au fur et à mesure que δ augmente, le maximum se déplace vers les grandes valeurs de α , c’est-à-dire vers les décroissances de plus en plus fortes du profil de concentration (α doit toujours être inférieur à 2 pour que la décroissance soit lente). Simultanément, la “hauteur” du maximum ΔR_{max} diminue à mesure que δ augmente. Pour avoir une discontinuité maximale, il faut donc un système pour lequel l’amplitude δ soit faible mais supérieure à une valeur de l’ordre 10^{-1} nm^{-1} et un profil de vitesse de décroissance faible ($\alpha \simeq 0,5$). Si δ est inférieur à cette valeur, le maximum n’apparaît pas encore (courbe pour $\delta = 0,05 \text{ nm}^{-1}$ sur la figure 3.8). Une autre façon d’appréhender la situation la plus favorable est présentée sur la figure 3.9. Trois courbes ΔR en fonction de δ y ont été tracées pour des valeurs d’exposants α connues : $\alpha = 1,33$, cas des polymères adsorbés, $\alpha = 1$, cas des polymères en solvant θ adsorbés à une surface, $\alpha = 0,52$, exposant caractéristique du profil de concentration dans les problèmes d’adsorption critique. Un maximum apparaît pour $\delta = \delta_{max}$. Ce maximum se déplace quand α augmente et sa hauteur diminue. Le cas le plus favorable à l’observation d’une grande discontinuité se situe pour les valeurs $\delta \simeq 0,25 \text{ nm}^{-1}$ et $\alpha = 0,52$.

Enfin, le dernier paramètre est le choix de la coupure aux faibles distances par rapport

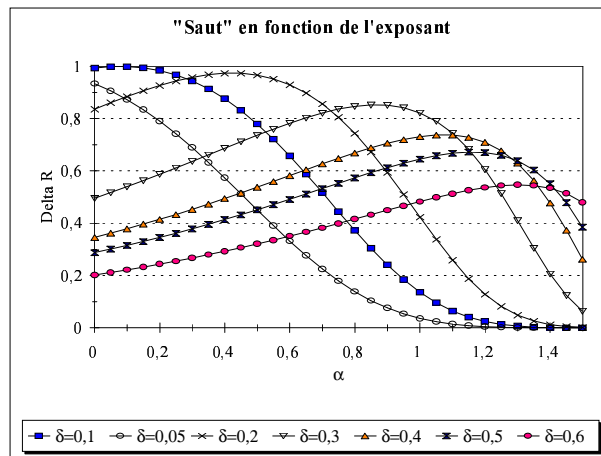


FIG. 3.8 - Hauteur de la discontinuité en fonction de l'exposant pour différentes valeurs de δ . Le calcul a été effectué avec les valeurs suivantes : $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $z_0 = 7 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$.

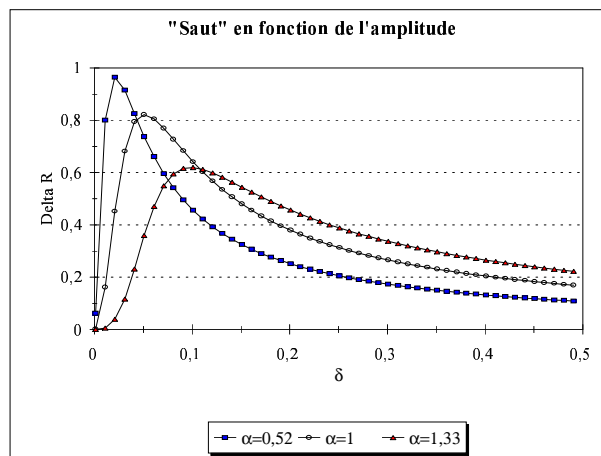


FIG. 3.9 - Hauteur de la discontinuité en fonction de δ pour différentes valeurs de l'exposant. Le calcul a été effectué avec les valeurs suivantes : $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $z_0 = 7 \cdot 10^{-1} \text{ nm}$.

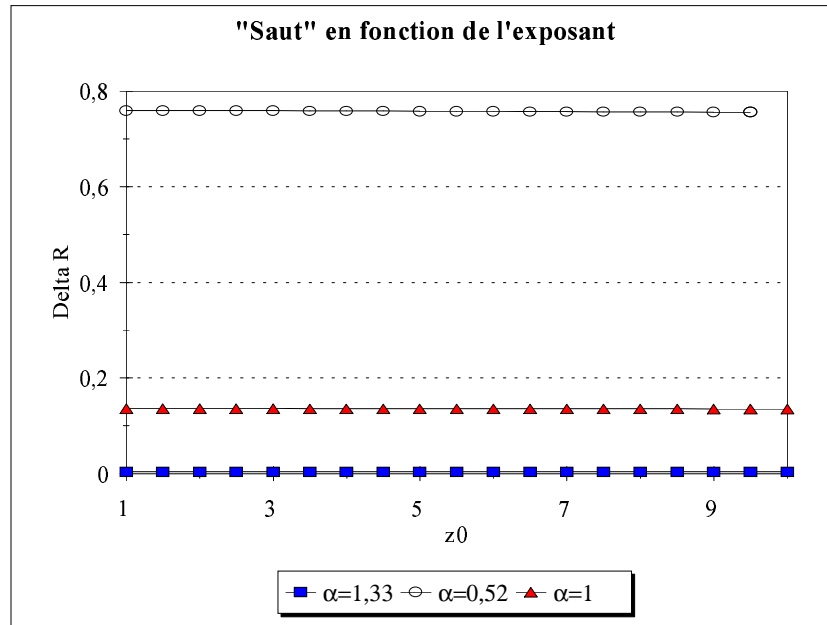


FIG. 3.10 - Hauteur de la discontinuité en fonction de z_0 pour différentes valeurs de l'exposant. Le calcul a été effectué avec les valeurs suivantes : $\tilde{q}_0 = 8,47 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$, $\delta = 3,08 \cdot 10^{-1} \text{ nm}^{-1}$.

à la surface. La figure 3.10 montre pour les trois valeurs d'exposants α précédentes que la "hauteur" de la discontinuité est indépendante de z_0 . En revanche, les différences de "hauteur" observées sur la figure 3.10 entre les trois courbes sont liées aux valeurs de l'exposant α .

En conclusion, les paramètres auxquels est sensible la "hauteur" de la discontinuité sont l'amplitude du potentiel et l'exposant caractérisant la décroissance du potentiel d'interaction rayonnement/matière.

3.4 Polymère de taille finie en solution diluée adsorbé à l'interface milieu extérieur/solution

Nous avons vu, en décrivant les profils de concentration rencontrés, que si les polymères sont de taille finie, le profil en loi d'échelle $z^{-4/3}$ cessait d'être valable à partir d'une

distance R_0 , rayon du polymère, et que le profil de concentration pour des distances à la surface supérieures à R_0 était, en général, modélisé par une loi exponentielle. Le profil de concentration $\phi(z)$ est alors décrit par :

$$\begin{cases} 0 \leq z \leq R_0, & \phi(z) = \left(\frac{a}{z+z_0}\right)^\alpha \\ R_0 \leq z, & \phi(z) = e \left(\frac{a}{R_0+z_0}\right)^\alpha e^{-z/R_0} \end{cases} \quad (3.57)$$

L'exposant α prend les mêmes valeurs que précédemment ($\alpha = 1$ ou $\frac{4}{3}$), et le paramètre z_0 est toujours la coupure aux faibles distances par rapport à la surface. Le facteur e permet au profil ϕ d'être continu en R_0 .

L'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde des neutrons est :

$$\begin{cases} z \leq 0, & \psi''(z) + \underbrace{[q^2 - V_0]}_{q_0^2} \psi(z) = 0 \\ 0 \leq z \leq R_0, & \psi''(z) + \left[q^2 + \frac{\delta^2}{(z+z_0)^\alpha} \right] \psi(z) = 0 \quad \text{avec} \quad \delta^2 = 4\pi a^\alpha (Nb_s - Nb_p) \\ R_0 \leq z, & \psi''(z) + [q^2 + V_1 e^{-z/R_0}] \psi(z) = 0 \quad \text{avec} \quad V_1 = \frac{\delta^2}{(R_0+z_0)^\alpha} \end{cases} \quad (3.58)$$

Les conditions aux limites associées à cette équation sont données par la continuité de la fonction d'onde ψ et de sa dérivée en $z = R_0$ et en $z = 0$. De plus, la fonction d'onde possède le comportement asymptotique $\psi(z \rightarrow \infty) = e^{iqz}$. Ce dernier permet de résoudre l'équation de Schrödinger dans la zone $z \geq R_0$:

$$z \geq R_0 \quad \psi(z) = J_{-2iqR_0} \left(2\sqrt{V_1} R_0 e^{-z/2R_0} \right) \quad (3.59)$$

où $J_n(x)$ désigne la fonction de Bessel de première espèce d'ordre n .

Pour préciser les valeurs des constantes, l'étude d'une solution diluée de PDMS dans du toluène deutéré a été choisie.

Dans ce cas

$$Nb_s = 5,6673.10^{-4} \text{ nm}^{-2}$$

$$Nb_p = 0,06405.10^{-4} \text{ nm}^{-2}$$

$$\delta = \sqrt{4\pi(n_p^2 - n_s^2)}a^\alpha = \sqrt{4\pi(Nb_s - Nb_p)}a^\alpha = 8,39.10^{-2} \text{ nm}^{-1}a^\alpha$$

$$a = 0,7 \text{ nm}$$

$$\tilde{q}_0 = \sqrt{4\pi Nb_s} = 8,47.10^{-2} \text{ nm}^{-1}$$

Le rayon de giration R_g est évalué en fonction de la masse molaire du polymère à l'aide de la formule [47]. Cette formule est valable pour une solution de PDMS dans du toluène :

$$R_g = 0,015M^{0,59} \text{ nm} \quad (3.60)$$

R_g désigne le rayon de giration et M la masse du polymère.

Pour une masse de $4,2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, le rayon R_g vaut 121,3 nm.

La figure 3.11 représente la réflectivité calculée pour une masse de $4,2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ puis pour une masse de $10^{10} \text{ g.mol}^{-1}$, à laquelle correspond un rayon de 12000 nm.

Pour une masse de $4,2.10^6 \text{ g.mol}^{-1}$, la discontinuité n'apparaît pas : la taille finie du polymère a pour effet de détruire cette singularité. La zone au voisinage de la réflexion totale n'est pas atteinte par le profil de loi d'échelle. Celui-ci ne s'étend pas assez loin. Toutefois, pour $\alpha = 1$, la réflectivité présente des oscillations qui peuvent indiquer que l'énergie du neutron incident est proche de celle d'un état d'énergie quasi-lié du potentiel d'interaction neutron/matière. Le domaine dominant du profil, aux grandes distances sondées par les neutrons, est le profil exponentiel.

En revanche, pour la masse $M = 10^{10} \text{ g.mol}^{-1}$, le profil en loi de puissance s'étend beaucoup plus loin et à la résolution de tracé près, pour l'échelle représentée ici, la courbe

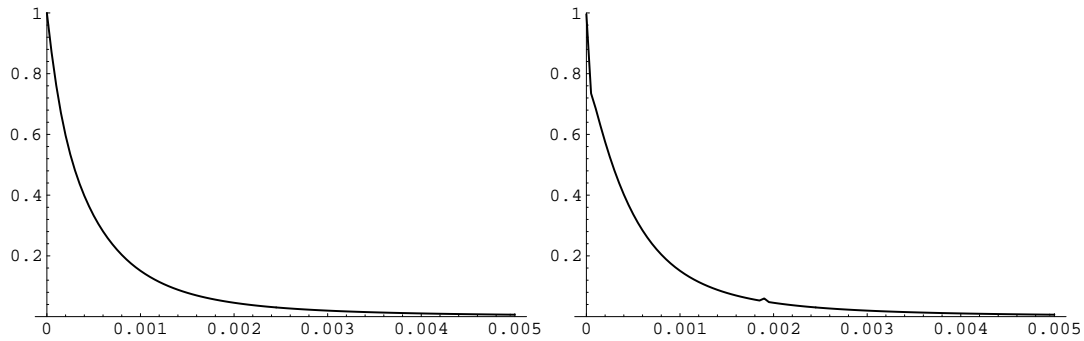


FIG. 3.11 - *Réfectivité pour du PDMS en solution diluée dans du toluène pour des masses de $4,2 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $10^{10} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; l'exposant du profil vaut $4/3$.*

de réfectivité présente une discontinuité. Cette pseudo-discontinuité n'est apparente que pour de très grandes masses de polymères, inaccessibles expérimentalement. La réfectivité présente la marque d'un profil de décroissance lente et d'extension infinie et la valeur du saut de réfectivité, qui apparaît ainsi, est identique à celle obtenue au paragraphe précédent par le calcul analytique.

3.5 Polymère en solution semi-diluée adsorbé à l'interface milieu extérieur/solution - Nombre d'états liés fini

La solution de polymère est maintenant en concentration semi-diluée (c'est-à-dire que la concentration en polymère dans la solution est supérieure à la concentration de recouvrement). Il reste alors une concentration non nulle de polymère dans la solution loin de la surface (à l'infini). Par ailleurs, la taille du polymère n'a aucune influence sur les résultats. Le potentiel d'interaction induit par le profil d'adsorption des polymères est

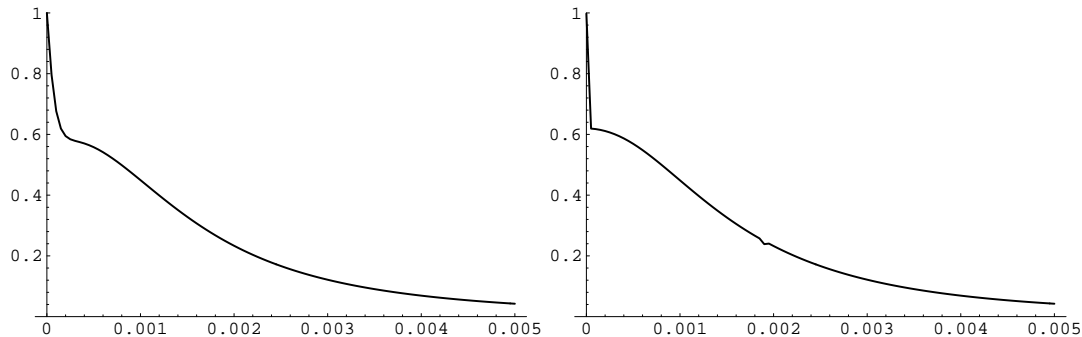


FIG. 3.12 - Réflectivité pour du PDMS en solution diluée dans un solvant θ pour des masses de $4,2 \cdot 10^6 \text{ g.mol}^{-1}$ et $10^{10} \text{ g.mol}^{-1}$; l'exposant du profil vaut 1.

d'extension finie et a un nombre d'états liés finis. Cette situation est différente du cas des polymères de longueur infinie en solution diluée, et laisse présager un comportement de la réflectivité différent : plus de discontinuité mais une série de résonances sous forme d'oscillations.

3.5.1 Profil de concentration

Le profil de concentration en polymères d'une solution semi-diluée de polymères a la forme représentée sur la figure 3.13. (la figure de droite traduit le profil de concentration en termes d'indices de réfraction de la solution).

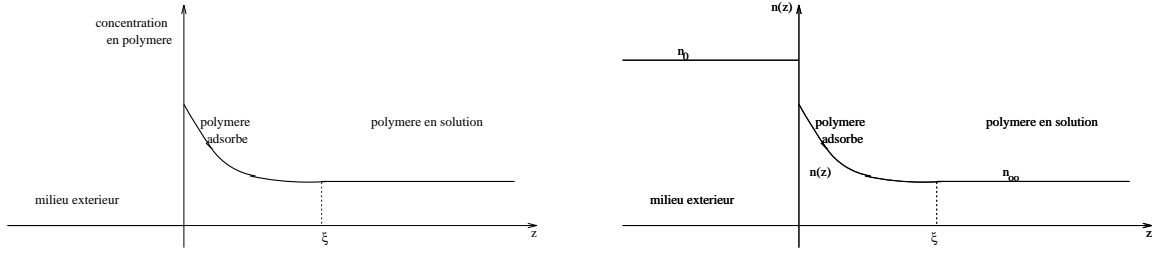


FIG. 3.13 - (a) Profil de concentration en polymères en solution semi-diluée; (b) Représentation de l'indice de réfraction du système.

La fraction en volume de polymères dans la solution peut être modélisée par ^[48] :

$$\left\{ \begin{array}{l} z < 0, \quad \phi(z) = 0 \\ 0 < z < \xi, \quad \phi(z) = \left(\frac{a}{z + z_0} \right)^\alpha \\ z > \xi, \quad \phi(z) = \phi_\infty = \left(\frac{a}{\xi + z_0} \right)^\alpha \end{array} \right. \quad (3.61)$$

où la longueur ξ est définie en fonction de la fraction en volume de polymères à l'infini ϕ_∞ et de la fraction en volume de recouvrement ϕ^* :

$$\xi = R \left(\frac{\phi_\infty}{\phi^*} \right)^{-3/4} \quad (3.62)$$

a est une longueur atomique, z_0 désigne toujours la coupure aux faibles distances de la surface, et α est l'exposant caractéristique de la décroissance du profil.

La concentration de recouvrement des chaînes est obtenue en considérant une solution de polymère où chaque chaîne est représentée par une sphère de rayon R_g . Les sphères ainsi définies sont juxtaposées pour remplir l'espace. La masse contenue dans une sphère est la masse d'un polymère M/\mathcal{N}_A où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro. La concentration (en $g.mol^{-1}$) vaut donc :

$$c_{\infty}^* = \frac{3M}{4\pi\mathcal{N}_{\mathcal{A}}\mathcal{R}_{\mathcal{A}}^3} \quad (3.63)$$

Plaçons nous à une concentration de polymère à l'infini c_{∞} supérieure à la concentration de recouvrement.

Alors, la longueur ξ , limite des chaînes adsorbées, est donnée par :

$$\xi = R \left(\frac{c_{\infty}}{c_{\infty}^*} \right)^{-\frac{\nu}{\nu\mathcal{D}-1}} \quad (3.64)$$

où \mathcal{D} désigne la dimension de l'espace et $\nu = \frac{3}{5}$.

Cette expression est identique à l'équation (3.62). En effet c_{∞} et ϕ_{∞} sont proportionnels (d est la densité du polymère) et sont liés par la relation :

$$\phi_{\infty} = c_{\infty} \frac{1}{d} \quad (3.65)$$

3.5.2 Équation de Schrödinger et conditions aux limites

La fonction d'onde vérifie l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \underbrace{[q^2 - V_0]}_{q_0^2} \psi = 0, \quad z < 0 \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + [q^2 - V(z)]\psi = 0, \quad 0 < z < \xi \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q^2\psi = 0, \quad z > \xi \end{array} \right. \quad (3.66)$$

On choisit l'origine des potentiels telle que $\lim_{z \rightarrow \infty} V(z) = 0$. On se trouve alors dans le cas des calculs du nombre d'états liés, où l'on avait $V(z) < 0$. $V(z)$ étant d'extension finie, le nombre d'états liés est fini.

Définition du potentiel $V(z)$

L'indice de réfraction $n(z)$ de la solution peut être exprimé en fonction des indices de réfraction du polymère n_p et du solvant n_s et de la fraction en volume de polymère (3.61).

$$n^2(z) = n_p^2 \phi(z) + n_s^2 (1 - \phi(z)) \quad (3.67)$$

ce qui peut être écrit :

$$\begin{cases} n^2(z) = n_0^2, & z < 0 \\ n^2(z) = n_p^2 \phi(z) + n_s^2 (1 - \phi(z)), & 0 < z < \xi \\ n^2(z) = n_\infty^2 = n_p^2 \phi_\infty + n_s^2 (1 - \phi_\infty), & z > \xi \end{cases} \quad (3.68)$$

n_p et n_s sont respectivement les indices du polymère et du solvant.

Grâce à la relation (1.8) et en utilisant l'expression de la fraction en volume de polymère en solution $\phi(z)$ (3.61), le potentiel d'interaction $V(z)$ se met sous la forme :

$$\begin{cases} z < 0, & V(z) = V_0 = k_0^2 (n_\infty^2 - n_0^2) \\ 0 < z < \xi, & V(z) = \delta^2 \left[\frac{1}{(\xi + z_0)^\alpha} - \frac{1}{(z + z_0)^\alpha} \right] \quad \text{avec} \quad \delta^2 = k_0^2 (n_p^2 - n_s^2) a^\alpha \\ z > \xi, & V(z) = 0 \end{cases} \quad (3.69)$$

De même que dans le cas des solutions diluées de polymère, α prendra les valeurs 1 et 4/3. Nous décrirons ainsi les situations de polymères en solvant θ et en bon solvant.

Conditions aux limites

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- Continuité de la fonction d'onde en $z=0$
- Continuité de la dérivée de la fonction d'onde en $z=0$

– Comportement asymptotique (approximation W.K.B.) :

$$\psi(z \rightarrow \infty) = e^{iqz} \quad (3.70)$$

Dans le cas $\alpha = 1$, l'équation de Schrödinger est soluble analytiquement ^[48].

3.5.3 Polymère en solvant θ ($\alpha = 1$) : résolution analytique

L'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde est :

$$\left\{ \begin{array}{ll} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q_0^2\psi = 0, & z < 0 \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \left[q^2 + \delta^2 \left(\frac{1}{z+z_0} - \frac{1}{\xi+z_0} \right) \right] \psi = 0, & 0 < z < \xi \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q^2\psi = 0, & z > \xi \end{array} \right. \quad (3.71)$$

avec les conditions aux limites de continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée et

le comportement asymptotique (3.70).

On pose $\alpha_0 = 4 \left(\frac{\delta^2}{\xi+z_0} - q^2 \right)$.

L'équation de Schrödinger devient

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \left[-\frac{\alpha_0}{4} + \frac{\delta^2}{z+z_0} \right] \psi = 0 \quad 0 < z < \xi \quad (3.72)$$

On effectue le changement de variables suivant:

$$\left\{ \begin{array}{ll} t = & \sqrt{\alpha_0}(z+z_0) \\ \psi(z) = & \phi(t) \\ \text{on a alors } \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} = & \alpha_0 \frac{d^2\phi(t)}{dt^2} \end{array} \right. \quad (3.73)$$

L'équation de Schrödinger (3.66) devient pour $z > 0$:

$$\frac{d^2\phi(t)}{dt^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\delta^2}{\sqrt{\alpha_0 t}} \right] \phi(t) = 0 \quad (3.74)$$

Cette équation a la même forme que l'équation de Whittaker ^[46]

$$\frac{d^2\phi(t)}{dt^2} + \left[-\frac{1}{4} + \frac{\kappa}{t} + \frac{\frac{1}{4} - \mu^2}{t^2} \right] \phi(t) = 0 \quad (3.75)$$

avec $\kappa = \frac{\delta^2}{\sqrt{q^2 - \frac{\delta^2}{\xi + z_0}}}$ et $\mu = \frac{1}{2}$.

Les solutions générales de cette équation peuvent se mettre sous la forme

$$\phi(t) = c_1 M_{\kappa, \mu}(t) + c_2 W_{\kappa, \mu}(t) \quad (3.76)$$

c_1 et c_2 sont des constantes déterminées par les conditions aux limites

Les fonctions $M_{\kappa, \mu}(t)$ et $W_{\kappa, \mu}(t)$ sont les fonctions de Whittaker définies par

$$M_{\kappa, \mu}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^{\frac{1}{2} + \mu} M\left(\frac{1}{2} + \mu - \kappa, 1 + 2\mu, z\right) \quad (3.77)$$

$$M(a, b, z) = \frac{\Gamma(b)}{\Gamma(a)\Gamma(b-a)} \int_0^1 e^{zt} t^{a-1} (1-t)^{b-a-1} dt$$

$$W_{\kappa, \mu}(z) = e^{-\frac{1}{2}z} z^{\frac{1}{2} + \mu} U\left(\frac{1}{2} + \mu - \kappa, 1 + 2\mu, z\right) \quad (3.78)$$

$$U(a, b, z) = \frac{1}{\Gamma(a)} \int_0^\infty e^{-zt} t^{a-1} (1+t)^{b-a-1} dt$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction d'Euler.

Finalement

$$\psi(z) = c_1 M_{\frac{\delta^2}{\sqrt{q^2 - \frac{\delta^2}{\xi + z_0}}}, \frac{1}{2}} \left(4 \left(\frac{\delta^2}{\xi + z_0} - q^2 \right) (z + z_0) \right) + c_2 W_{\frac{\delta^2}{\sqrt{q^2 - \frac{\delta^2}{\xi + z_0}}}, \frac{1}{2}} \left(4 \left(\frac{\delta^2}{\xi + z_0} - q^2 \right) (z + z_0) \right)$$

(3.79)

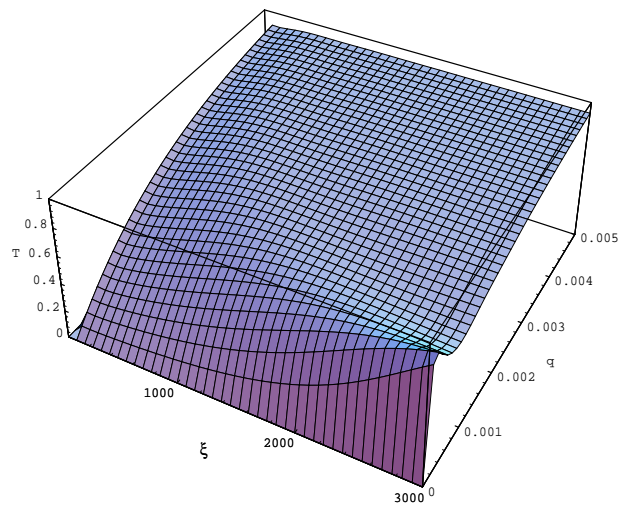


FIG. 3.14 - *Réfectivité d'une solution de polymère semi-diluée. L'exposant de la loi de puissance vaut 1*

La figure 3.14 montre la réflectivité tracée en fonction des paramètres ξ et q . La longueur ξ dépend directement de la masse du polymère.

Certaines valeurs de ξ présentent des oscillations particulières, résonances de réflectivité. Ces résonances apparaissent pour des énergies égales aux énergies des états quasi-liés de potentiel. Elles correspondent à l'existence de ces états quasi-liés et véhiculent des informations importantes sur le potentiel d'interaction et donc sur le profil de concentration.

3.5.4 Cas $\alpha = 4/3$: résolution numérique

Le profil de concentration varie maintenant en $z^{-\frac{4}{3}}$. Le potentiel, auquel est soumise l'onde et qui est associé à ce profil de concentration, est :

$$\left\{ \begin{array}{l} z < 0, \quad V(z) = V_0 = k_0^2 (n_\infty^2 - n_0^2) \\ 0 < z < \xi, \quad V(z) = \delta^2 \left[\frac{1}{(\xi + z_0)^{\frac{4}{3}}} - \frac{1}{(z + z_0)^{\frac{4}{3}}} \right] \\ z > \xi, \quad V(z) = 0 \end{array} \right. \quad \text{avec} \quad \delta^2 = k_0^2 (n_p^2 - n_s^2) a^\alpha \quad (3.80)$$

Alors, l'équation de Schrödinger vérifiée par la fonction d'onde s'écrit :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q_0^2\psi = 0, \quad z < 0 \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + \left[q^2 + \delta^2 \left(\frac{1}{(z + z_0)^{\frac{4}{3}}} - \frac{1}{(\xi + x_0)^{\frac{4}{3}}} \right) \right] \psi = 0, \quad 0 < z < \xi \\ \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + q^2\psi = 0, \quad z > \xi \end{array} \right. \quad (3.81)$$

avec les conditions aux limites (continuité de la fonction d'onde et de sa dérivée) et le comportement asymptotique (3.70).

Cette équation ne peut être résolue analytiquement.

Pour tracer la courbe 3.15 on a donc utilisé une méthode de résolution numérique.

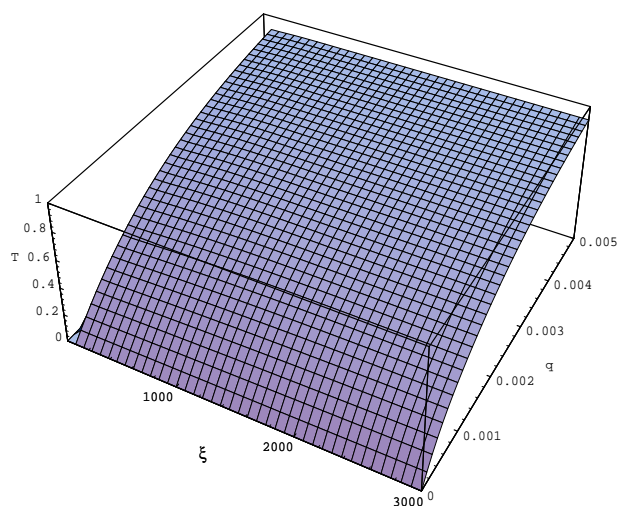


FIG. 3.15 - Réflectivité d'une solution de polymère semi-diluée. L'exposant de la loi de puissance vaut $\frac{4}{3}$

Cette courbe est plus atténuée que pour $\alpha = 1$, ce qui montre ici encore l'influence de l'exposant α . Il faudrait pour faire apparaître les résonances aller vers des valeurs de ξ encore plus grandes, c'est à dire vers des masses gigantesques. La tendance est la même que pour les solutions diluées : l'augmentation de l'exposant réduit l'amplitude des résonances.

3.6 Conclusion

De manière générale, les polymères adsorbés ne sont pas bien adaptés à l'étude des résonances en réflectivité, en particulier de la discontinuité liée à la présence d'un profil

de concentration de polymères adsorbés à la surface en loi de puissance. La valeur de l'exposant caractéristique de la décroissance est trop grande (la décroissance du profil est trop rapide) pour permettre de grands effets dans la réflectivité. Ce faible effet est encore diminué, pour une mise en évidence, par la résolution expérimentale et par la taille finie des polymères. Pour s'affranchir des effets de taille finie, qui provoquent la disparition de la discontinuité, il faudrait utiliser des masses de polymères excessivement grandes, et cela d'autant plus que l'exposant α de la loi d'échelle est grand.

En solution semi-diluée, l'effet de taille ne joue plus sur les résonances pouvant apparaître dans la réflectivité, du fait de la concentration non nulle en monomères dans le mélange homogène (loin de la surface). Les résonances de réflectivité apparaissent non plus comme une résonance unique mais comme une série de résonances, sous forme d'oscillations. Cet effet est lié au nombre fini d'états liés de potentiel et au fait que ce potentiel, même lorsque la taille des polymères tend vers l'infini, ne peut tendre vers un potentiel à nombre d'états liés infini.

Chapitre 4

Adsorption critique : modèles

Le problème de l'adsorption critique dans un mélange binaire est un problème ancien et déjà abondamment étudié, entre autre par des méthodes optiques (ellipsométrie [24][25][26] [27], réflectométrie [28], mesures de fluorescence [29]. Ces résultats ont été réanalysés par Liu et Fisher [30]). Mais ces mesures ne permettent pas de conclure quant à l'existence d'une loi d'échelle dans le profil d'adsorption critique.

Toutefois l'étude de ce problème, en termes de résonances dans la réflectivité, est récente. En utilisant des conditions de résonance entre le faisceau de neutrons incidents et l'échantillon, des informations sur le profil de concentration dans l'échantillon peuvent être obtenues. L'existence d'une loi de puissance induit une résonance particulière de réflectivité propre à cette loi de puissance sous la forme d'une discontinuité à la réflexion totale. Ce problème présente en outre, par rapport à l'étude en nombre d'états liés, les deux situations de potentiel : nombre d'états liés fini à une température différente de la température critique T_c et nombre d'états liés infini à T_c . Il permet donc l'observation de l'apparition de la discontinuité de réflectivité.

L'adsorption critique apparaît quand un système vapeur-liquide, un système binaire, un système ferromagnétique ou tout autre système dans sa région uniphasique est amené au point critique du volume en présence d'un mur externe ou d'une interface physique distincte.

Le système étudié ici est composé de deux liquides simples ayant une courbe de démixtion. Le domaine d'étude est la phase homogène. L'interface physique est constituée par la surface de la solution. Les tensions superficielles des deux liquides sont différentes et l'un des liquides (que nous nommerons A) s'adsorbe à la surface de l'échantillon. Lorsque la température s'approche de la température critique, la taille de la couche adsorbée

augmente considérablement. Cette couche n'est pas uniforme, mais présente un profil de concentration. Nous voulons étudier les caractéristiques de ce profil de concentration, son extension, son type de décroissance et son influence sur les courbes de réflectivité. De plus, la présence d'une pseudo-discontinuité, prémices de la discontinuité, apporterait une preuve de l'existence de la loi de puissance dans la description du profil de concentration, loi prédite par les théories de lois d'échelle.

Pour prendre un cas précis, nous considérerons un mélange de méthanol et de cyclohexane deutéré. L'espèce adsorbée à la surface est le méthanol, la composition du mélange à l'infini (c'est-à-dire loin de la surface) est la composition critique. La deutération du cyclohexane nous permet d'obtenir un potentiel d'interaction qui est croissant en fonction de la profondeur dans le liquide.

C'est ce système que nous étudierons expérimentalement.

4.1 Profils de concentration et potentiels

La fraction en volume du composant adsorbé à la surface de la solution (le méthanol dans notre cas) est notée $\phi(z)$. Elle dépend de la profondeur z à l'intérieur de l'échantillon. La surface est à la cote 0.

Dans deux régions particulières, la fraction en volume de méthanol dans la solution prend une forme bien connue. Le paramètre d'ordre utilisé pour décrire le phénomène d'adsorption critique est la différence entre la fraction en volume à la cote z et la valeur de la fraction en volume à l'infini, $\delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(z \rightarrow \infty)$.

- *Près de la surface :*

Près de la surface, on sonde les corrélations à travers la fonction de corrélation de paires. La fonction de corrélation dans ce domaine est donnée par :

$$g(r) = \langle \phi(0)\phi(r) \rangle$$

où $\phi(0)$ est fixe. Cette fonction de corrélation varie en $\frac{1}{r^{d\varphi}}$, avec :

$$d\varphi = \frac{d-2+\eta}{2} = \frac{\beta}{\nu} \quad (4.1)$$

La dernière égalité est obtenue en utilisant les relations liant les exposants critiques η , β , ν .

La fonction $\delta\phi$ suit donc une loi de puissance en $z^{-\beta/\nu}$.

Des considérations sur les lois d'échelle [49], pour un système appartenant à la classe d'universalité Ising 3D (comme les mélanges liquides binaires près du point critique), permettent également de montrer que le paramètre d'ordre se comporte au voisinage de la surface de la façon suivante :

$$\delta\phi(z) \propto \left(\frac{z}{\xi}\right)^{-\beta/\nu} \quad (4.2)$$

ξ est la longueur de corrélation dans le mélange et varie en fonction de la température réduite $t = \frac{T - T_c}{T_c}$ selon :

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu} \quad (4.3)$$

ξ_0 est une constante qui dépend des constituants du mélange binaire. Pour le mélange méthanol/cyclohexane-D, nous prendrons la valeur [53] :

$$\xi_0 = 3,60.10^{-1} \pm 0,03\text{nm}$$

- *Très loin de la surface :*

Loin de la surface ($z \rightarrow \infty$), on néglige les interactions entre la surface et le volume.

La fonction $\delta\phi(z)$ se comporte alors comme :

$$\delta\phi(x) \propto e^{-\frac{z}{\xi}} \quad (4.4)$$

Il s'agit maintenant de relier ces deux domaines. Il faut donc trouver une fonction qui vérifie les deux conditions :

$$\begin{cases} z \rightarrow 0, & \delta\phi(z) \propto \left(\frac{z}{\xi}\right)^{-\beta/\nu} \\ z \rightarrow \infty, & \delta\phi(z) \propto e^{-\frac{z}{\xi}} \end{cases} \quad (4.5)$$

Pour des distances z supérieures aux dimensions moléculaires, le paramètre d'ordre suit, près du point critique, la loi d'échelle ^[49] :

$$\delta\phi(z) \simeq m_0 t^\beta P\left(\frac{z}{\xi}\right) \quad (4.6)$$

m_0 est une constante.

La fonction $P(x)$ ainsi définie doit vérifier :

$$\begin{cases} x \rightarrow 0 & P(x) = P_0 x^{-\beta/\nu} \\ x \rightarrow \infty & P(x) = P_\infty e^{-x} \end{cases} \quad (4.7)$$

P_0 et P_∞ sont des amplitudes dont le rapport $\frac{P_0}{P_\infty}$ doit être universel.

4.2 Profils “loi de puissance-exponentielle” et “Padé-exponentielle”

Plusieurs formes pour la fonction $P(x)$ ont été proposées ^[30] :

$$1) \quad P(x) = \left(\frac{1+cx}{x}\right)^{\beta/\nu} e^{-x} \quad (4.8)$$

$$2) \quad P(x) = \left(\frac{1 + c(1 - e^{-x})}{1 - e^{-x}} \right)^{\beta/\nu} e^{-x} \quad (4.9)$$

c est une constante, β et ν sont les exposants critiques : $\beta = 0,328$ et $\nu = 0,632$. Dans une théorie de champ moyen, $\beta = 0,5$ et $\nu = 0,5$. Ces deux profils de concentration présentent des propriétés très similaires.

Le premier sera désigné sous le nom de “loi de puissance-exponentielle”, la deuxième fonction sera nommée forme “Padé-exponentielle”. Le rapport $\frac{P_0}{P_\infty}$ (universel) peut être exprimé pour chacune des fonctions citées ci-dessus en fonction des différents paramètres définissant $P(x)$:

$$\begin{aligned} 1) \quad & \frac{P_0}{P_\infty} = c^{-\beta/\nu} \\ 2) \quad & \frac{P_0}{P_\infty} = (1 + c)^{-\beta/\nu} \end{aligned} \quad (4.10)$$

Ces deux profils sont très proches. Ils présentent le même nombre de paramètres, nous verrons plus loin que les profils de concentration ainsi obtenus sont très proches. Toutefois, ils diffèrent dans leur rapport $\frac{P_0}{P_\infty}$.

4.3 Profil “sinus hyperbolique”

Une autre expression de la fonction $P(x)$ peut être obtenue par un calcul de champ moyen dans un système binaire, de composition en volume égale à la composition critique, dans sa phase homogène à une température proche de la température critique T_c , dans un espace de dimension semi-infini. Ce calcul est ensuite complété par des considérations de lois d'échelle ^[31]. L'interface air/solution introduit des perturbations sur le système qui sont traduites dans l'expression de l'énergie libre de Landau par l'adjonction de deux

termes :

- un terme $-\delta(z)h_1\delta\phi(z)$, qui traduit la modification du potentiel chimique d'un composant par rapport à l'autre induite par la surface,
- un terme $\frac{1}{2}\delta(z)c_0(\delta\phi)^2$, qui représente l'énergie de surface due à l'interaction des molécules avec l'interface. c_0 est une fonction lentement variable de la température.

Les effets d'interaction à longue portée avec l'interface (forces de Van der Waals) sont ici négligés. De telles interactions varient en z^{-3} en fonction de la distance à la surface et deviennent négligeables pour peu que la longueur de cohérence soit assez grande et que les valeurs de z considérées soient plus grandes qu'une longueur caractéristique.

L'énergie libre du système s'écrit comme somme d'une énergie libre du volume de la solution et d'une énergie libre de surface :

$$H = \underbrace{\int_0^\infty dz \int d^{D-1}\vec{x} \left[\frac{1}{2} (\vec{\nabla}\delta\phi)^2 + \frac{1}{2}\tau\delta\phi^2 + \frac{1}{4!}u\delta\phi^4 \right]}_{\text{énergie de volume}} + \underbrace{\int d^{D-1}\vec{x} \left[\frac{1}{2}c_0\delta\phi^2 - h_1\delta\phi \right]_{z=0}}_{\text{énergie de surface}} \quad (4.11)$$

D est la dimension de l'espace, et \vec{x} désigne un vecteur de dimension $D-1$, colinéaire à l'interface.

La minimisation de la fonctionnelle de l'énergie libre de Landau par rapport à $\delta\phi(z)$ donne l'expression en champ moyen du profil de concentration :

$$\delta\phi(z) = \sqrt{\frac{12\tau}{u}} (\text{sh} [\sqrt{\tau}(z + z_0)])^{-1} \quad (4.12)$$

Le paramètre z_0 est une fonction de c_0 et de h_1 , définie par l'équation :

$$-\frac{d\delta\phi(z)}{dz} + c_0\delta\phi(z) - h_1 = 0 \quad (4.13)$$

Quand $\tau \rightarrow 0$ (la température approche la température critique), z_0 peut s'exprimer simplement en fonction de c_0 et h_1 :

$$z_0 = \frac{\sqrt{12}}{2h_1\sqrt{u}} \left\{ c_0 + \sqrt{c_0^2 + 4h_1\sqrt{\frac{u}{12}}} \right\} \quad (4.14)$$

Pour décrire le problème d'adsorption critique, il faut considérer le cas $c_0 \rightarrow \infty$ et $h_1 \rightarrow \infty$, ce qui donne alors $z_0 \rightarrow 0$ et au voisinage de la surface le paramètre d'ordre $\delta\phi$ se comporte comme :

$$\delta\phi(z) \propto \frac{1}{z} \quad (4.15)$$

Cette dépendance en z est celle prévue par les lois d'échelle pour les valeurs "champ moyen" des exposants critiques β et ν . Dans ce calcul, les fluctuations critiques ont été complètement négligées. Or, au voisinage du point critique, leur taille est importante. Pour en tenir compte et reproduire le comportement $z^{-\beta/\nu}$, l'énergie libre de Landau est remplacée selon la méthode de Widom par :

$$H_{Widom} = \int_0^\infty dz \int d^{D-1}\vec{x} \left[\frac{1}{2} (\vec{\nabla}\delta\phi)^2 + \frac{1}{8}\tau\delta\phi^2 + \frac{1}{8}a^2 |\delta\phi|^{\delta+1} \right] \quad (4.16)$$

où δ est un exposant critique. La minimisation de H_{Widom} conduit à l'expression du paramètre d'ordre :

$$\delta\phi(z) = \sqrt{\tau^\nu} a [\text{sh}\tau^\nu(z + z_0)]^{-\beta/\nu} \quad (4.17)$$

Quand $z_0 \rightarrow 0$, cette expression reproduit effectivement le comportement en $z^{-\beta/\nu}$.

Cette expression sera nommée par la suite forme "sinus hyperbolique", avec :

$$P(x) = \left(\frac{\beta}{\nu} \text{sh} \frac{\nu}{\beta} x \right)^{-\beta/\nu} \quad (4.18)$$

Le rapport des amplitudes de P quand $z \rightarrow 0$ et quand $z \rightarrow \infty$ s'exprime en fonction de β et ν :

$$\frac{P_0}{P_\infty} = \left(\frac{\beta}{\nu} \right)^{-\beta/\nu} \quad (4.19)$$

Ce profil présente les expressions asymptotiques attendues loin et au voisinage de la surface, mais son expression est d'une autre nature que celles des profils "loi de puissance-exponentielle" et "Padé-exponentielle".

4.4 Profil "approximation à une boucle"

Un calcul dans une "approximation à une boucle" dans une théorie de groupe de renormalisation, a également été proposé par H. W. Diehl et M. Smock [32]. Dans le cas particulier de l'adsorption critique, l'exploitation numérique directe de l'expression de la fonction $P(x)$ fait apparaître des valeurs négatives de $P(x)$. Ce problème m'a conduit à me pencher sur la démarche utilisée dans ce calcul.

Le problème d'adsorption critique est décrit par un modèle scalaire en ϕ^4 semi-infini ce qui correspond à l'Hamiltonien :

$$H = \int_0^\infty dz \int d^{D-1} \vec{x} \left[\frac{1}{2} (\vec{\nabla} \phi)^2 + \frac{1}{2} \tau_0 \phi^2 + \frac{1}{4!} u_0 \phi^4 + \delta(z) \left(\frac{1}{2} c_0 \phi^2 - h_{1,0} \phi \right) \right] \quad (4.20)$$

L'approximation à une boucle consiste à effectuer un développement à l'ordre 1 en $\epsilon = 4 - D$, où D désigne toujours la dimension de l'espace. L'adsorption critique est représentée par le cas $\tau_0 > 0$. L'approximation à zéro boucle est l'approximation champ moyen.

Le paramètre d'ordre $\delta\phi(z)$ peut être développé de la façon suivante :

$$\delta\phi(z) = \delta\phi^{[0]}(z) + \delta\phi^{[1]}(z) + O(2 \text{ boucles}) \quad (4.21)$$

4.4.1 Contribution à l'ordre 0

En utilisant la relation d'intégration par partie :

$$\int_0^\infty dz \left(\vec{\nabla} \phi \right)^2 = \left[\phi \vec{\nabla} \phi \right]_0^\infty - \int_0^\infty dz \phi \Delta \phi \quad (4.22)$$

puis en dérivant la fonctionnelle H par rapport à la fonction $\phi(z)$ (minimisation de l'énergie), on obtient, à l'ordre 0, l'équation différentielle vérifiée par $\delta\phi^{[0]}(z)$:

$$\left(-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + \tau_0 \right) \delta\phi^{[0]}(z) + \frac{1}{6} u_0 \delta\phi^{[0]3}(z) = 0 \quad (4.23)$$

avec la condition aux limites :

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + c_0 \right) \delta\phi^{[0]}(z) \Big|_{z=0} = -h_{1,0} \quad (4.24)$$

L'équation est la même que celle obtenue pour le modèle "sinus hyperbolique". La solution est donnée par :

$$\delta\phi^{[0]}(z) = \sqrt{\frac{12\tau_0}{u_0}} \{ \text{sh} \sqrt{\tau_0} (z + z_0) \}^{-1} \quad (4.25)$$

Les valeurs prises pour c_0 et $h_{1,0}$ sont celles du point fixe d'adsorption critique, $c_0 \rightarrow \infty$ et $h_{1,0} \rightarrow \infty$. Ces valeurs conduisent de même que pour le profil "sinus hyperbolique", à $z_0 \rightarrow 0$. Finalement :

$$\boxed{\delta\phi^{[0]}(z) = \sqrt{\frac{12\tau_0}{u_0}} \{ \text{sh} \sqrt{\tau_0} z \}^{-1}} \quad (4.26)$$

4.4.2 Contribution à l'ordre 1

La contribution $\delta\phi^{[1]}(z)$ est donnée par :

$$\delta\phi^{[1]}(z) = -\frac{u_0}{2} \int_0^\infty dz' \hat{G}(\vec{0}; z, z') \delta\phi^{[0]}(z) \int \frac{d^{D-1}p}{(2\pi)^{D-1}} \hat{G}(\vec{p}; z', z') \quad (4.27)$$

Le propagateur $G(\vec{p}; z, z')$ est défini comme la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires $G(\vec{x}, z, \vec{x}', z')$ à l'ordre zéro :

$$\hat{G}(\vec{p}; z, z') = \int G(\vec{x}, z, \vec{x}', z') e^{-i\vec{p} \cdot (\vec{x} - \vec{x}')} d^{D-1}(\vec{x} - \vec{x}') \quad (4.28)$$

et vérifie l'équation différentielle :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial z^2} + p^2 + \tau_0 + \frac{u_0}{2} \delta\phi^{[0]^2}(z) \right] \hat{G}(\vec{p}; z, z') = \delta(z - z') \quad (4.29)$$

avec la condition aux limites :

$$\left[\frac{\partial}{\partial z} + c_0 \right] \hat{G}(\vec{p}; z = 0, z' > 0) = 0 \quad (4.30)$$

L'équation (4.29) a pour solution ^[50]

$$\hat{G}(\vec{p}; z, z') = \frac{1}{\sqrt{\tau_0}} [U_P(y)W_P(y')\theta(y' - y) + U_P(y')W_P(y)\theta(y - y')] \quad (4.31)$$

où $y = \sqrt{\tau_0}z$, $\vec{P} = \frac{\vec{p}}{\sqrt{\tau_0}}$, $\omega_P = \sqrt{P^2 + 1}$, et $\theta(x)$ est la fonction de Heaviside définie par

$$\begin{cases} x < 0 & \theta(x) = 0 \\ x = 0 & \theta(0) = \frac{1}{2} \\ x > 0 & \theta(x) = 1 \end{cases}$$

Les fonctions $U_P(y)$ et $W_P(y)$ sont définies de la façon suivante : Soient deux fonctions $W_1(y)$ et $W_2(y)$ solutions linéairement indépendantes de :

$$\left[-\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \omega_P^2 + \frac{u_0}{2\tau_0} \delta\phi^{[0]^2}(z) \right] W(y) = 0 \quad (4.32)$$

et telles que $W_1(y) \xrightarrow{y \rightarrow \infty} \exp \left\{ -\sqrt{\omega_P^2 + \frac{u_0}{2\tau_0} \delta\phi^{[0]^2}(\infty)} y \right\}$.

Alors :

$$\begin{cases} W_P(y) = W_1(y) \\ U_P(y) = C_1 W_1(y) + C_2 W_2(y) \end{cases} \quad (4.33)$$

Les constantes C_1 et C_2 s'expriment selon :

$$\begin{cases} C_2 = \frac{1}{W_2'(z)W_1(z) - W_1'(z)W_2(z)} \\ C_1 = -C_2 \frac{W_2(0)}{W_1(0)} \end{cases} \quad (4.34)$$

On a tenu compte du fait que c_0 tend vers l'infini. Le symbole prime (') signifie dérivée par rapport à y .

La fonction ^[32] définie ci-dessous vérifie l'équation (4.32) :

$$W_P(y) = e^{-\omega_P y} (\omega_P^2 - 1 + 3\omega_P \coth y + 3 \coth^2 y) \quad (4.35)$$

et de plus $W_P(y) \xrightarrow{y \rightarrow \infty} \exp \left\{ -\sqrt{\omega_P^2 + \frac{u_0}{2\tau_0} \delta \phi^{[0]^2}(\infty)} y \right\}$

Un changement de fonction $W(y) = W_P(y)V(y)$ permet d'obtenir une deuxième solution linéairement indépendante de W_P de l'équation (4.32). La fonction $V(y)$ vérifie l'équation différentielle $V''(y)W_P(y) + 2V'(y)W_P'(y) = 0$ et donc peut se calculer par $\int dy \exp -2 \int dy \frac{W_P'(y)}{W_P(y)}$.

Finalement :

$$W_2(y) = \frac{e^{\omega_P y}}{16 \operatorname{sh}^2 y \omega_P (\omega_P^2 - 1)(\omega_P - 4)} [4 - \omega_P^2 + 2 \operatorname{ch} 2y + \omega_P^2 \operatorname{ch} 2y - 3\omega_P \operatorname{sh} 2y] \quad (4.36)$$

Le calcul des coefficients C_1 et C_2 conduit à $C_1 = -\frac{1}{2\omega_P(\omega_P^2 - 1)(\omega_P - 4)}$ et $C_2 = 4$

ce qui donne l'expression de la fonction $U_P(y)$ suivante :

$$\begin{aligned} U_P(y) = & \frac{1}{\omega_P(\omega_P^2 - 1)(\omega_P - 4)} [\operatorname{sh} \omega_P y ((\omega_P^2 + 2) (1 + \coth^2 y) + (4 - \omega_P^2) \operatorname{sh}^{-1} y) \\ & - 6 \omega_P \operatorname{ch} \omega_P y \coth y] \end{aligned} \quad (4.37)$$

Cette fonction $U_P(y)$ est bien solution de l'équation différentielle (4.32). L'expression obtenue ici est différente de celle de la référence [32], qui elle n'est pas solution de l'équation différentielle (4.32). Mais les résultats suivants de cet article sont en accord avec l'expression de la fonction de $U_P(y)$ donnée ci-dessus (4.37).

Les fonctions $U_P(y)$ et $W_P(y)$ ont des fonctions limites pour $P \rightarrow 0$. Ces fonctions interviennent dans le calcul de $\delta\phi^{[1]}(z)$ et sont données par :

$$\begin{cases} U_0(y) = -\frac{1}{3}\text{sh}y + \frac{1}{2} \left(\coth y - \frac{y}{\text{sh}^2 y} \right) \text{ch}y \\ W_0(y) = 3e^{-y} \coth y (1 + \coth y) \end{cases} \quad (4.38)$$

Le terme $\int \frac{d^{D-1}p}{(2\pi)^{D-1}} \hat{G}(\vec{p}; z', z')$ intervenant dans l'expression de $\delta\phi^{[1]}(z)$ (équation (4.27)) peut être décomposé en deux termes : l'un, $D(y)$, regroupant toutes les divergences quand $\epsilon \rightarrow 0$; l'autre, $C(y)$, ne comportant que des termes réguliers en $\epsilon \rightarrow 0$.

La décomposition s'écrit :

$$\begin{aligned} \int \frac{d^{D-1}P}{(2\pi)^{D-1}} \hat{G}(\vec{p}; z', z') &= \sqrt{\tau_0}^{D-2} [D(y) + C(y)] \\ \text{avec} \quad \begin{cases} D(y) = \int \frac{d^{D-1}P}{(2\pi)^{D-1}} \left(\frac{1}{2\omega_P} - \frac{3}{2\text{sh}^2 y \omega_P(\omega_P^2 - 1)} \right) \\ C(y) = -\frac{1}{2} \left[\frac{1}{4}J'' - J - 3J' \coth y + (15J + 9I) \coth^2 y \right. \\ \qquad \qquad \qquad \left. - 9I' \coth^3 y + 9I \coth^4 y \right] \end{cases} \quad (4.39) \\ \text{où} \quad \begin{cases} I(y) = \int \frac{d^{D-1}P}{(2\pi)^{D-1}} \frac{e^{-2\sqrt{P^2+1}y} - e^{-4y}}{\sqrt{P^2+1}P^2(P^2-3)} \\ J(y) = \int \frac{d^{D-1}P}{(2\pi)^{D-1}} \frac{P^2 e^{-2\sqrt{P^2+1}y} - 3e^{-4y}}{\sqrt{P^2+1}P^2(P^2-3)} \end{cases} \end{aligned}$$

Les termes $C(y)$ et $D(y)$ vont être développés par rapport à $\epsilon \rightarrow 0$ à l'ordre zéro ($\epsilon = D - 4$) en s'arrêtant à l'ordre zéro en ϵ . Pour le terme $C(y)$, qui a une limite finie

pour ϵ tendant vers 0, le terme d'ordre zéro s'obtient en prenant l'expression de $C(y)$ pour $D=4$.

Pour faire le développement de $D(y)$, on effectue l'intégration sur \vec{P} .

Posons $K_D = \frac{2}{(2\sqrt{\pi})^D \Gamma(\frac{D}{2})}$, et utilisons la relation :

$$\int_0^\infty \frac{u^\alpha du}{(u+r)^\beta} = r^{\alpha+1-\beta} \frac{\Gamma(\alpha+1)\Gamma(\beta-\alpha-1)}{\Gamma(\beta)}$$

Alors :

$$\begin{aligned} D(y) &= \int \frac{d^{D-1}P}{(2\pi)^{D-1}} \left(\frac{1}{2\omega_P} - \frac{3}{2\text{sh}^2 y \omega_P(\omega_P^2 - 1)} \right) \\ &= K_{D-1} \left[\int_0^\infty dP \frac{P^{D-2}}{2\sqrt{P^2+1}} - \frac{3}{2\text{sh}^2 y} \int_0^\infty dP \frac{P^{D-4}}{2\sqrt{P^2+1}} \right] \\ &= (2\sqrt{\pi})^{-D} \Gamma\left(1 - \frac{D}{2}\right) - \frac{6(2\sqrt{\pi})^{-D} \Gamma\left(2 - \frac{D}{2}\right)}{\text{sh}^2 y \, d-3} \\ &= (2\sqrt{\pi})^{-D} \left[\Gamma\left(\frac{\epsilon}{2} - 1\right) - \frac{6}{\text{sh}^2 y} \frac{\Gamma\left(\frac{\epsilon}{2}\right)}{1-\epsilon} \right] \end{aligned} \quad (4.40)$$

c'est-à-dire

$$D(y) = (2\sqrt{\pi})^{-D} \left[-\frac{2}{\epsilon} \left(1 + \frac{6}{\text{sh}^2 y} \right) - 1 + C_E - 6 \frac{2 - C_E}{\text{sh}^2 y} \right] + O(\epsilon) \quad (4.41)$$

En reportant toutes ces définitions, expressions et développements dans l'équation (4.27), on obtient :

$$\begin{aligned} \delta\phi^{[1]}(z) &= -\frac{u_0}{2} \int_0^\infty dz' \hat{G}(\vec{0}; z, z') \delta\phi^{[0]}(z) \int \frac{d^{D-1}p}{(2\pi)^{D-1}} \hat{G}(\vec{p}; z', z') \\ &= -\frac{u_0 \tau_0^{1-\epsilon/2}}{2} \sqrt{\frac{12\tau_0}{u_0}} \left\{ \int_0^\infty dy' [U_0(y)W_0(y')\theta(y'-y) + U_0(y')W_0(y)\theta(y-y')] \frac{D(y)}{\text{sh}y} \right. \\ &\quad \left. + \int_0^\infty dy' [U_0(y)W_0(y')\theta(y'-y) + U_0(y')W_0(y)\theta(y-y')] \frac{C(y)}{\text{sh}y} \right\} \end{aligned} \quad (4.42)$$

Le premier terme est intégré en remplaçant $D(y)$ par son développement à l'ordre 0 en ϵ . La fonction $F(y)$ est définie par

$$F(y) = \int_0^\infty dy' [U_0(y)W_0(y')\theta(y'-y) + U_0(y')W_0(y)\theta(y-y')] \frac{C(y)}{\text{sh}y} \quad (4.43)$$

La contribution de l'ordre "1 boucle" dans le paramètre d'ordre du problème se met alors sous la forme suivante, avec $y = \sqrt{\tau_0}z$:

$$\begin{aligned} \delta\phi^{[1]}(z) = & \frac{1}{2}u_0(2\sqrt{\pi})^{-4}\sqrt{\frac{12\tau_0}{u_0}}\left\{\left[\frac{2}{\epsilon} + \frac{5}{2} - C_E - \ln\tau_0\right]\frac{1}{\text{sh}y}\right. \\ & \left. + \frac{1}{2}\left[\frac{2}{\epsilon} - C_E + 1 - \ln\tau_0\right]y\frac{\coth y}{\text{sh}y} - (2\sqrt{\pi})^4 F(y) + O(\epsilon)\right\} \quad (4.44) \end{aligned}$$

4.4.3 Renormalisation

Soient u et τ les valeurs renormalisées de u_0 et τ_0 .

$$\begin{aligned} \tau_0 &= \left[1 + \frac{u}{\epsilon} + \mathcal{O}(u^2)\right]\mu^2\tau \\ u_0 s_d &= \left[1 + \frac{3u}{\epsilon} + \mathcal{O}(u^2)\right]\mu^\epsilon u \quad \text{avec} \quad s_d = (2\sqrt{\pi})^{-d} \quad (4.45) \end{aligned}$$

Remarque :

$\tau = \frac{T - T_c}{T_c}$ est la température réduite, donc sans dimension. μ est un moment, et par conséquent de dimension [longueur]⁻¹. τ_0 est alors de dimension [longueur]⁻².

Le profil renormalisé a pour expression :

$$\begin{aligned} \delta\phi(z; u, \tau) &= \delta\phi^{[0]}\left(z; u_0 = \frac{u}{s_d}\mu^\epsilon, \tau_0 = \mu^2\tau\right) \\ &+ \text{partie régulière de } \delta\phi^{[1]}\left(z; u_0 = \frac{u}{s_d}\mu^\epsilon, \tau_0 = \mu^2\tau\right) + O(u^{3/2}) \quad (4.46) \end{aligned}$$

La longueur de corrélation $\xi = \xi_0\tau^{-\nu}$. ξ_0 varie en fonction de u :

$$\xi_0 = \mu^{-1}\left[1 + \frac{u}{4}(1 - C_E)\right] \quad (4.47)$$

En développant $\delta\phi(z; u, \tau)$ à l'ordre 1 en u , l'expression obtenue diffère de celle de Diehl et Smock, car la température réduite τ n'est ici pas prise égale à 1. Dans l'approximation

champ moyen, les exposants ν et β sont égaux à $\frac{1}{2}$.

$$\begin{aligned} \delta\phi(z; u, \tau) = & \sqrt{\tau} \sqrt{\frac{12s_d}{u}} \mu^{1-\epsilon/2} \left\{ \frac{1}{\text{sh} \frac{z}{\xi}} - \frac{u}{4} (1 - C_E) (1 - \mu^{2\epsilon}) \frac{z \coth \frac{z}{\xi}}{\xi \text{sh} \frac{z}{\xi}} \right. \\ & + \frac{u}{2} \mu^{2\epsilon} \left\{ \left[\frac{5}{2} - C_E - \ln \tau \right] \frac{1}{\text{sh} \frac{z}{\xi}} \right. \\ & \left. \left. - \frac{1}{2} \ln \tau \frac{z \coth \frac{z}{\xi}}{\xi \text{sh} \frac{z}{\xi}} - s_d^{-1} F \left(\frac{z}{\xi} \right) \right\} \right\} \end{aligned} \quad (4.48)$$

Les termes $\frac{2}{\epsilon}$ ont été enlevés comme l'indique le terme "partie régulière". Dans l'expression (4.48), les facteurs μ^ϵ peuvent, dans la limite ϵ petit être remplacés par 1. La valeur de u prise sera celle du point fixe infrarouge $u^* = \frac{\epsilon}{3}$.

Avec la forme de $\delta\phi(z; u^, \tau)$, le paramètre d'ordre ne peut pas être identifié à :*

$$\delta\phi(z; u^*, \tau) = M \tau^\beta P \left(\frac{z}{\xi} \right) \quad (4.49)$$

où la fonction $P(x)$ ne dépend pas de la température.

4.4.4 Développement au voisinage de 0

La fonction $I(x)$ définie plus haut, vérifie également l'équation différentielle

$$\frac{d^2 I(x)}{dx^2} - 16I(x) = \frac{2}{\pi^2} K_0(2x) \quad (4.50)$$

$K_0(x)$ désigne la fonction de Bessel modifiée de première espèce d'ordre 0.

La fonction $J(x)$ s'exprime en fonction de $I(x)$ par :

$$J(x) = \frac{1}{4} \frac{d^2 I(x)}{dx^2} - I(x) \quad (4.51)$$

L'équation différentielle (4.50) permet d'obtenir un développement de $I(x)$ au voisinage de zéro. Les conditions aux limites associées à l'équation différentielle sont données par l'expression de $I(x)$ sous forme intégrale : $I(0) = 0$ et $I'(0) = \frac{\ln(2 - \sqrt{3})}{\sqrt{3}\pi^2}$.

$$\begin{aligned} I(x) = & I'(0)x + \frac{x^2}{2\pi^2} [3 - 2C_E - 2 \ln x] + \frac{8I'(0)}{3}x^3 \\ & + \frac{x^4}{24\pi^2} [73 - 36C_E - 36 \ln x] + \frac{32I'(0)}{15}x^5 \\ & + \frac{x^6}{300\pi^2} [584 - 245C_E - 245 \ln x] + \frac{256I'(0)}{315}x^7 + \mathcal{O}(x^8, x^8 \ln x) \end{aligned} \quad (4.52)$$

À quelques facteurs π près, le développement de $I(x)$ est le même que celui obtenu par Diehl et Smock.

En reportant le développement de $I(x)$ et la relation entre $I(x)$ et $J(x)$ dans la définition de $C(x)$, on obtient le développement de $C(x)$:

$$\begin{aligned} C(x) = & \frac{1}{16\pi^2 x^2} [23 - 12C_E - 12 \ln x] + \frac{1}{8\pi^2} [-3 + C_E + \ln x] \\ & + \frac{x^2}{960\pi^2} [121 - 48C_E - 48 \ln x] \\ & + \frac{x^4}{10080\pi^2} [-6421 + 80C_E + 80 \ln x] + \mathcal{O}(x^6, x^6 \ln x) \end{aligned} \quad (4.53)$$

La fonction $F(y)$ définie par l'équation (4.43) peut se réécrire sous la forme :

$$F(y) = \int_0^y dx \frac{C(x)U_0(x)}{\operatorname{sh} x} W_0(y) + \int_y^\infty dx \frac{C(x)W_0(x)}{\operatorname{sh} x} U_0(y) \quad (4.54)$$

Le deuxième terme vaut $[P(x \rightarrow \infty) - P(y)]U_0(y)$, où $P(x)$ est une primitive de $\frac{C(x)W_0(x)}{\operatorname{sh} x}$.

On suppose que $P(x \rightarrow \infty)$ vaut zéro.

Les développements de $P(y)$ et du premier terme de la somme sont obtenus en intégrant les développements de $\frac{C(x)W_0(x)}{\operatorname{sh} x}$ et de $\frac{C(x)U_0(x)}{\operatorname{sh} x}$.

On obtient ainsi pour $F(y)$ le développement suivant :

$$\begin{aligned}
 F(y) = & \frac{1}{2\pi^2 y} \left[1 - \frac{3}{8} \ln y - \frac{3}{8} C_E \right] + \frac{y}{2\pi^2} \left[-\frac{5}{144} - \frac{1}{48} \ln y - \frac{1}{48} C_E \right] \\
 & + \frac{y^3}{2\pi^2} \left[-\frac{247}{5400} - \frac{1}{2880} \ln y - \frac{179}{1440} C_E \right] + \mathcal{O}(y^6, y^6 \ln y) \quad (4.55)
 \end{aligned}$$

Remarque :

Reportons le développement ainsi obtenu de $F(x)$ dans l'expression de la fonction $P(x)$ de l'article de Diehl et Smock $\sqrt{2} \left\{ \left[1 + u^* \left(\frac{3}{4} + \frac{\ln 2}{2} \right) \right] \frac{1}{\text{sh } x} - \frac{u^*}{2s_d} F(x) \right\}$.

Le premier terme de ce développement vaut :

$$P(x) = \frac{\sqrt{2}}{y} \left\{ 1 + u^* \left(\frac{3}{4} + \frac{\ln 2}{2} \right) - \frac{u^*}{2s_d} \left(\frac{1}{2\pi^2} - \frac{3}{16\pi^2} C_E - \frac{1}{16\pi^2} \ln x \right) \right\} \quad (4.56)$$

Du fait du terme $\ln x$ précédé d'un signe +, pour des valeurs de x tendant vers 0, $P(x)$ est négatif et tend même vers $-\infty$. Comme la concentration est proportionnelle à la fonction $P(x)$, on obtient une concentration négative, et qui diverge. Ce qui pose un gros problème dans l'application de l'expression telle qu'elle est écrite ici.

4.5 Dépendance du profil de concentration “loi de puissance-exponentielle” en fonction des divers paramètres

Nous nous intéressons dans un premier temps au profil de concentration “loi de puissance-exponentielle” :

$$\begin{cases} \delta\phi(z) = m_0 t^\beta P\left(\frac{z}{\xi}\right) \\ P(x) = \left(\frac{1+cx}{x}\right)^{\beta/\nu} e^{-x} \end{cases} \quad (4.57)$$

Le graphe 4.1 montre les courbes du profil $\delta\phi(z)$ en fonction de la profondeur dans la solution pour différentes températures réduites. Il apparaît nettement sur ces courbes l’extension de plus en plus grande du profil de concentration de l’espèce adsorbée au fur et à mesure que la longueur de corrélation augmente. La loi de puissance, valable au voisinage de la surface et sur un domaine de taille ξ , s’étend de plus en plus loin, la partie exponentielle (décroissance rapide) prend de l’importance à des distances beaucoup plus grandes près du point critique.

La figure 4.2 montre un exemple de tracé du profil de concentration comparé au courbes $\left(\frac{z}{\xi}\right)^{-\beta/\nu}$ (loi de puissance) et $e^{-z/\xi}$ (exponentielle). La représentation en échelle logarithmique fait apparaître trois domaines :

- pour $x = \frac{z}{\xi} < 0,1$ le profil est confondu avec la courbe de la loi de puissance ;
- pour $0,1 < x < 7$ un domaine intermédiaire ;
- pour $x > 7$ le profil est gouverné par la partie exponentielle.

La divergence de $P(x)$ pour $x \rightarrow 0$ peut être considérée comme non gênante : la

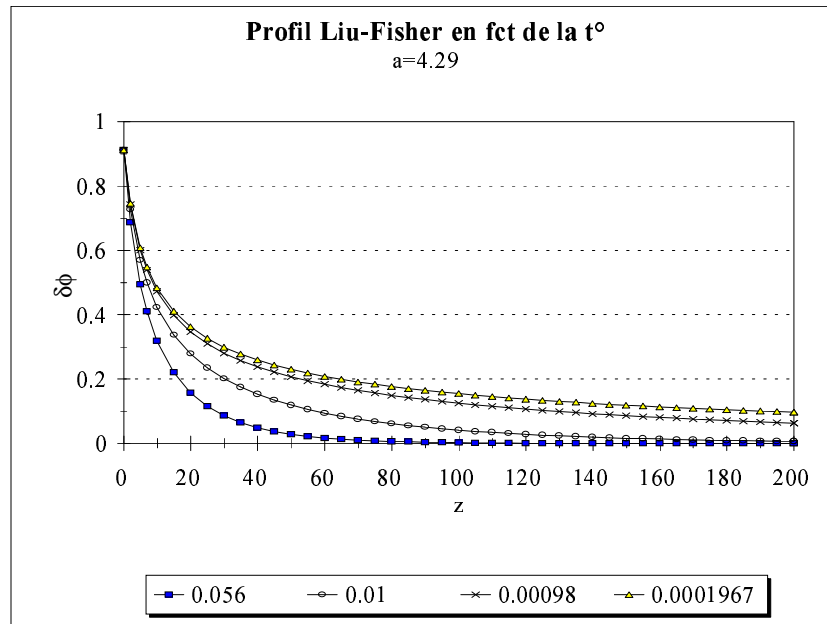


FIG. 4.1 - Profil de concentration "loi de puissance-exponentielle" en fonction de la température.

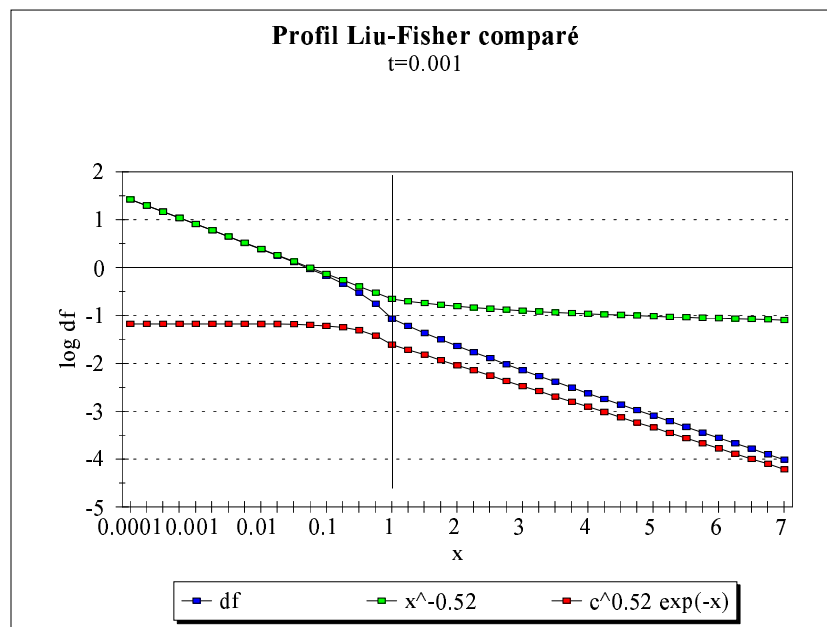


FIG. 4.2 - Profil de concentration "loi de puissance-exponentielle" comparé à $\left(\frac{z}{\xi}\right)^{-\beta/\nu}$ et $e^{z/\xi}$. Les courbes ont été tracées avec les valeurs: température réduite $t = 10^{-3}$, d'où une longueur de corrélation $\xi = 283.10^{-1} \text{ nm}$; $c=0.1$; $m_0 = 1$; $\beta = 0,328$; $\nu = 0,632$.

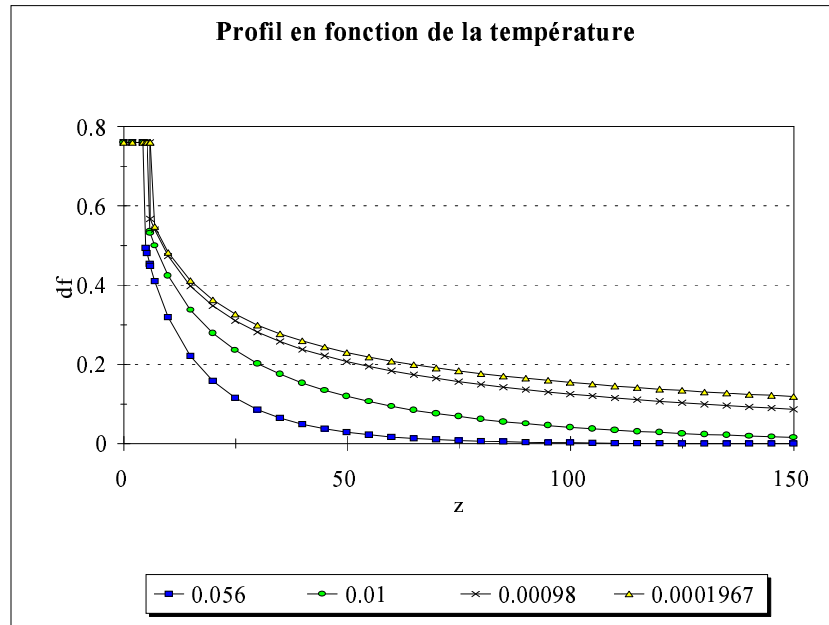


FIG. 4.3 - "Profil coupé" en fonction de la température.

quantité totale de méthanol dans la solution de volume V , $\int_V \phi(z) dV$ doit être constante et $\int_0^\infty \phi(z) dz \int dx dy$ est une intégrale finie.

Toutefois, on peut, de même que pour les polymères, introduire une longueur a , de l'ordre de grandeur des longueurs atomiques, qui empêchera que $P(x)$ ne diverge en $x = 0$.

$$P(x) = \left(\frac{1 + cx}{x + \frac{a}{\xi}} \right)^{\beta/\nu} e^{-x} \quad (4.58)$$

Une autre possibilité est de supposer l'existence, près de la surface, d'une couche compacte de méthanol d'épaisseur a_0 (fig 4.3). Le profil est alors défini de la façon suivante :

$$\begin{cases} z \leq a_0, & \phi(z) = 1 \\ a_0 \leq z, & \phi(z) = \phi(z \rightarrow \infty) + m_0 t^\beta P\left(\frac{z}{\xi}\right) \end{cases} \quad (4.59)$$

et a_0 est défini par la continuité du profil de concentration.

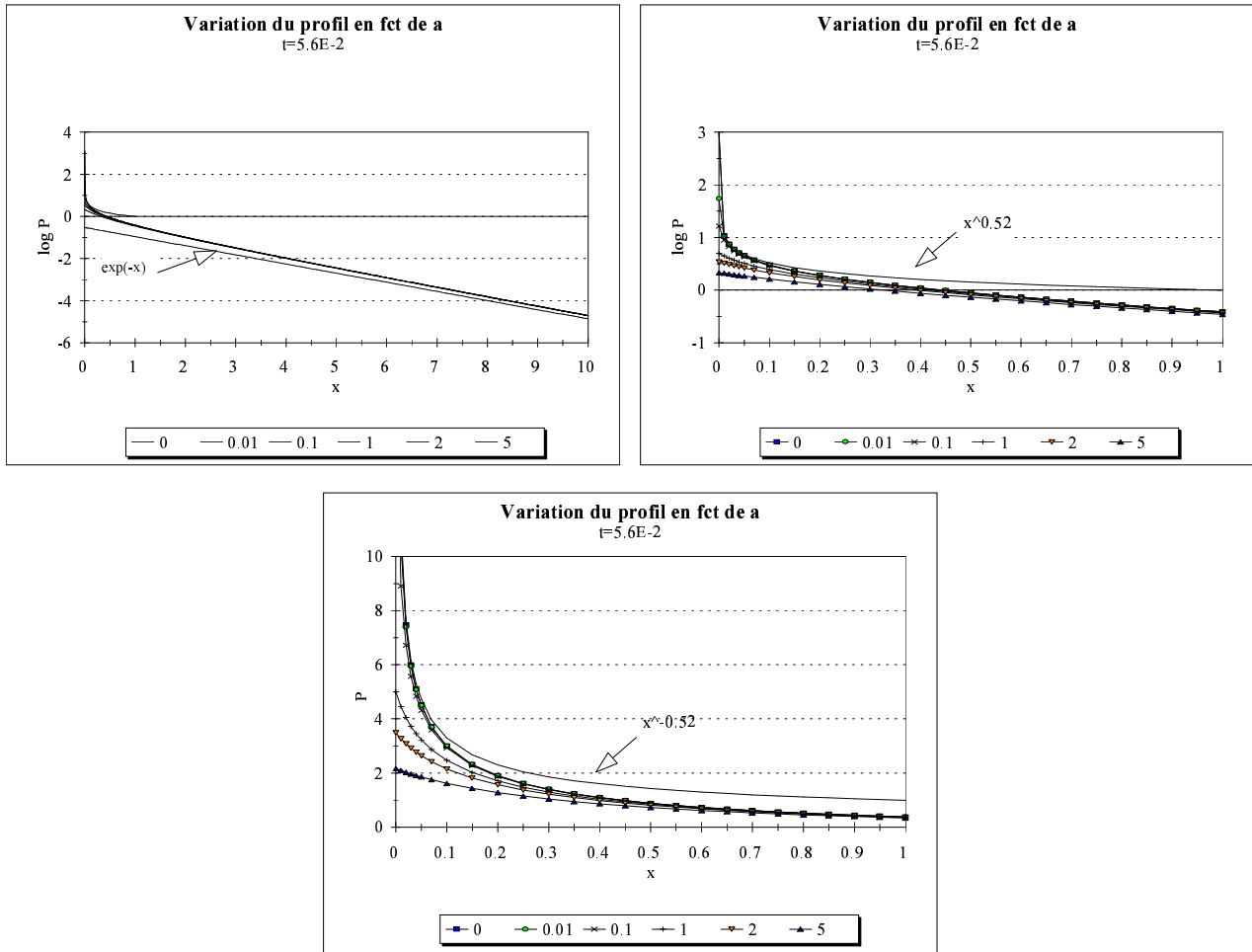


FIG. 4.4 - Variation de la fonction $P(x)$ en fonction de a . a) À grande distance de la surface; b) Près de la surface; c) Représentation linéaire.

Influence de a sur la forme du profil de concentration :

Le paramètre a influe beaucoup sur la modélisation de la surface. La courbe 4.4 montre, à température fixée, donc à longueur de corrélation fixée, la variation de la fonction $P(x)$ pour plusieurs valeurs de a . Pour $t \rightarrow 0$, la fonction $P(x)$ se comporte toujours comme $x^{-\beta/\nu}$ car ξ augmente et $\frac{a}{\xi} \rightarrow 0$. Aux grandes valeurs de x , P se comporte en e^{-x} , quelle que soit la valeur de a .

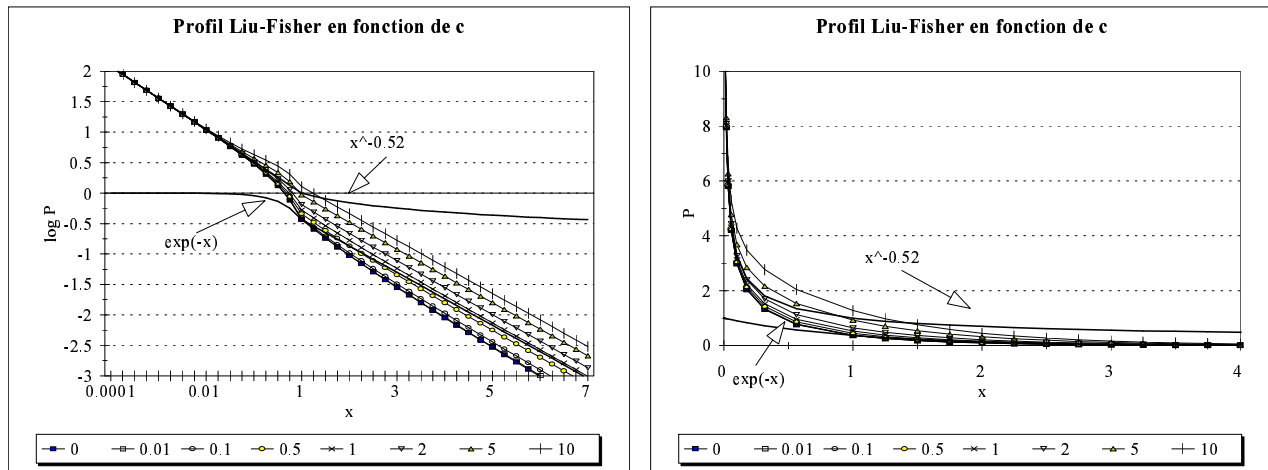


FIG. 4.5 – Dépendance du profil de concentration en c .

Influence de c sur la forme du profil de concentration :

Le paramètre c gouverne la taille de la zone intermédiaire qui permet de rejoindre les deux domaines de loi d'échelle $x^{-\beta/\nu}$ et de loi exponentielle e^{-x} . La figure 4.5 montre que lorsque c augmente la taille du domaine intermédiaire augmente. Le profil de concentration s'éloigne plus tôt de la courbe donnée par la loi de puissance et rejoint la courbe de l'exponentielle plus tard.

Influence de β/ν sur la forme du profil de concentration :

La valeur de $\frac{\beta}{\nu}$ indique la "force" de décroissance du profil au voisinage de la surface. La figure 4.16 montre le profil de concentration à une température réduite de 10^{-3} pour les deux valeurs du rapport $\frac{\beta}{\nu}$ 0,52 (exposants critiques) et 1 (exposants dans l'approximation champ moyen). Pour $\frac{\beta}{\nu} = 1$, le profil décroît plus vite et atteint sa valeur asymptotique vers 15 nm, alors que le profil d'exposant $\frac{\beta}{\nu} = 0,52$ a à cette profondeur une valeur non négligeable. Le paramètre d'exposant a une forte influence sur un large domaine dans la solution.

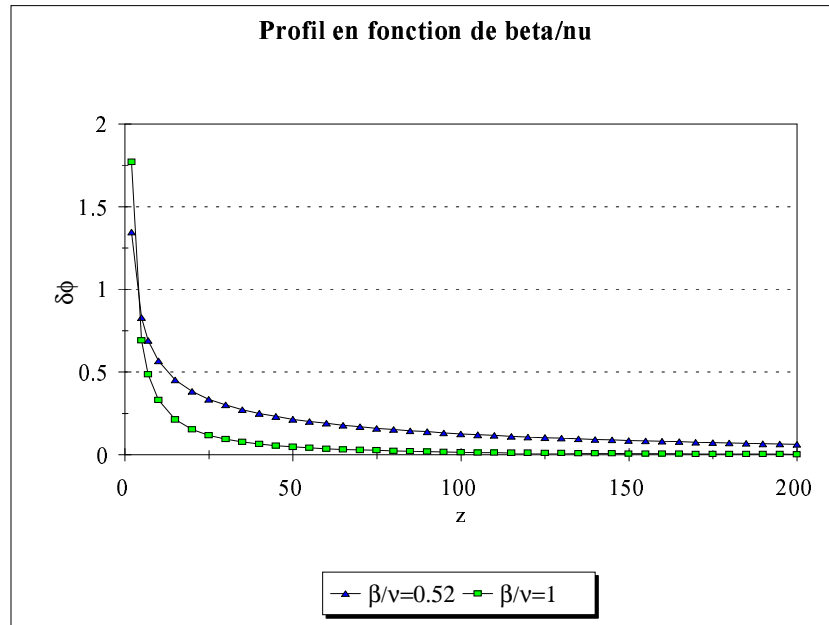


FIG. 4.6 - Influence de l'exposant sur le profil de concentration. Les courbes ont été calculées pour une température réduite de 0,001.

Influence de m_0 sur la forme du profil de concentration :

Le facteur m_0 multiplie la fonction $\delta\phi$. La zone la plus modifiée par un changement de valeur de m_0 est proche de la surface. Pour une température réduite de 10^{-3} , au-delà de 5 nm, avec une variation de m_0 de 0,1 à 2, toutes les courbes sont très proches.

4.6 Comparaison des différents profils

Sur la figure 4.8, ont été reportés trois profils : "loi de puissance-exponentielle", "Padé-exponentielle" et "sinus hyperbolique". La courbe en échelle linéaire montre que, pour des valeurs semblables ($c = 0,1$), les profils "loi de puissance-exponentielle" et "Padé-exponentielle" sont très proches. Par contre le profil "sinus hyperbolique" présente une zone intermédiaire différente. Une zone intermédiaire analogue peut être obtenue pour les deux autres profils avec un paramètre c égal à 1.

La représentation semi-logarithmique met en relief les différences d'amplitude devant

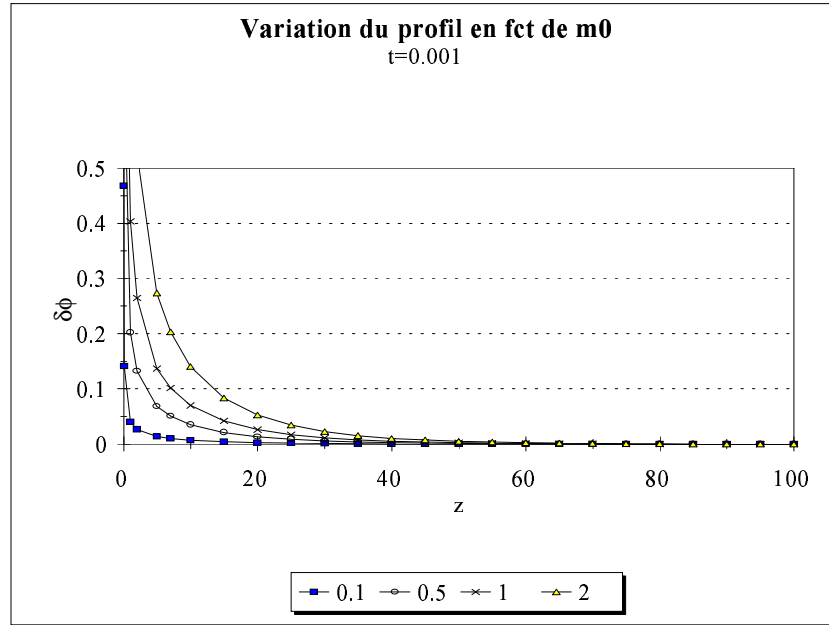


FIG. 4.7 - Influence de m_0 sur $\delta\phi$.

l'exponentielle dans les trois modèles. Mais la pente aux grandes valeurs de x est la même, ce qui montre que l'exponentielle dépend de la variable réduite x de la même façon.

4.7 Définition du potentiel

Le potentiel d'interaction neutron/matière dépend directement du profil de concentration dans la solution et peut s'exprimer en fonction de la fraction en volume $\phi(z)$.

$$\begin{cases} z \leq 0, & V(z) = 4\pi N b_\infty = 4\pi N b_a \phi(z \rightarrow \infty) + 4\pi N b_d (1 - \phi(z \rightarrow \infty)) \\ z \geq 0, & V(z) = 4\pi N b_d \gamma \delta\phi(z) \end{cases} \quad (4.60)$$

avec $N b_d$, la densité de longueur de diffusion de l'espèce non adsorbée,

$N b_a$, la densité de longueur de diffusion de l'espèce adsorbée,

$N b_\infty$, la densité de longueur de diffusion du mélange à l'infini,

$$\gamma = \frac{N b_a}{N b_d} - 1,$$

$\phi(z \rightarrow \infty)$, la composition critique du mélange binaire,

$$\lim_{z \rightarrow \infty} V(z) = 0.$$

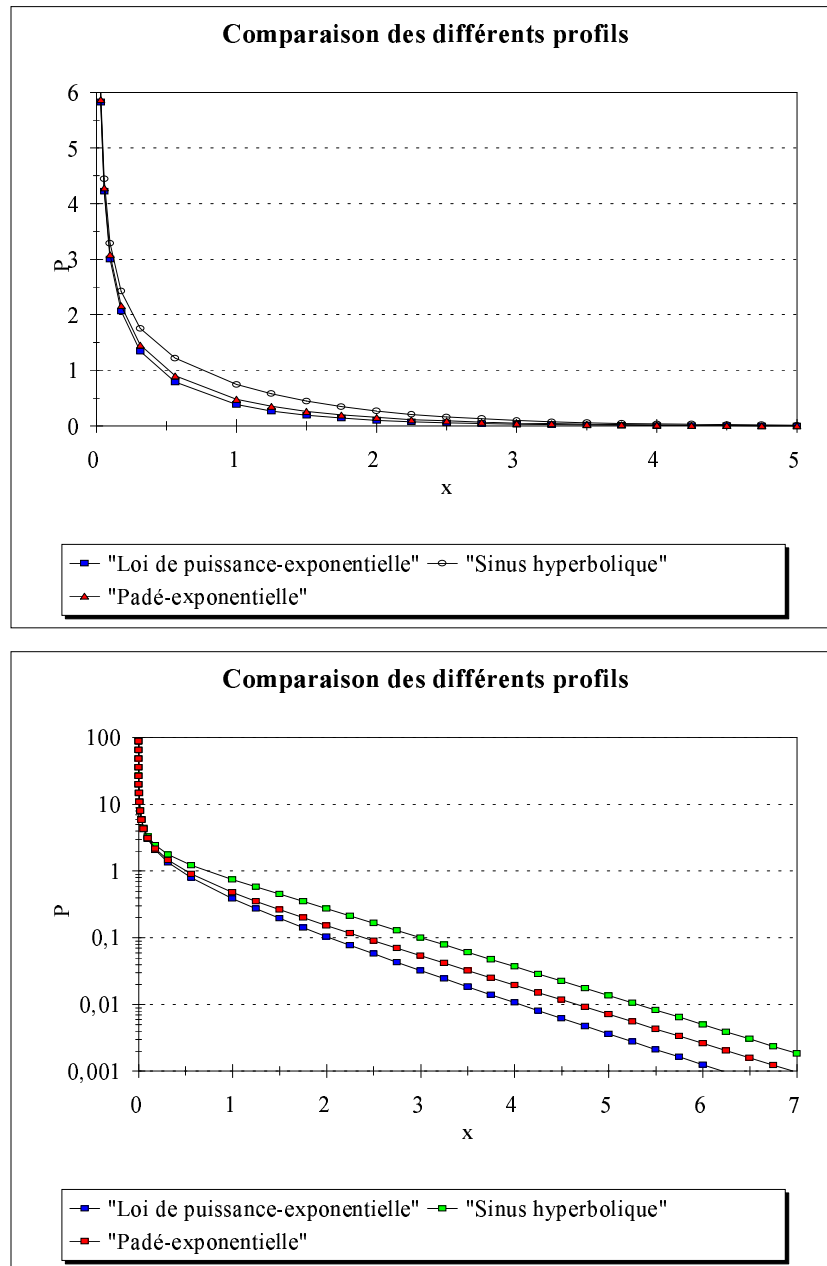


FIG. 4.8 - Comparaison des différents profils de concentration. La courbe du haut est une représentation linéaire des profils en fonction de la variable réduite $x = \frac{z}{\xi}$, celle du bas une représentation semi-logarithmique.

4.8 Méthode de calcul de la réflectivité

La fonction d'onde des neutrons $\psi(z)$ obéit à l'équation de Schrödinger :

$$\frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + [q^2 - V(z)] \psi(z) = 0 \quad (4.61)$$

avec, de manière générale, le comportement asymptotique $\psi(z) = e^{iqz}$.

Pour les potentiels qui nous concernent ici,

$$V(z) \propto \left(\frac{1 + c\frac{z}{\xi}}{\frac{z}{\xi}} \right)^{\beta/\nu} e^{-z/\xi} \quad (4.62)$$

il est impossible d'appliquer un comportement W.K.B. à cause du terme exponentiel.

De même pour des valeurs de ξ grandes, utiliser un comportement en fonction de Bessel (solution de l'équation de Schrödinger pour un potentiel en exponentielle) pose un problème du fait de l'extension importante du profil en loi de puissance.

L'équation de Schrödinger doit donc être résolue numériquement avec le comportement asymptotique général.

La figure 4.9 présente les courbes de réflectivité pour les températures réduites $t = 10^{-4}$ et $t = 10^{-5}$. Pour cette dernière valeur des oscillations apparaissent. On peut utiliser ces oscillations pour calculer une épaisseur caractéristique de l'échantillon. Un tel calcul donne une épaisseur e de l'ordre de 800 nm.

La méthode de résolution utilisée ici revient à considérer qu'au delà d'une certaine valeur Z , le potentiel est nul. Un compromis entre le temps de calcul et la nécessité de prendre Z le plus grand possible nous a conduits à des valeurs de l'ordre de 10^4 . Curieusement la valeur de e obtenue précédemment est du même ordre de grandeur. Pour cette valeur, on induit un saut de potentiel important, qui provoque des oscillations

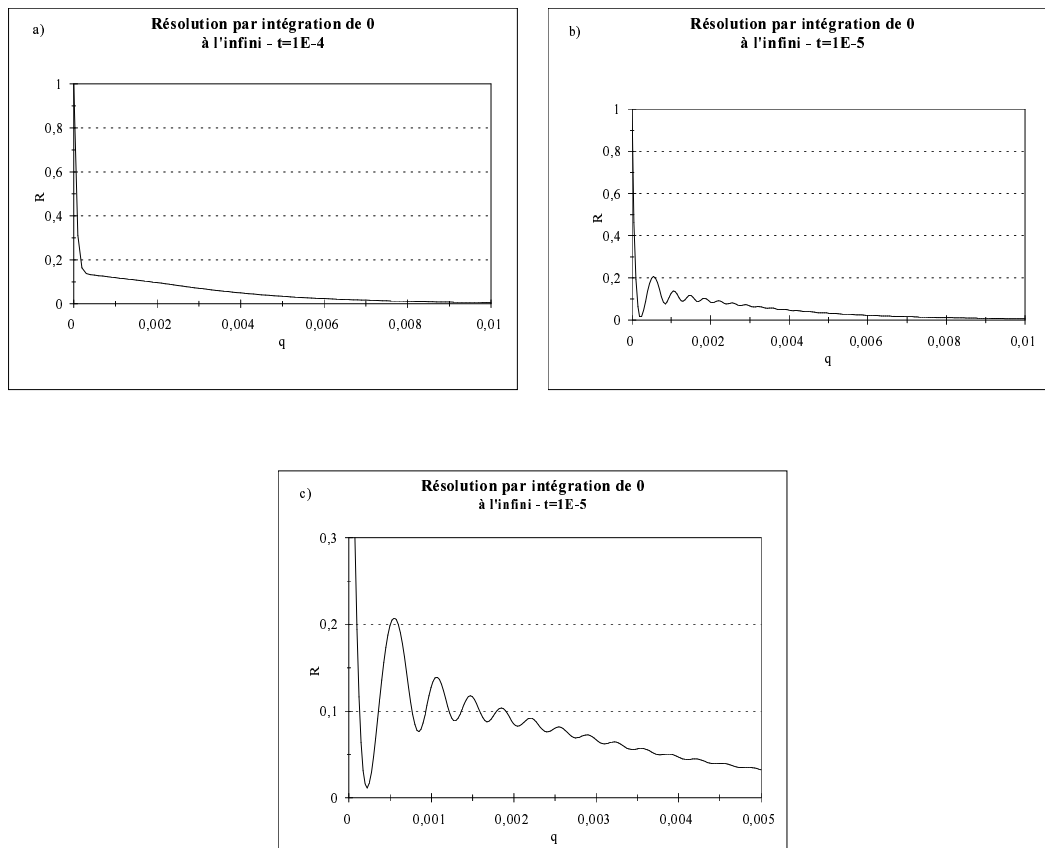


FIG. 4.9 - Méthode de résolution par intégration de 0 à l'infini : a) Température réduite $t = 10^{-4}$, ce qui correspond à une longueur $\xi = 1214 \text{ \AA}$; b) Température réduite $t = 10^{-5}$, ce qui correspond à une longueur $\xi = 5204 \text{ \AA}$; c) Détail de la courbe b).

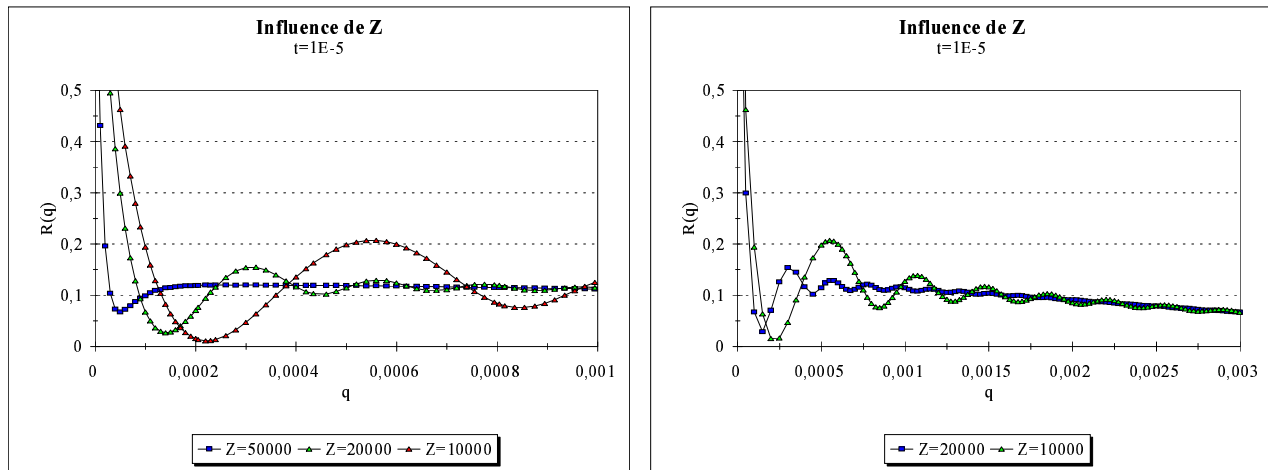


FIG. 4.10 - Réflectivité en fonction du vecteur de diffusion q : résolution par intégration de 0 à l'infini pour une température réduite $t = 10^{-5}$ pour différentes valeurs de Z .

parasites dans la courbe de réflectivité. Pour vérifier ceci, la valeur de Z est changée. La figure 4.10 montre la courbe obtenue avec $Z=5 \cdot 10^4$. La période des oscillations n'est pas la même, ce qui montre bien que ces oscillations sont des oscillations parasites dues à la valeur de Z à laquelle le potentiel est "coupé" et remplacé par zéro.

Nous avons donc cherché une autre méthode de résolution. Le problème vient de l'étendue du domaine d'intégration. Un changement de variable adéquat permet de ramener le domaine d'intégration à un intervalle de largeur finie $[0,1]$. Une série de changements de fonctions vont conduire à une résolution avec un point limite $\varphi(0) = 0$ et non plus un comportement asymptotique. De plus les changements de fonction et de variables sont faits de telle sorte que la dérivée $\varphi'(0)$ soit finie.

Changements de fonctions et de variables :

On a posé : $\Phi_1(z) = \frac{\psi'(z)}{\psi(z)}$,

$$\Phi(z) = \Phi_1(z) - iq,$$

$$x = \frac{1}{(z+1)^\mu}, \mu \text{ est une constante,}$$

$$\varphi(x) = \Phi(z)$$

La constante μ est déterminée de telle sorte que $\lim_{x \rightarrow 0} -\frac{V(x^{-\frac{1}{\mu}} - 1)}{\mu x^{\frac{\mu+1}{\mu}}}$ soit finie.

L'équation de Schrödinger devient une équation vérifiée par $\varphi(z)$:

$$-\mu x^{\frac{\mu+1}{\mu}} \varphi'(x) + \varphi^2(x) + 2iq\varphi(x) = V(x^{-\frac{1}{\mu}} - 1) \quad (4.63)$$

La condition aux limites est donnée par $\varphi(0) = 0$. On peut vérifier que $\varphi'(0) = 0$. La réflectivité est alors définie par $R = \left| \frac{1-w}{1+w} \right|^2$ où :

$$w = \frac{\varphi(1) + iq}{iq_0} \quad (4.64)$$

En effet, le calcul de la réflectivité ne demande de connaître que le rapport $\frac{\psi'(0)}{\psi(0)}$, qui peut s'exprimer en fonction de φ . La connaissance de la fonction d'onde ψ n'est pas nécessaire.

Cette méthode est testée sur potentiel attractif en exponentielle $-\delta^2 e^{-z/\xi}$. Pour ce potentiel on connaît la solution exacte de l'équation de Schrödinger

$$\psi(z) \propto J_{-2iq\xi} \left(2\delta\xi e^{-\frac{z}{\xi}} \right) \quad (4.65)$$

La figure 4.11 représente le test de fiabilité avec deux valeurs de ξ grandes de façon à tester la méthode sur un profil d'extension longue, ce qui correspond aux cas que nous étudierons

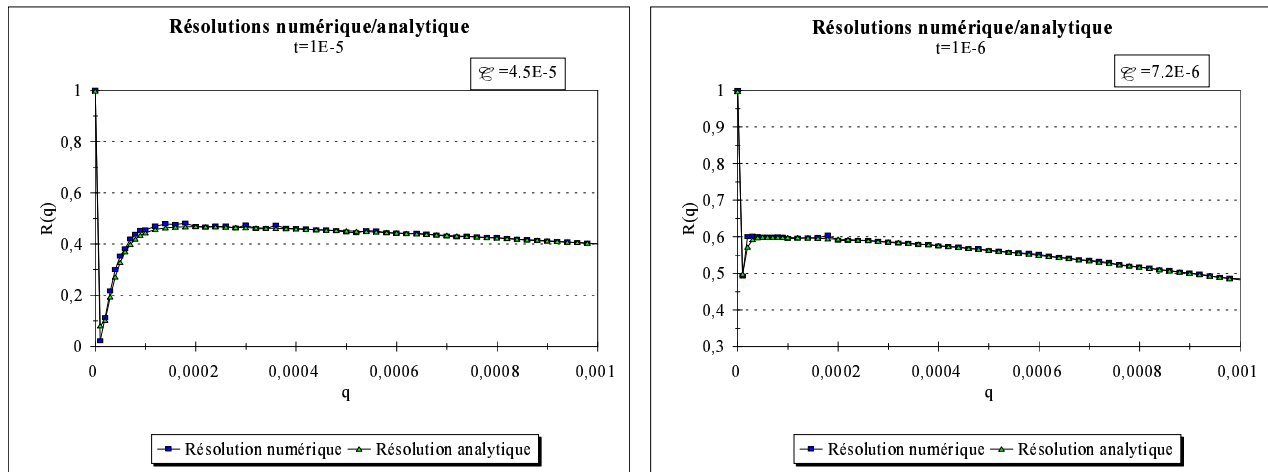


FIG. 4.11 - *Fiabilité de la méthode de résolution : Comparaison de la réflectivité obtenue par résolution numérique avec celle obtenue par une résolution analytique. a) $\xi=5204\text{\AA}$; b) $\xi=22300\text{\AA}$.*

par la suite. Le critère adopté pour évaluer la qualité de la méthode de résolution est

$$\mathcal{C} = \frac{\infty}{\mathcal{N}} \sum_{\infty}^{\mathcal{N}} (\cdot \mathcal{R})^{\epsilon} \quad (4.66)$$

où \mathcal{N} est le nombre de points ayant servi à tracer la courbe de réflectivité et ΔR est la différence entre les valeurs de réflectivité obtenues par la méthode de résolution et par le calcul direct avec la fonction de Bessel. Les valeurs de \mathcal{C} obtenues sont faibles même pour de grandes valeurs de ξ :

$$\xi=5204\text{\AA} \quad \mathcal{C}=4,5 \cdot 10^{-5}$$

$$\xi=2,2 \cdot 10^4\text{\AA} \quad \mathcal{C}=7 \cdot 10^{-6}$$

Ces valeurs nous laissent à penser que la méthode, du moins dans les conditions où elle est utilisée ici (comportement en exponentielle à l'infini), est fiable.

4.9 Dépendance de la réflectivité en fonction des profils et des divers paramètres

4.9.1 Profil “loi de puissance-exponentielle”

Certaines caractéristiques de la variation des profils de concentration se retrouvent dans la variation de la réflectivité en fonction des différents paramètres. Toutes les courbes de ce paragraphes ont été calculées à une température réduite de 10^{-3} .

Les paramètres régissant la modélisation de la surface, agissent dans la courbe de réflectivité au niveau des faibles longueurs d’onde. Au contraire, les paramètres contrôlant le profil loin de la surface font sentir leur influence au voisinage de la réflexion totale.

Les paramètres a_0 et z_0 qui définissent le potentiel au voisinage de la surface, en empêchant l’expression de la concentration de diverger à $z = 0$, jouent essentiellement sur les longueurs d’onde faibles. z_0 introduit des différences plus marquées et influe sur un domaine plus vaste (presque jusqu’au plateau de réflexion totale (figure 4.12)). Au contraire, des variations importantes de a_0 ne modifient que légèrement la réflectivité et seulement sur le domaines des longueurs d’onde très courtes (figure 4.13).

Le paramètre d’amplitude m_0 est un facteur multiplicatif dans l’expression de la concentration $\delta\phi(z)$. Il influe donc sur la modélisation de la totalité du profil. Cette remarque se retrouve au niveau de la réflectivité. Ainsi que le montre la figure 4.14, une variation du paramètre m_0 induit des variations sur l’ensemble de la courbe de réflectivité y compris au niveau de la pseudo-discontinuité. De petites valeurs de m_0 (de l’ordre de 0,1) font que le potentiel est pratiquement nul sur tout le domaine sondé par les neutrons. On retrouve alors une courbe de réflectivité du même type qu’une courbe de Fresnel. La courbe de Fresnel est obtenue pour $m_0 = 0$, les neutrons ne voient alors qu’un milieu

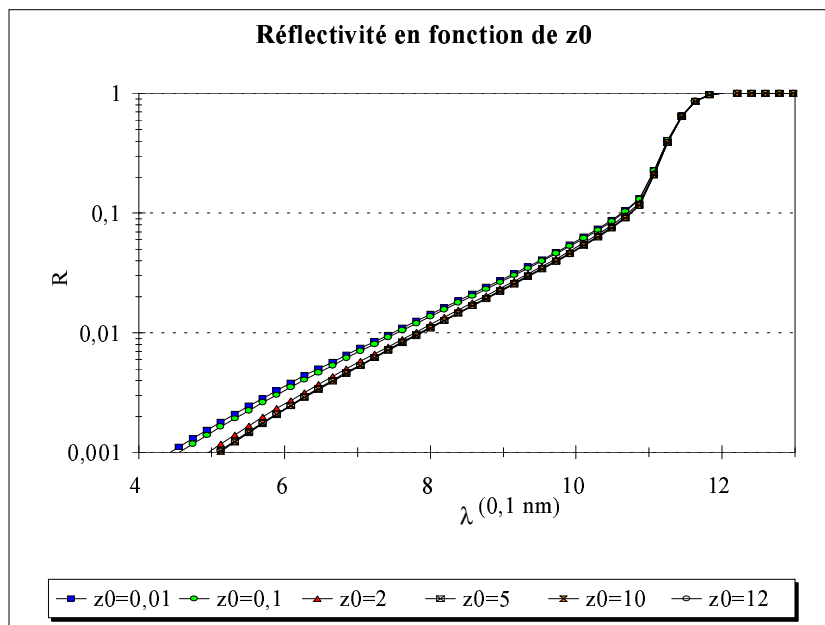


FIG. 4.12 - Influence du paramètre de “coupure” z_0 sur la réflectivité.

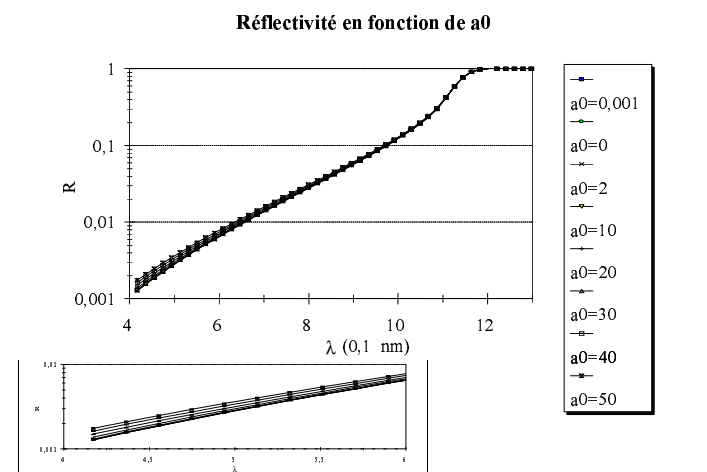


FIG. 4.13 - Influence du paramètre de “coupure” a_0 sur la réflectivité.

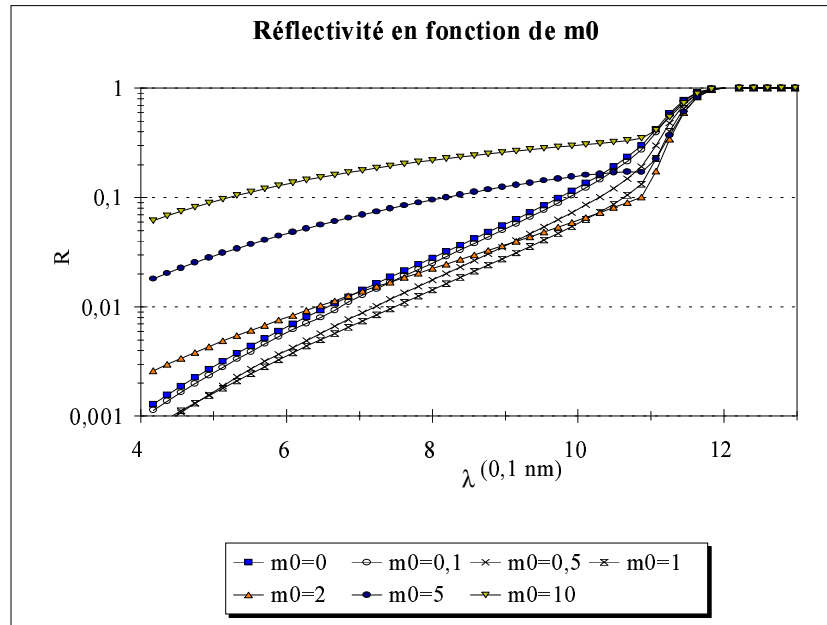


FIG. 4.14 - Influence du paramètre d'amplitude m_0 sur la réflectivité.

homogène de concentration $\phi(\infty)$ sans aucun profil de concentration. Pour des valeurs voisines de 1 à 2, le décrochement de la courbe de réflectivité est maximal. Il est de l'ordre de celui calculé précédemment car le calcul a été effectué pour $m_0=1$. Autour de ces valeurs, si la courbe de réflectivité varie peu autour du bord du plateau de réflexion totale (le profil atteint des valeurs très faibles et le facteur d'amplitude ne joue pas sur des ordres de grandeurs), la courbe varie de façon importante aux petites longueurs d'onde. En effet, près de la surface, les valeurs de concentration sont importantes et le facteur multiplicatif a d'autant plus d'influence. Pour des valeurs encore plus grandes de m_0 (de l'ordre de 10), la courbe de réflectivité remonte encore dans son ensemble.

Le paramètre c définit la taille du domaine intermédiaire entre le domaine de loi d'échelle et celui de la loi exponentielle. Il intervient sur la réflectivité essentiellement au voisinage de la réflexion totale (figure 4.15). Son influence sur l'allure du décrochement de la réflectivité, à la température réduite de 10^{-3} , est due au fait que les neutrons sont sensibles à la zone intermédiaire du profil d'adsorption.

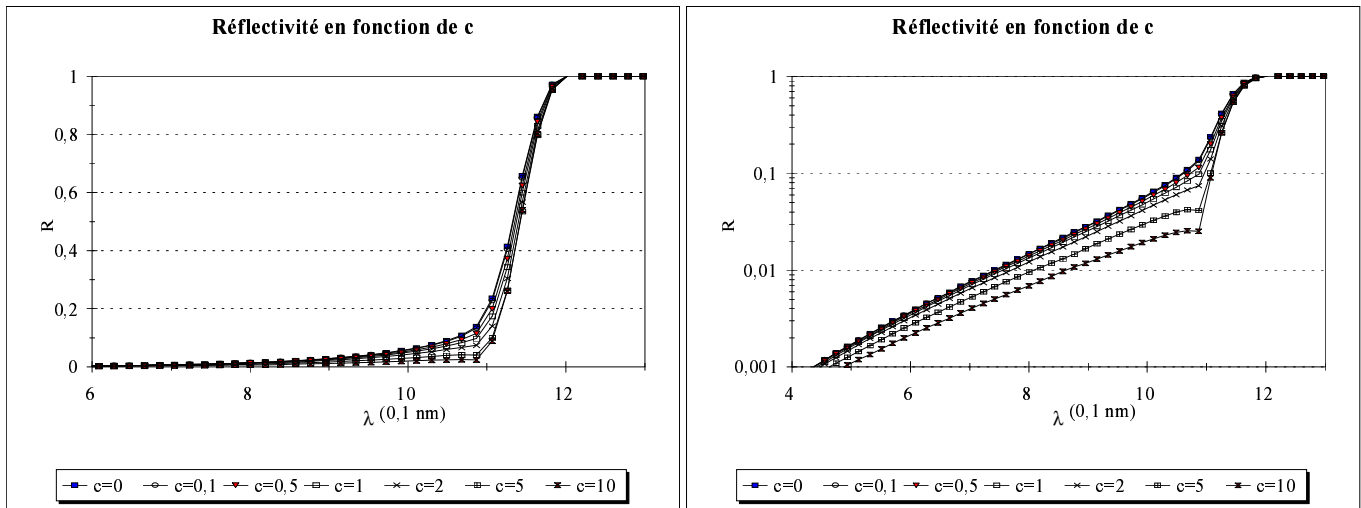


FIG. 4.15 - Influence du paramètre d'amplitude c sur la réflectivité :

Enfin, le paramètre dominant dans l'allure de la courbe de réflectivité au voisinage de la réflexion totale est l'exposant de la loi d'échelle qui contrôle le taux de décroissance du profil de concentration. Les deux valeurs examinées sur la figure 4.16 sont 1 (exposant de l'approximation champ moyen) et 0,52 (exposant critique). Le décrochement est nettement moins important pour l'exposant 1, ce qui est en accord avec les calculs de la hauteur de la discontinuité. Le domaine décrit par la loi d'échelle part du voisinage de la surface, il est donc normal que la réflectivité aux petites longueurs d'onde soit également affectée par les variations de l'exposant.

4.9.2 Réflectivité en fonction des profils

La figure 4.17 montre la réflectivité tracée pour les différents modèles : “loi de puissance-exponentielle”, “Padé-exponentielle”, “sinus hyperbolique”, et enfin le modèle purement exponentiel. Toutes les courbes ont été tracées avec les mêmes valeurs de paramètres. Au voisinage de la surface tous les profils, sauf le profil exponentiel, se comportent en

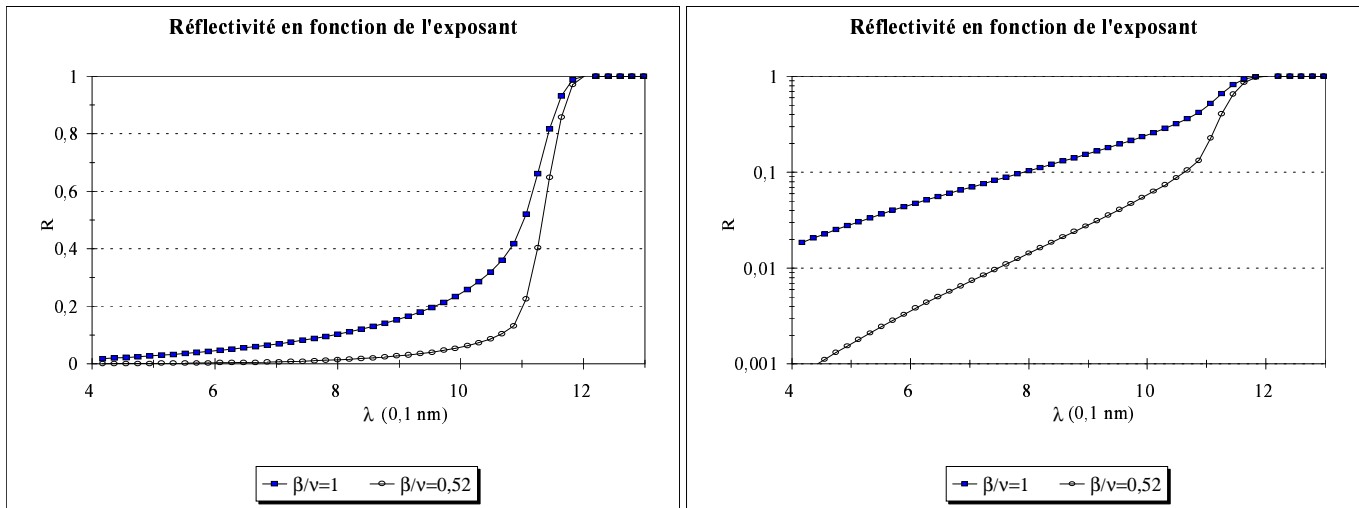


FIG. 4.16 - Influence du paramètre de l'exposant sur la réflectivité: la figure de gauche présente une échelle linéaire, celle de droite a été tracée en échelle semi-logarithmique.

$$m_0 t^\beta \left(\frac{z}{\xi} \right)^{-\beta/\nu}.$$

Des différences notables apparaissent entre les différentes courbes.

- Le profil "Padé-exponentiel" ne parvient à atteindre une pseudo-discontinuité du même ordre de grandeur que le profil "loi de puissance-exponentielle". Au voisinage de la surface, la réflectivité est supérieure à celle du profil "loi de puissance-exponentielle", mais parallèle.
- Le profil "sinus hyperbolique" au contraire plonge plus profondément au voisinage de la réflexion totale, avant de rejoindre la courbe de réflectivité du profil "loi de puissance-exponentielle" aux faibles longueurs d'onde, marquant une similitude dans la description de la surface.
- Le profil en "exponentielle", quand à lui, parvient soit à produire la même hauteur de décrochement, mais la pente après le "saut" est différente, soit à rejoindre la courbe de réflectivité du profil "loi de puissance-exponentielle" aux courtes longueurs

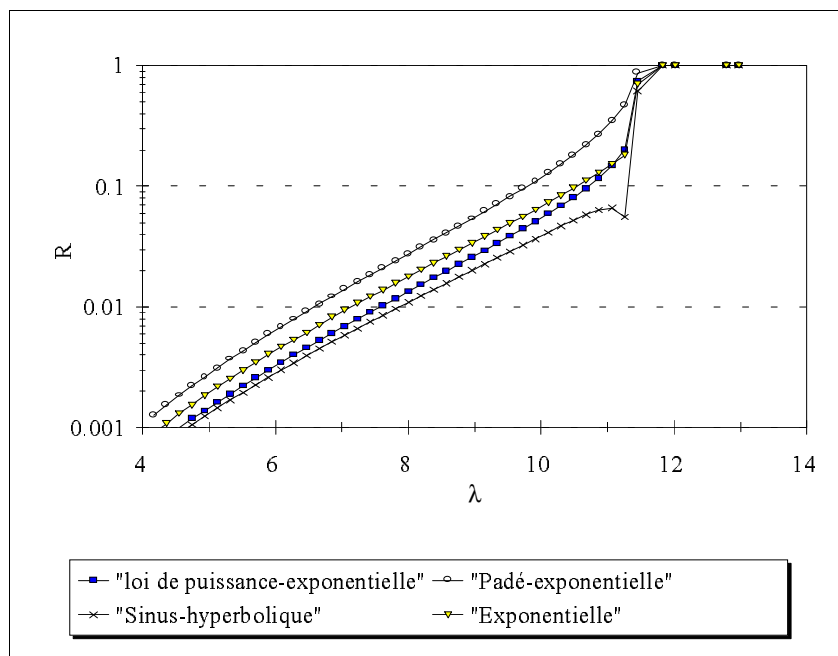


FIG. 4.17 - Différents modèles de profil de concentration

d'onde. Mais les deux situations ne peuvent se produire simultanément. Le décrochement produit par ce profil en "exponentielle" n'est pas de même nature que la pseudo-discontinuité. Il s'agit dans les deux cas de résonances de réflectivité, mais pour l'exponentielle il s'agit d'une oscillation atteignant la valeur $R = 0$ (chapitre 1). Avec les paramètres du mélange méthanol/cyclohexane D, une des résonances de réflectivité dues à un profil exponentiel, apparaît pour une valeur de la longueur de corrélation ξ proche de celle obtenue pour 10^{-3} . Cette résonance disparaît lorsque l'on change la valeur de la température réduite, en se rapprochant de la température critique.

Ces différences entre les courbes de réflectivité ne peuvent être entièrement compensées par une variation de l'amplitude m_0 et du paramètre c .

4.10 Conclusion

Dans ce chapitre ont été présentés différents modèles existants pour décrire l'adsorption critique. Ces modèles peuvent être classés en deux catégories :

- celle regroupant les profils dont le comportement au voisinage de la surface est $z^{-\beta/\nu}$. Elle contient les profils “loi de puissance-exponentielle”, “Padé-exponentielle”, “sinus hyperbolique”.
- celle dans laquelle les profils varient au voisinage de la surface en z^{-1} . Le profil issu de l'approximation champ moyen entre dans cette catégorie.

Le comportement aux grandes distances de la surface pour tous ces profils est le même ($e^{-z/\xi}$). Toutefois le rapport des amplitudes $\frac{P_0}{P_\infty}$ diffère suivant les modèles.

Dans un deuxième temps, les réflectivités obtenues avec chacun des modèles, ont été comparées entre elles. Ceci a permis de mettre en évidence des différences notables entre les types de profils. L'importance de l'exposant apparaît clairement entre les deux catégories de profils. De plus, les différences dans la réflectivité entre les profils de la première catégorie devraient permettre de les tester expérimentalement.

Chapitre 5

Adsorption critique : mesures de réflectivité

La réflectivité est une technique capable, dans certaines conditions, de donner une signature de l'existence de la loi de puissance. La réflectivité de rayons X est en principe également en mesure de fournir cette signature. De plus, les sources de rayons X sont beaucoup plus intenses et moins coûteuses. Mais les rayons X sont plus absorbés par la matière que les neutrons. Ils ne peuvent donc pas sonder la matière aussi profondément. La réflectivité de neutrons sur la surface de la solution est la technique de mesure que nous avons utilisée ici pour mettre en évidence l'existence de la loi de puissance dans le profil d'adsorption critique, à travers l'apparition de la discontinuité.

Le mélange binaire est un mélange de méthanol et de cyclohexane deutéré à la concentration critique. Le profil d'adsorption critique créé dans la solution par la surface est étudié en fonction de la température. Ces mesures nécessitent une bonne régulation de température.

Pour tester les différents modèles présentés au chapitre précédent pour décrire le profil d'adsorption critique, les résultats expérimentaux seront comparés à chacun des modèles.

5.1 Mesure de la réflectivité

5.1.1 Différentes méthodes

Un faisceau de neutrons éclaire la surface d'un échantillon. La réflectivité est obtenue par le rapport de l'intensité du faisceau réfléchi et de l'intensité du faisceau direct. Ces intensités sont mesurées pour chaque vecteur de diffusion $q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$. La mesure en fonction du vecteur de diffusion peut être mise en œuvre de deux façons différentes :

- soit le faisceau est monochromatique, c'est-à-dire de longueur d'onde fixée et on fait varier l'angle d'incidence.

– - soit l’angle d’incidence est fixé, et l’échantillon est éclairé par un faisceau polychromatique.

Pour séparer les neutrons en fonction de leur longueur d’onde dans le faisceau, la technique utilisée est une technique de temps de vol.

Nous avons utilisé ici cette dernière méthode.

5.1.2 Technique de temps de vol

La technique de temps de vol ^[51] ^[52] permet de séparer les neutrons d’un faisceau polychromatique en fonction de leur vitesse. Elle repose sur la relation de de Broglie liant la longueur d’onde des neutrons à leur vitesse :

$$\lambda = \frac{h}{mL}t \quad (5.1)$$

h désigne la constante de Planck, m la masse du neutron et L la distance parcourue par le neutron pendant le temps t .

Un système de “hacheur” permet d’envoyer les neutrons par paquets. Chaque bouffée est formée à un instant donné et la mesure du temps nécessaire aux neutrons pour effectuer le trajet du “hacheur” au détecteur permet de déterminer leur longueur d’onde grâce à la relation de de Broglie.

Les bouffées de neutrons sont suffisamment espacées pour que les neutrons lents d’une bouffée atteignent le détecteur avant les neutrons rapides de la bouffée suivante.

Cette méthode permet donc d’obtenir la distribution en longueur d’onde des faisceaux incident et réfléchi.

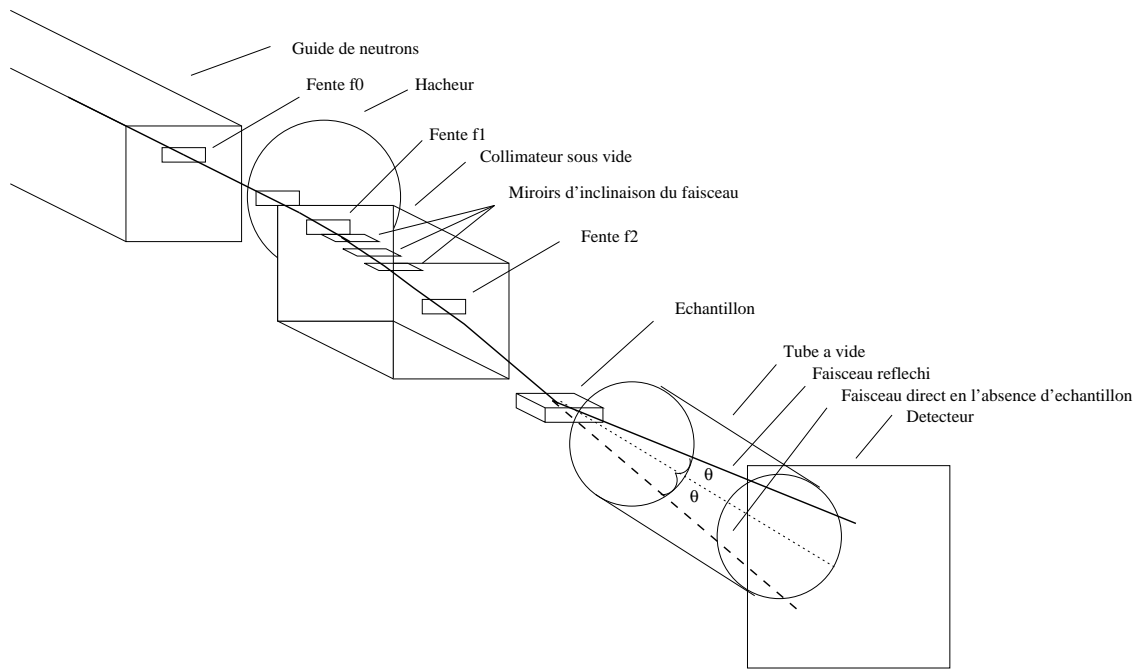


FIG. 5.1 - Schéma du réflectomètre DÉsir.

5.1.3 Réflectomètre DÉsir

Les mesures de réflectivité ont été effectuées sur le réflectomètre DÉsir au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) (figure 5.1). Les neutrons sont produits par le réacteur nucléaire Orphée et thermalisés par une source froide d'hydrogène liquide à une température de l'ordre de 20 K. Ils sont ensuite acheminés vers le réflectomètre par un guide de neutrons. A la sortie du guide, on dispose d'un faisceau polychromatique de neutrons dont la distribution en longueur d'onde s'étale entre 0,15 nm et 2,5 nm.

Un "hacheur" permet de produire les bouffées de neutrons qui parviennent sur l'échantillon. Il s'agit d'un disque opaque aux neutrons en rotation à la fréquence $\frac{1}{T}$, à la périphérie duquel se trouve une fente qui laisse passer une bouffée de neutrons à chaque passage devant l'extrémité du guide.

Au niveau du collimateur, trois miroirs permettent d'infléchir la trajectoire des neutrons.

Le faisceau est réfléchi successivement sur chacun des miroirs. Il est ainsi dévié progressivement. La présence de trois miroirs permet de dévier les neutrons les plus énergétiques, ce qu'une déviation brutale par réflexion sur un seul miroir n'aurait pas permis.

Deux fentes aux extrémités du collimateur permettent de contrôler la divergence du faisceau. Le faisceau est ensuite réfléchi par l'échantillon. Après avoir traversé un tube à vide, destiné à éviter une trop grande diffusion des neutrons dans l'air, les neutrons atteignent le détecteur à ${}^3\text{He}$. Ce détecteur est un multicompteur à deux dimensions X-Y composé de 128×128 cellules. Il permet de visualiser la forme et l'emplacement du faisceau réfléchi. La zone sur laquelle le faisceau réfléchi arrive est sélectionnée par l'intermédiaire d'un micro-ordinateur. Seuls les neutrons détectés dans cette zone seront comptabilisés lors de l'acquisition des résultats. En fait, deux acquisitions sont faites simultanément, lors d'une mesure. La première concerne le faisceau réfléchi, la deuxième permet de mesurer le bruit de fond présent pour chaque mesure. Cette dernière est faite dans une zone éloignée du faisceau réfléchi et de même taille que la zone sélectionnée pour la comptabilisation des neutrons réfléchis.

Les fichiers ainsi obtenus sont ensuite traités par informatique de façon à obtenir la réflectivité en fonction de la longueur d'onde λ . Le fichier du bruit de fond est soustrait à celui du faisceau, et les intensités du faisceau réfléchi sont divisées par celle du faisceau direct mesuré séparément.

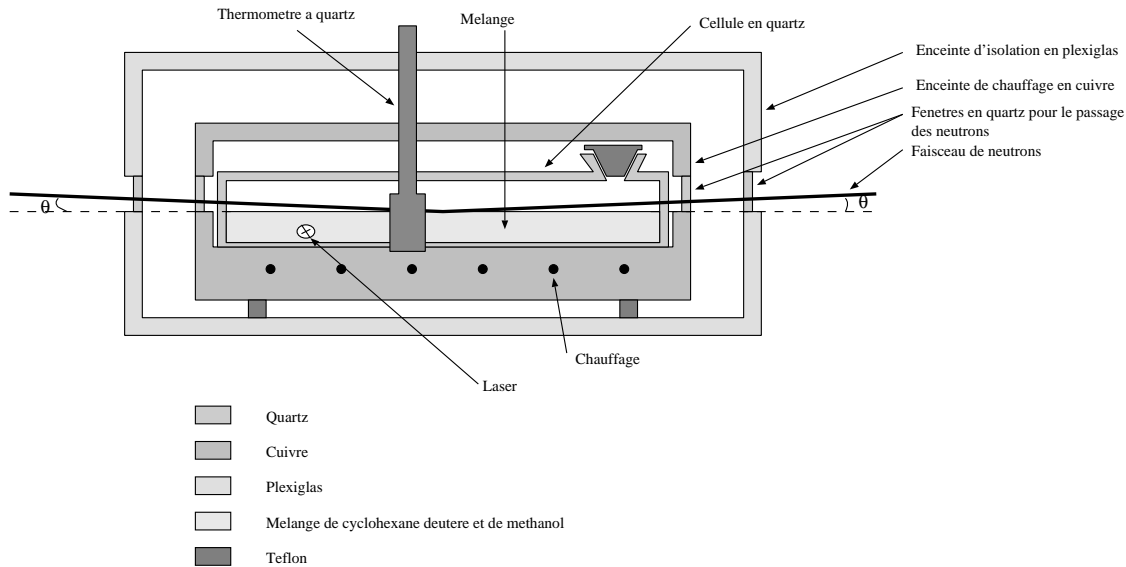


FIG. 5.2 - Schéma du montage de régularisation de température.

5.2 Régulation de température

Pour mesurer le profil d'adsorption, il est nécessaire d'approcher de près le point critique. La régulation de la température est donc particulièrement importante, d'autant que les mesures de réflectivité sont très longues (de l'ordre de 30 à 40 heures). Un montage spécial a donc été mis au point par H. Zhao (figure 5.2).

Le mélange binaire est placé dans une cellule en quartz (le quartz est quasi-transparent pour les neutrons aux longueurs d'onde envisagées) fermée de façon étanche. Les dimensions de la cellule sont $10,5 \times 3 \times 0,6 \text{ cm}^{-3}$ pour la première cellule utilisée, $10,5 \times 3 \times 1,2 \text{ cm}^{-3}$ pour la deuxième. Cette cellule est placée dans une coque en cuivre, dont la partie basse est chauffée par un système de résistances. Cette coque est elle-même entourée d'une enceinte en plexiglas, pour réduire les échanges de chaleur avec l'air ambiant, et les courants d'air.

La coque en cuivre et l'enceinte de plexiglas sont percées chacune de deux fenêtres de quartz sur le passage des neutrons. Une ouverture est prévue pour le passage d'un laser

destiné à évaluer la valeur de la température critique par des mesures de turbidité du mélange binaire.

La température est relevée en deux endroits : au niveau de la coque en cuivre et au contact de la cellule par un thermomètre à quartz. La température critique du mélange méthanol/cyclohexane deutéré est d'environ $42,130^{\circ}\text{C}$ ^[53].

5.3 Problèmes expérimentaux rencontrés

Plusieurs problèmes se sont posés lors des mesures de réflectivité.

Un premier problème est lié aux fenêtres de quartz de la coque. En effet le passage du faisceau de neutron ne peut se faire que si la cellule n'est pas trop remplie. L'espace entre la surface du liquide et le haut de la cellule de quartz doit être suffisant pour le passage du faisceau avec un certain angle d'inclinaison. En revanche, le faisceau réfléchi ne doit être bloqué ni par la partie basse de la coque en cuivre, ni par la partie haute. Pour remédier à ce problème, une plaque de cuivre destinée à remonter légèrement le niveau de la cellule a été placée sous celle-ci (plaque de 6 *mm* pour la première cellule, 2 *mm* pour la seconde).

Le deuxième problème est dû à un gradient de température entre le haut et le bas de la cellule qui produit un phénomène de condensation sur le plafond de la cellule. La longueur des mesures laissent penser que la température finit par atteindre un état d'équilibre. Deux solutions sont envisagées : remplir l'espace vide autour du bouchon entre le haut de la cellule et le couvercle de cuivre par une mousse conductrice ; chauffer la coque en cuivre non pas par le bas mais par le haut de façon à inverser le gradient de température dans la coque de cuivre.

Le troisième problème vient de l'ensemble du montage. La présence d'une enceinte, d'une coque en cuivre, de la cellule de quartz fait que le faisceau de neutrons doit traverser au total six fenêtres de quartz d'épaisseur non négligeable. Même si le quartz est transparent aux neutrons, il ne l'est pas absolument. Cet ensemble de fenêtres crée donc une forte absorption des faisceaux incident et réfléchi. L'absorption du faisceau varie avec le carré de l'épaisseur que les neutrons doivent traverser. De plus le faisceau, de part la hauteur du liquide nécessaire, doit traverser les ménisques du liquide sur les parois de la cellule. La composition de ces ménisques étant riche en méthanol et l'hydrogène absorbant les neutrons, ce phénomène crée lui aussi une certaine absorption des faisceaux. Tout ceci a rendu la durée des mesures d'autant plus longue, pour avoir une bonne statistique du nombre de coups pour chaque longueur d'onde. Une deuxième cellule aux parois moins épaisses a été réalisée (1,5 mm d'épaisseur au lieu de 2,5 mm), mais sans réduire considérablement le temps de mesure. Les temps de comptage restent de l'ordre de 36 heures.

5.4 Ajustement des courbes expérimentales

Les courbes théoriques qui servent à la superposition avec les résultats expérimentaux sont calculées comme indiqué au chapitre précédent. Les courbes expérimentales brutes n'ont pas un plateau de réflexion totale de valeur 1 à cause des phénomènes d'absorption. D'autres raisons peuvent expliquer cette valeur du plateau de réflexion totale inférieure à 1 :

- pour un angle d'incidence faible, ou un échantillon petit, seule une partie du faisceau éclaire l'échantillon ;

- si l'état de surface est mauvais, seule une partie des neutrons sera réfléchi de manière spéculaire ;
- avec notre montage, une partie du faisceau peut se trouver bloquée par la coque en cuivre.

Pour pouvoir comparer les courbes expérimentales avec les courbes théoriques, on multiplie toutes les valeurs expérimentales par un facteur de normalisation déterminé empiriquement pour chaque courbe.

Outre ce calcul, il faut prendre en compte la résolution angulaire (le fait que le faisceau ne soit pas ponctuel mais possède une certaine divergence) et une rugosité de surface due au fait que la surface n'est pas entièrement plane (impuretés par exemple). De plus, la solution est en équilibre avec une vapeur, des phénomènes de capillarité peuvent se produire, augmentant la rugosité de la surface.

5.4.1 Résolution angulaire

La résolution de l'appareillage est surtout due à la divergence angulaire $\delta\theta_0$ du faisceau. Cette divergence induit une imprécision sur la valeur de l'angle d'incidence. Les valeurs de $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}$ sont en général comprises entre 2% et 10%. L'erreur sur la longueur d'onde est beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,2%.

Le faisceau incident arrive sur la surface de l'échantillon avec une certaine distribution angulaire $f(\theta - \theta_0, \delta\theta_0)$. Cette distribution est centrée sur θ_0 et s'étale sur une distance de $\frac{\delta\theta_0}{2}$ de part et d'autre de θ_0 . La valeur de l'erreur $\delta\theta_0$ dépend de l'angle d'incidence et du réglage du réflectomètre. La fonction $f(\theta - \theta_0, \delta\theta_0)$ peut être choisie de différentes manières : fonction gaussienne, en créneau ou triangulaire par exemple. La distribution

ici choisie est une fonction triangulaire centrée sur θ_0 , de largeur $\delta\theta_0$, de hauteur $\frac{2}{\delta\theta_0}$ (son intégrale vaut ainsi 1)^[45].

Tous les neutrons qui frappent la surface de l'échantillon n'ont donc pas le même angle d'incidence. La réflectivité dépend de l'angle d'incidence à travers le vecteur de diffusion $q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$. Pour tenir compte de la résolution angulaire, la réflectivité est moyennée par rapport à θ avec comme poids la distribution $f(\theta - \theta_0, \delta\theta_0)$:

$$R\left(\frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}\right) = \int_{\theta_0 - \frac{\delta\theta_0}{2}}^{\theta_0 + \frac{\delta\theta_0}{2}} R_0\left(\frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}\right) f(\theta - \theta_0, \delta\theta_0) d\theta \quad (5.2)$$

R_0 désigne la réflectivité calculée sans tenir compte de la résolution angulaire, R la réflectivité obtenue avec une certaine résolution angulaire.

Afin de connaître l'angle d'incidence avec précision, nous avons fait une mesure de réflectivité sur un échantillon d'eau lourde D_2O . Une telle mesure s'ajuste avec une courbe de Fresnel car il n'y a pas de profil interfacial. Les paramètres à ajuster sont l'angle θ_0 et la résolution angulaire $\delta\theta_0$. Nous allons utiliser cet échantillon pour montrer l'effet de la résolution angulaire.

Une courbe de réflectivité calculée sans tenir compte de la résolution angulaire a été comparée, sur la figure 5.3, à la courbe expérimentale mesurée sur un échantillon de D_2O . La courbe expérimentale de la réflexion des neutrons sur l'eau lourde a été ajustée avec une courbe de Fresnel moyennée pour tenir compte de la résolution angulaire. La résolution ainsi obtenue vaut $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0} = 10\%$. Cette figure montre que le principal effet de la résolution angulaire est d'arrondir les angles, en particulier le bord du plateau de réflexion totale.

Cet effet va également émousser la discontinuité. La figure 5.4 présente une courbe de

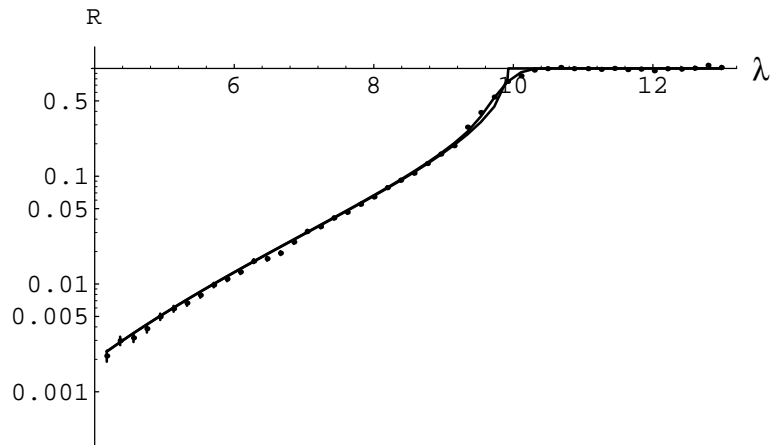


FIG. 5.3 - Influence de la résolution angulaire : la courbe expérimentale a été ajustée avec les valeurs suivantes : $N_b = 6,37 \cdot 10^{-6}$, $\theta_0 = 0,81^\circ$, $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0} = 10\%$.

réflectivité d'un profil en loi de puissance $z^{-0,52}$ sans et avec résolution angulaire.

La discontinuité se transforme en pseudo-discontinuité, mais le décrochement reste important, du même ordre de grandeur que la discontinuité.

5.4.2 Rugosité de surface

Jusqu'à présent les réflectivités ont été calculées en supposant la surface parfaitement plane. Or la surface peut présenter des aspérités dues à plusieurs raisons :

- - des impuretés peuvent se placer à la surface du liquide
- - le liquide est en équilibre avec une vapeur saturante, l'interface n'est donc pas nette. De plus le faisceau de neutrons ne passe pas brutalement de l'air au liquide.

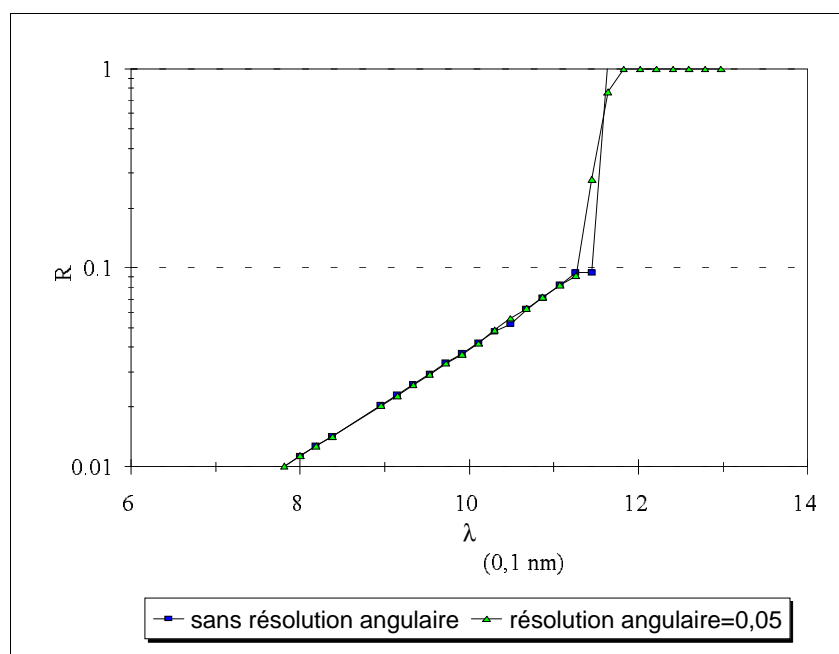


FIG. 5.4 - Influence de la résolution angulaire sur la discontinuité: la courbe a été calculée pour une loi de puissance d'exposant 0,52, sans résolution angulaire puis avec une résolution angulaire de 5%.

On suppose que la distribution des aspérités de la surface est aléatoire. Le profil de concentration peut alors être décrit par une fonction erreur (fonction erf). Le saut brutal d'une concentration en espèce adsorbée nulle hors du liquide, à la concentration à la surface est remplacé par :

$$\phi(z) = \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sigma}\right) \int_0^{z/\sigma} e^{-t^2} dt \quad (5.3)$$

où σ désigne la rugosité de surface.

Cette forme de profil de concentration correspond à une densité de probabilité gaussienne de la hauteur des aspérités.

La rugosité de surface ne joue sur la réflectivité qu'au niveau des faibles longueurs d'onde. Dans ce domaine, l'approximation de Born est valable. Tenir compte de la rugosité revient alors à multiplier la réflectivité par un facteur $e^{-\sigma^2 q^2}$.

Pour tenir compte de la rugosité, il faut donc multiplier la réflectivité par un facteur $\exp\{-q^2\sigma^2\}$. L'effet de cette rugosité est de diminuer la réflectivité dans le domaine des faibles longueurs d'onde caractéristiques de la surface de l'échantillon.

5.4.3 Erreur sur les paramètres d'ajustement

Pour juger si un ajustement est bon, nous avons choisi le critère de minimisation du χ^2 . On définit le paramètre χ^2 par :

$$\chi^2 = \frac{1}{N - \text{nb de paramètres}} \sum_{i=1}^N \frac{(R_{\text{exp}}(\lambda_i) - R_{\text{calculé}}(\lambda_i))^2}{\delta R_{\text{exp}}(\lambda_i)} \quad (5.4)$$

N désigne le nombre de points expérimentaux, $R_{\text{exp}}(\lambda_i)$ la réflectivité mesurée pour la longueur λ_i , $\delta R_{\text{exp}}(\lambda_i)$ l'erreur statistique de la mesure $R_{\text{exp}}(\lambda_i)$ et $R_{\text{calculé}}(\lambda_i)$ la réflectivité calculée pour la longueur d'onde λ_i .

La valeur de χ^2 permet de quantifier l'écart entre la courbe expérimentale et la courbe calculée. Elle dépend des paramètres à ajuster. L'ensemble de paramètres pour lequel elle est minimale correspond à l'ajustement de la courbe théorique sur la courbe expérimentale.

L'erreur faite sur la détermination de ces paramètres dépend de la façon dont χ^2 atteint son minimum. Si la courbe χ^2 en fonction d'un paramètre (pour tous les autres fixés) a un minimum très large, la précision ne sera pas très bonne. Par contre si le minimum est étroit, l'erreur sera faible. Pour mesurer cette erreur, on estime que les valeurs de χ^2 sont différenciées à $5 \cdot 10^{-3}$ près. En développant χ^2 autour de son minimum, obtenu pour la valeur x_0 du paramètre x , on obtient :

$$\chi^2(x) = \chi^2(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 \left. \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial x^2} \right|_{x_0} + \mathcal{O}((x - x_0)^3) \quad (5.5)$$

L'erreur faite sur la détermination de la valeur x_0 du paramètre x est donc :

$$\delta x = \sqrt{\frac{2 \times 5 \cdot 10^{-3}}{\left. \frac{\partial^2 \chi^2}{\partial x^2} \right|_{x_0}}} \quad (5.6)$$

et $x = x_0 \pm \delta x$.

5.5 Résultats expérimentaux

5.5.1 Mesures de réflectivité

Les mesures ont été faites à différentes températures, sur un mélange de méthanol et de cyclohexane deutéré. La concentration critique de ce mélange est de 74,1% en masse de cyclohexane deutéré soit 71,8% en volume. Cette concentration correspond à une densité

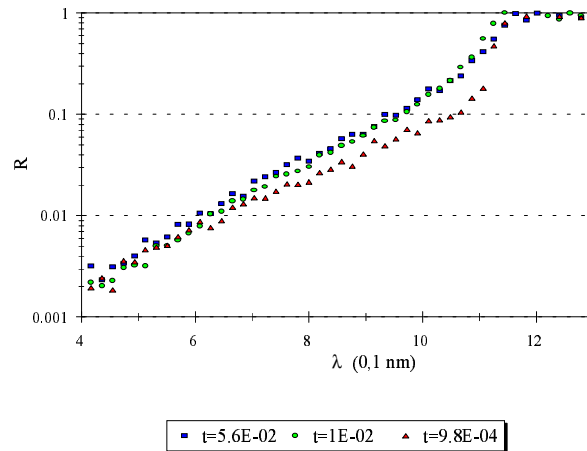


FIG. 5.5 - Courbes de réflectivité mesurées sur un mélange de méthanol et de cyclohexane deutéré à la concentration critique. Les mesures ont été réalisées dans la région monophasique.

de longueur de diffusion $Nb = 4,7 \cdot 10^{-4} \text{ nm}^{-2}$. Les mesures ont été effectuées à un angle $\theta_0 = 0,81^\circ$. Les mesures de turbidité ont permis de déterminer la température critique du mélange binaire : $T_c = 42,188^\circ\text{C} \pm 0,01$.

Les mesures de réflectivité ont été effectuées pour trois températures dans la phase homogène, c'est-à-dire pour des températures au dessus de la température critique. En données réduites, les trois températures sont : $t = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $t = 10^{-2}$, $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$. La figure 5.5 rassemble les trois courbes obtenues. Les deux températures les plus hautes présentent une allure proche de celle d'une courbe de Fresnel, la courbe à la température réduite 10^{-3} montre une pseudo-discontinuité marquant l'approche de la discontinuité.

Qualitativement le rapport entre la réflectivité avant et après le bord du plateau de réflexion totale est de l'ordre de 10. C'est ce qui était attendu (chapitre 4).

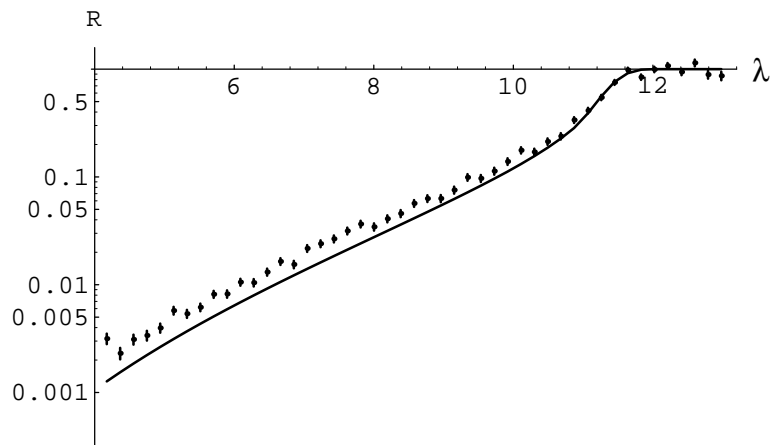


FIG. 5.6 - Comparaison de la courbe expérimentale $t = 5,6.10^{-2}$ avec une courbe de Fresnel.

Si une courbe de Fresnel est comparée à la courbe obtenue pour la température la plus haute, l'ajustement est bon pour les grandes longueurs d'onde, et se détériore pour les petites longueurs d'onde. Ceci montre que loin de la surface, le mélange peut être considéré comme homogène, avec une composition donnée par la valeur de la densité de longueur de diffusion. Le paramètre ayant servi à l'ajustement est $Nb = 4,78.10^{-4} \text{ nm}$, ce qui correspond à une composition du mélange de 69,9% en volume de cyclohexane. La figure 5.6 montre cet ajustement. La détérioration vers les faibles longueurs d'onde indique la présence d'une concentration différente près de la surface.

5.5.2 Ajustements

Modèle "loi de puissance-exponentielle"

Nous avons décrit ce modèle au chapitre précédent. Permet-il de décrire de façon satisfaisante les mesures de réflectivité obtenues?

La fraction en volume de méthanol est décrite par :

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq z \leq a_0, \quad \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = 1 - \phi(\infty) \\ z > a_0, \quad \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = m_0 t^\beta \left(\frac{1+c}{z} \frac{z}{\xi} \right)^{\beta/\nu} e^{-l_0 z/\xi} \end{array} \right. \quad (5.7)$$

Les paramètres à ajuster sont a_0 , m_0 , c , $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}$, Nb . A ces paramètres s'ajoutent la rugosité σ et un paramètre l_0 qui doit rester très proche de 1. Ce paramètre a été utile pour affiner les ajustements dans la région centrale de la courbe. Ces paramètres interviennent sur des zones différentes de la courbes de réflectivité et peuvent parfois être traités séparément. Par exemple, la valeur de la densité de longueur de diffusion cohérente Nb et la résolution angulaire $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}$ ne jouent que sur la position du bord du plateau de réflexion totale et sur son arrondi. Les autres paramètres influent peu sur cette région. Chaque courbe est ajustée indépendamment des autres.

Certains paramètres, comme la température réduite, l'angle d'incidence et la constante ξ_0 sont considérés comme fixés. Leur détermination a été faite sur d'autres mesures. Pour la température, il s'agit de la mesure de turbidité donnant la température critique. L'angle a été déterminé par la mesure de réflectivité sur un échantillon d'eau lourde : $\theta_0 = 0,81^\circ$. Quant à la constante ξ_0 , elle a été prise dans la référence ^[53] : $\xi_0 = 0,36 \pm 0,03 \text{ nm}$. Pour les calculs, $\xi_0 = 0,36 \text{ nm}$.

Les valeurs des exposants critiques β et ν sont fixées à $\beta = 0,328$ et $\nu = 0,632$.

Les figures 5.7, 5.8, 5.9 montrent les ajustements obtenus avec le profil "loi de puissance-exponentielle". Ce modèle permet de bien reproduire les courbes expérimentales.

Les valeurs des paramètres ayant permis ces ajustements sont rassemblées dans le tableau suivant. La valeur de l_0 différente de 1 pour la courbe à $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$, reste dans

les marges d'erreur de t et de ξ_0 . En effet, le paramètre l_0 peut être interprété comme une erreur sur la longueur de corrélation ξ . Cette erreur s'exprime par $\frac{\delta\xi}{\xi} = \frac{\delta\xi_0}{\xi_0} + \frac{\delta t}{t}$. Or $t = 9,8 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$ et $\xi_0 = 0,36 \pm 0,03 \text{ nm}$ ce qui donne $\frac{\delta\xi}{\xi} = 0,1$.

Paramètres	figure 5.7	figure 5.8	figure 5.9
t	$5,6 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$9,8 \cdot 10^{-4}$
$\xi(10^{-1} \text{ nm})$	22, 26	66, 11	287
$Nb(10^{-4} \text{ nm})$	$4,78 \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$4,98 \pm 5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \pm 6 \cdot 10^{-3}$
m_0	$2,2 \pm 0,01$	$2,14 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,01$
$a_0(10^{-1} \text{ nm})$	0,5	$0,75 \pm 0,04$	$0,1 \pm 0,01$
c	$0,7 \pm 0,05$	0	0
$\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}$	0,09	0,07	0,05
σ	7	7	7
l_0	1	$1 \pm 0,02$	$1,2 \pm 0,02$
Facteur de normalisation	6,36	7,84	8,2
χ^2 (minimum)	1,785	1,025	1,334

Le seul paramètre qui devrait varier dans ce modèle est la température. La longueur de corrélation ξ lui est directement liée. Sa variation est donc également obligatoire. Par contre les autres paramètres devraient être constant d'une courbe à l'autre.

Le facteur de normalisation dépend entre autre de l'état et du niveau de la surface. Ceux-ci peuvent varier d'une température à l'autre, ce qui pourrait expliquer des facteurs de normalisation différents pour les trois courbes.

De même, la résolution angulaire $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}$ varie suivant l'état de la surface.

Les variations de la densité de longueur de diffusion Nb pourraient être dues à une évolution de la cellule au cours du temps. En effet, Nb renseigne sur la composition du mélange loin de la surface. L'augmentation de la densité de longueur de diffusion signifie que la solution contient moins de méthanol. Les mesures ont été effectuées dans l'ordre suivant : $t = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$, $t = 10^{-2}$. Les densités du méthanol et du cyclohexane

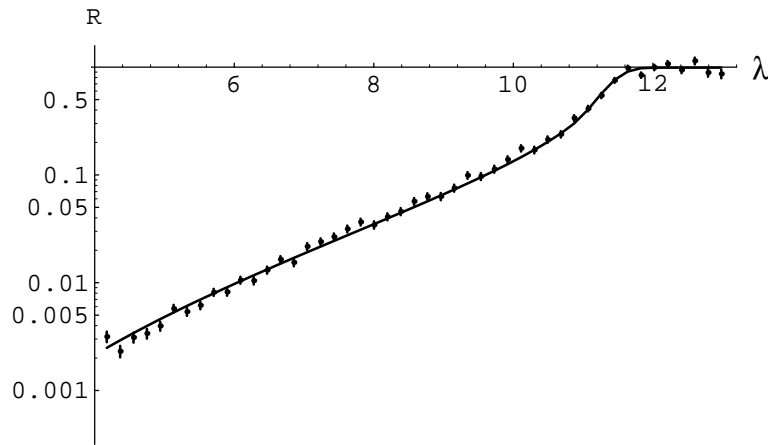


FIG. 5.7 - Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 5,6 \cdot 10^{-2}$.

varient avec la température^[53], mais cela ne peut expliquer un Nb plus élevé pour $t = 10^{-2}$ que pour les deux autres températures, car la variation est monotone.

Les valeurs de m_0 présentent des variations faibles suivant la température, mais qui ne peuvent tout de même pas être considérées comme négligeables. Une variation de l'amplitude m_0 a été également notée par Liu et Fisher^[30]. Le paramètre m_0 intervient essentiellement dans la modélisation de la surface. Une mauvaise connaissance théorique de la surface, l'état de la surface non parfait (impuretés, rugosité, ...), et un effet de bruit de fond intervenant aux faibles longueurs d'onde dans la courbe de réflectivité peuvent expliquer les différences observées entre les valeurs des différentes courbes.

Les profils correspondants aux courbes mesurées ont été tracés sur la figure 5.10. Au fur et à mesure que la température se rapproche du point critique, la zone où la courbe est une droite en représentation semi-logarithmique démarre de plus en plus loin et la droite a une pente de plus en plus faible. Le profil à $t = 5,6 \cdot 10^{-2}$ décroît plus rapidement que

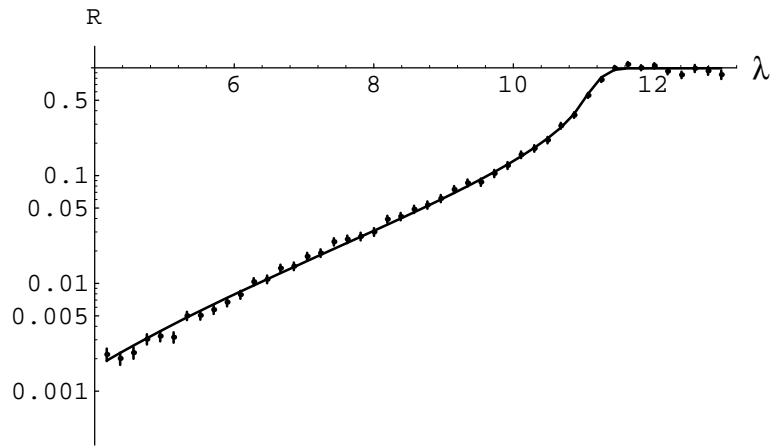


FIG. 5.8 - Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 10^{-2}$.

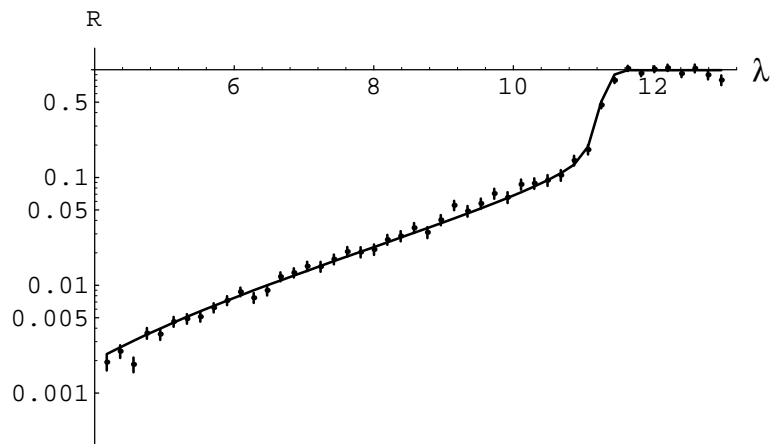


FIG. 5.9 - Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$.

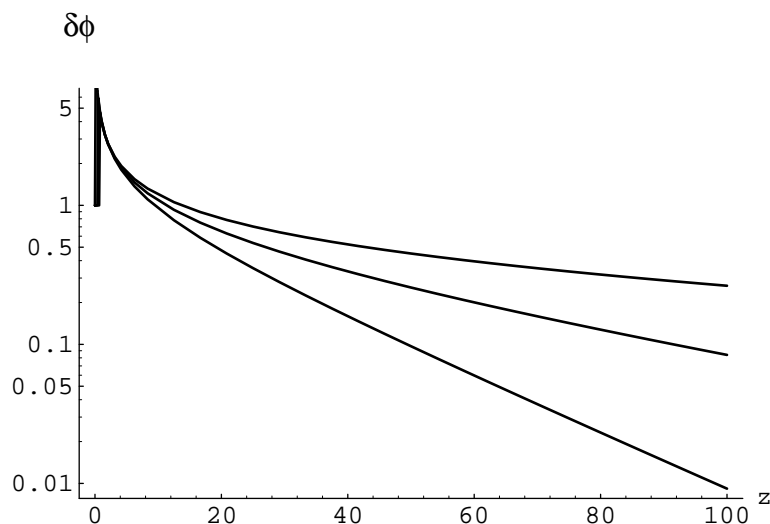


FIG. 5.10 - Profils de concentration correspondants aux courbes mesurées.

celui à $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$.

Remarque : Un profil exponentiel peut aussi provoquer dans la réflectivité, des résonances pour certaines valeurs de ξ , au voisinage de la réflexion totale (chapitre 1). Cette résonance a la même allure que le décrochement dû à la loi de puissance lorsque l'on tient compte de la résolution angulaire. Afin de déterminer si un profil en exponentielle peut expliquer la courbe observée à la température $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$, nous avons essayé d'ajuster cette courbe à l'aide d'un profil purement exponentiel $m_0 e^{-z/\xi}$. Le meilleur ajustement obtenu est présenté sur la figure 5.11. Il ne permet pas de décrire convenablement la courbe observée.

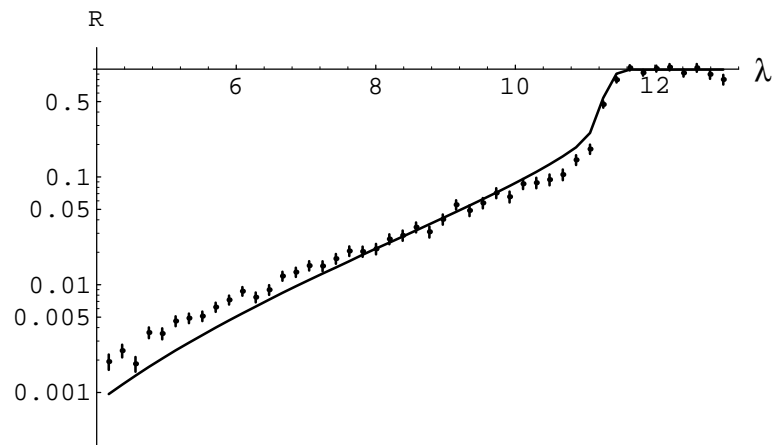


FIG. 5.11 - Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 9,8 \cdot 10^{-4}$ par un profil exponentiel. Le paramètre m_0 vaut 0,7 et la résolution angulaire $\frac{\delta\theta_0}{\theta_0}$ vaut 0,05. $\chi^2 = 6,595$.

Le profil “loi de puissance-exponentielle” défini par

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 \leq z \leq a_0, \quad \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = 1 - \phi(\infty) \\ z > a_0, \quad \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = m_0 t^\beta \left(\frac{1+c}{z} \frac{z}{\xi} \right)^{\beta/\nu} e^{-l_0 z/\xi} \end{array} \right.$$

permet de bien décrire les courbes de réflectivité mesurées sur un mélange méthanol/cyclohexane D à différentes températures.

Par contre, le profil exponentiel pur, s’il permet de décrire les courbes de températures les plus éloignées du point critique, ne suffit pas à simuler la courbe proche du point critique. Ceci laisse supposer l’existence de la loi de puissance. Loin du point critique, le domaine exponentiel domine, près de la température critique la loi de puissance s’étend sur un domaine plus vaste et marque la réflectivité de sa signature : une pseudo-discontinuité.

5.5.3 Profil “sinus hyperbolique”

Le deuxième modèle à tester est le modèle “sinus hyperbolique”^[31]. Nous avons vu au chapitre précédent, que le profil de concentration était différent de celui du modèle “loi de puissance-exponentielle” pour les valeurs de c obtenues par les ajustements précédents.

La fraction en volume de méthanol est modélisée par :

$$\begin{cases} 0 \leq z \leq a_0, & \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = 1 - \phi(\infty) \\ z > a_0, & \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = m_0 t^\beta \left[\frac{\beta}{\nu} \operatorname{sh} \left(\frac{\nu z}{\beta \xi} \right) \right]^{-\beta/\nu} \end{cases} \quad (5.8)$$

Dans la mesure où la température est loin de la température critique, c’est-à-dire que le profil de concentration décroît assez vite de manière exponentielle, ce modèle produit un bon ajustement des courbes expérimentales. Par contre, lorsque le profil en loi de puissance devient visible par les neutrons ($t = 9,8.10^{-4}$), ce modèle ne permet plus de décrire les résultats expérimentaux (figure 5.12).

5.5.4 Profil “approximation champ moyen”

La fraction en volume de méthanol est modélisée par :

$$\begin{cases} 0 \leq z \leq a_0, & \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = 1 - \phi(\infty) \\ z > a_0, & \delta\phi(z) = \phi(z) - \phi(\infty) = m_0 \sqrt{t} \left[\operatorname{sh} \left(\frac{z}{\xi} \right) \right]^{-1} \end{cases} \quad (5.9)$$

La figure 5.13 permet de voir que le profil obtenu dans l’approximation champ moyen permet d’ajuster les résultats expérimentaux dans la mesure où la température est loin de la température critique. À la température réduite $9,8.10^{-4}$, ce modèle ne peut plus retracer le décrochement. Les fluctuations de concentration qui sont négligées dans ce modèle ont une importance non négligeable. De plus l’exposant de la loi de puissance,

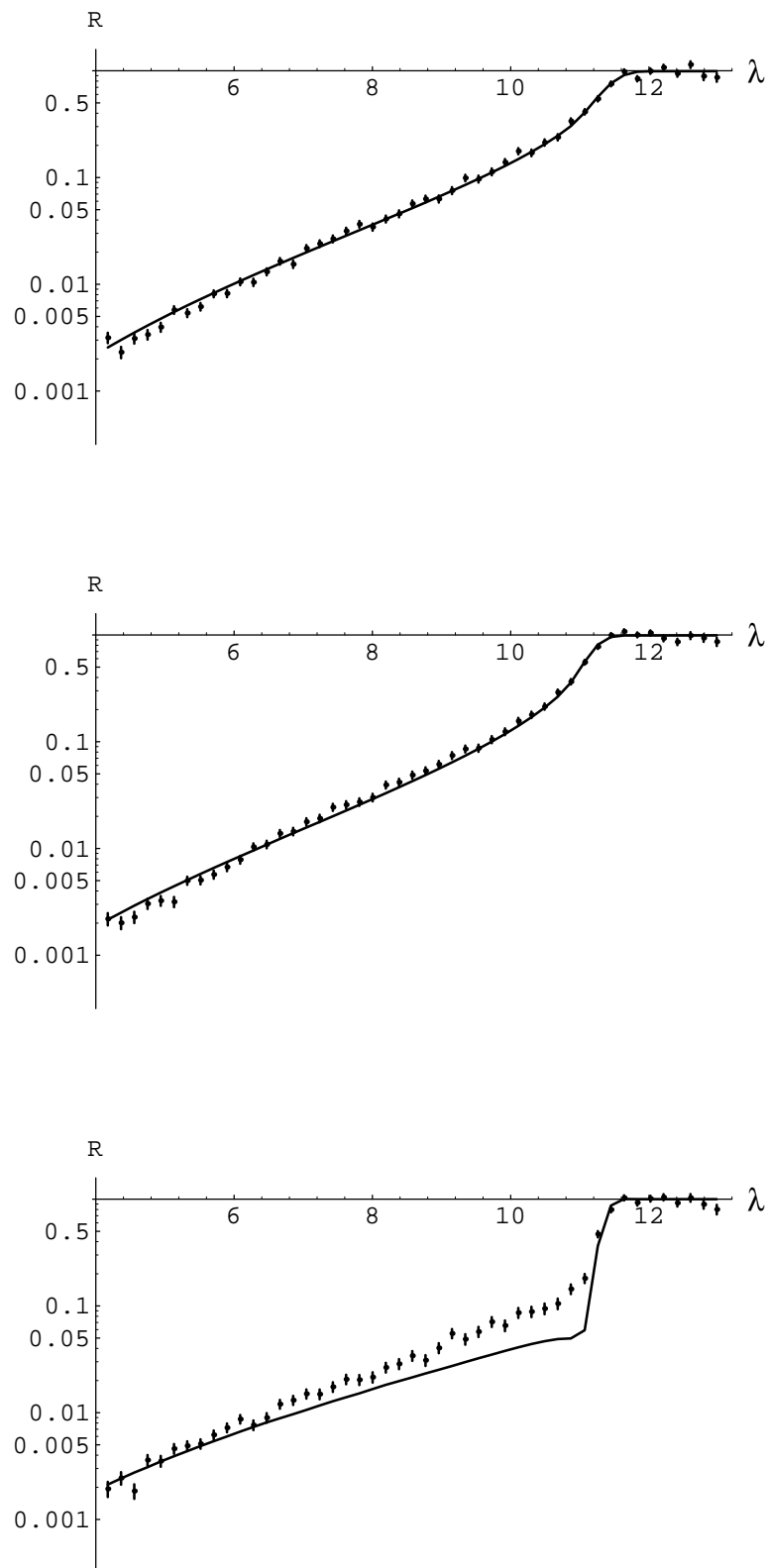


FIG. 5.12 - Ajustements avec le profil "sinus hyperbolique". De haut en bas les températures réduites sont $t = 5,610^{-2}$, $t = 10^{-2}$ et $t = 9,810^{-4}$. Les paramètres m_0 valent respectivement 1,6, 2 et 2. Les valeurs de χ^2 de ces ajustements sont respectivement 1,832, 1,843, 8,775.

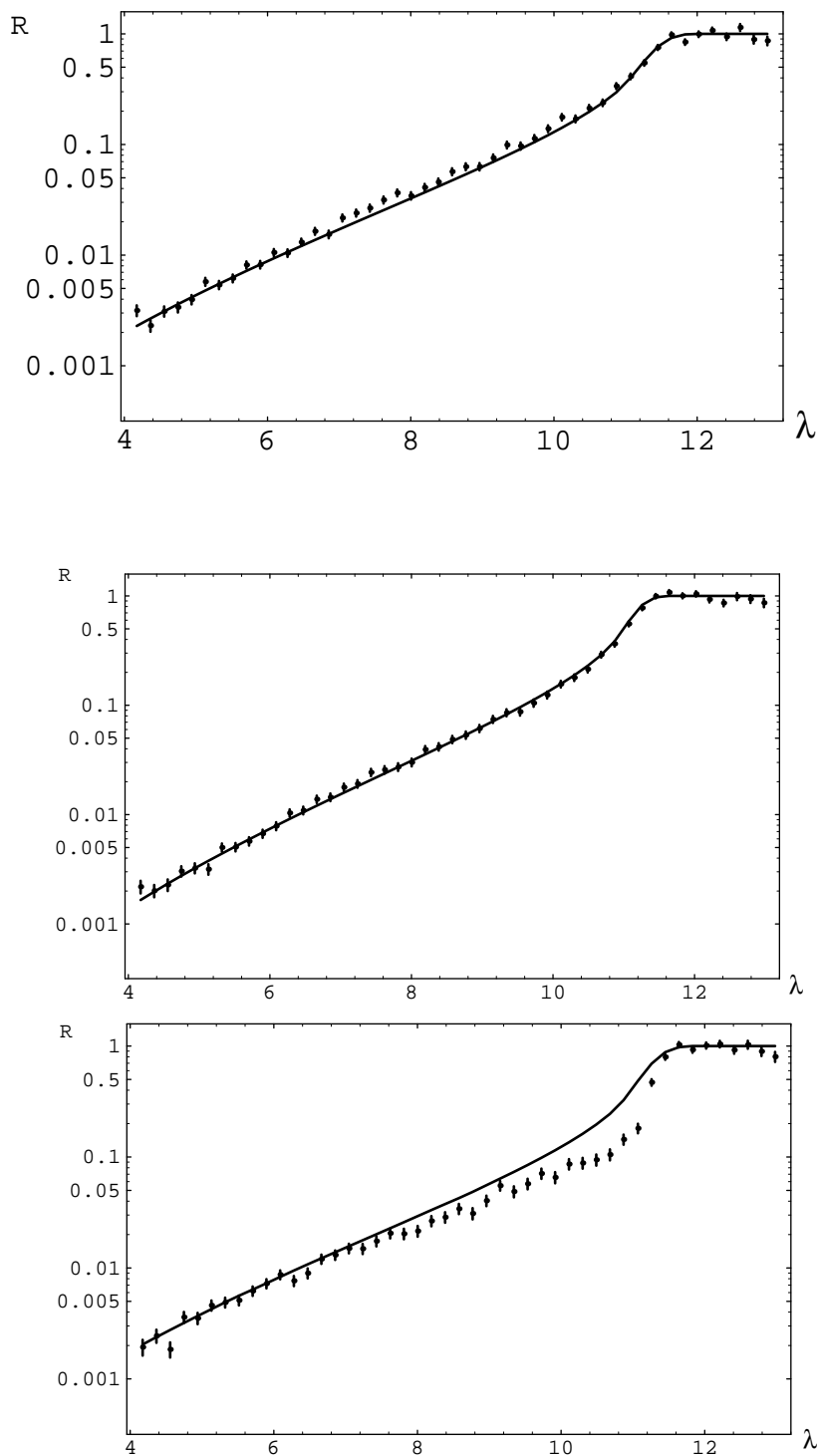


FIG. 5.13 - Ajustements avec le profil "approximation champ moyen". De haut en bas les températures réduites sont $t = 5,610^{-2}$, $t = 10^{-2}$ et $t = 9,810^{-4}$. Les paramètres m_0 valent 1 dans les trois cas. Les valeurs de χ^2 de ces ajustements sont respectivement 2,519, 0,983, 21,256.

qui vaut 1 dans la théorie de champ moyen, n'est pas suffisamment petit pour pouvoir produire la pseudo-discontinuité.

5.6 Conclusion

Ces mesures de réflectivité sur un profil d'adsorption critique, ont permis de mettre en évidence une pseudo-discontinuité pour une température proche de la température critique. Cette pseudo-discontinuité annonce la discontinuité véritable, qui elle n'est pas observable du fait de la résolution expérimentale et parce que la température réduite n'est jamais nulle. Cette résonance de réflectivité est une signature de l'existence d'une loi d'échelle s'étendant sur un vaste domaine dans le profil d'adsorption. De plus la hauteur du saut observé permet une évaluation de l'exposant de la loi de puissance.

De plus, parmi les modèles utilisés pour ajuster les courbes expérimentales, seul le profil "loi de puissance-exponentielle" a permis de décrire correctement les résultats obtenus. Le profil obtenu par l'approximation champ moyen ne permet pas d'ajuster les courbes. Ceci indique que l'exposant de la loi de puissance ne peut être obtenu par une théorie champ moyen et montre l'importance des fluctuations dans la description du système. Le profil "sinus hyperbolique" permet de décrire le système tant que la partie exponentielle du profil est dominante. Lorsque la loi de puissance atteint un domaine plus vaste, ce modèle ne suffit plus à expliquer les résultats expérimentaux.

Les résultats expérimentaux prouvent donc ostensiblement l'existence d'une décroissance en loi de puissance du profil de concentration.

Chapitre 6

Polymères dans deux solvants : étude en volume

Une chaîne de polymère plongée dans un mélange de deux solvants a la propriété de “polariser” son voisinage par le fait qu’elle favorise l’occupation du volume adjacent par le meilleur solvant. Ce phénomène est dû aux forces attractives entre les monomères et les molécules du solvant préférentiellement adsorbé. L’intensité de cet effet peut varier avec la température. Dans certaines conditions, cet effet est tellement important qu’il modifie à son tour la conformation de la chaîne. C’est cet effet et son contrecoup (prédit par de Gennes^[57] et Magda et al^[58]) que nous étudions ici.

- Loin du point critique, dans la phase homogène, la différence de qualité des deux solvants par rapport au polymère, peut induire des déséquilibres dans l’homogénéité de la solution. En effet, l’environnement immédiat du polymère sera plus riche en solvant le meilleur.
- Lorsque l’on s’approche du point de démixtion, les fluctuations de concentration créent des domaines plus riches en l’un des composants. L’un des solvants étant meilleur vis à vis du polymère que l’autre, la chaîne de polymère peut avoir une configuration de chaîne gonflée très loin et très près du point critique, et une configuration de chaîne effondrée sur elle-même dans une région de température où les domaines de fluctuations ont une taille caractéristique ξ de l’ordre de $N^{1/3}$ (N est le degré de polymérisation du polymère).

Ce chapitre présente trois théories existantes de ces deux situations : dans un premier temps, l’approximation de liquide simple^{[54][58]} qui consiste à considérer le mélange des solvants comme un mélange homogène, puis la théorie de Shultz-Flory^{[56][58][55]} prenant en compte l’adsorption préférentielle d’un des solvants près du polymère.

Enfin la théorie de Brochard-de-Gennes^[57] se place au voisinage du point de démixtion des deux solvants.

Les théories, pour la première situation, ne sont valables que dans le cadre d'une approximation de champ moyen. Brochard et de Gennes décrivent le cas du voisinage du point critique, donc un domaine dans lequel l'approximation de champ moyen n'est plus valable, à l'aide d'arguments de loi d'échelle.

Un traitement du problème en termes d'intégrales de chemin permet une description détaillée des deux situations. Nous retrouverons ainsi les résultats précédents dans le cadre de l'approximation champ moyen et au voisinage du point critique. Cette méthode nous permettra de calculer un potentiel d'interaction effectif entre deux monomères. Dans un premier temps, seule une chaîne de polymère sera en solution. Ensuite, nous étudierons l'influence des autres chaînes en envisageant une solution de plusieurs chaînes de polymère. Ce dernier cas est plus proche de la réalité, car il n'existe aucune solution de polymères ne contenant qu'une seule chaîne.

De nombreuses prédictions ont été faites sur le potentiel effectif entre deux monomères pour un fondu de polymères critique ou des copolymères^{[59][60][63]}. Mais elles ont toujours été effectuées dans le cadre d'approximations gaussiennes. Il apparaît alors dans le potentiel d'interaction, une singularité non physique sous forme d'une divergence $(T - T_c)^{-\alpha}$. Dans le cas d'un fondu de polymères, au voisinage du point de démixtion, le potentiel d'interaction devient infiniment attractif, et le polymère s'effondre. Ce résultat est en contradiction avec le fait que pour des domaines de fluctuations de taille supérieure au rayon de la

chaîne, celui-ci se comporte suivant $R \propto \sqrt{N}$. La méthode d'étude d'un polymère dans un mélange de solvant présente une formulation générale applicable également aux fondus de polymères. Les résultats ainsi obtenus ont été confrontés à des résultats expérimentaux de diffusion de lumière de W. Theobald et G. Meier^[68].

6.1 Approximation de liquide simple

Le mélange polymère dans deux solvants est modélisé par un système polymère et un solvant hypothétique de caractéristiques moyennes des caractéristiques des deux solvants.

Les deux solvants ont le même volume molaire v_0 et le polymère a un volume molaire v_P . On appelle m le rapport $\frac{v_P}{v_0}$.

Pour le système polymère + 2 solvants, l'énergie libre partielle du polymère s'écrit^[54] :

$$\Delta \bar{F}_P = RT \left[\ln \phi_P - (m-1)(\phi_A + \phi_B) + m \chi_{AP} \phi_A^2 + m \chi_{BP} \phi_B^2 + m(\chi_{AP} + \chi_{BP} - \chi_{AB})\phi_A\phi_B \right] \quad (6.1)$$

où χ_{AP} est le paramètre d'interaction de Flory entre le solvant A et le polymère, χ_{BP} le paramètre d'interaction de Flory entre le solvant B et le polymère, χ_{AB} le paramètre d'interaction de Flory entre les solvants A et B, ϕ_A et ϕ_B les fractions en volume des solvants A et B. La solution ne contient qu'une chaîne de polymère. La fraction en volume de polymère est donc négligeable.

Pour l'approximation faite ci-dessus définissant un solvant moyen, l'énergie partielle du polymère peut se mettre sous la forme :

$$\Delta \bar{F}_P = RT \left[\ln \phi_P - (m-1)\phi_0 + m\chi\phi_0^2 \right] \quad (6.2)$$

Les équations (6.1) et (6.2) sont identiques si on pose :

$$\phi_0 = \phi_A + \phi_B \quad (6.3)$$

et

$$\chi = \chi_{AP} \frac{\phi_A}{\phi_A + \phi_B} + \chi_{BP} \frac{\phi_B}{\phi_A + \phi_B} - \chi_{AB} \frac{\phi_A \phi_B}{(\phi_A + \phi_B)^2} \quad (6.4)$$

ϕ_0 est la fraction en volume du solvant "global". χ est un paramètre de Flory d'interaction polymère/solvant.

On se place ici dans le cas où le système ne contient qu'une seule chaîne de polymère.

Alors ϕ_P est très faible et on peut considérer que $\phi_A + \phi_B \simeq 1$.

L'équation (6.4) devient alors ^[58] :

$$\chi = \chi_{AP} \phi_A + \chi_{BP} \phi_B - \chi_{AB} \phi_A \phi_B \quad (6.5)$$

L'expression ci-dessus montre que pour deux bons solvants du polymère (χ_{AP} et χ_{BP} inférieurs à $\frac{1}{2}$), on peut obtenir un mauvais solvant ($\chi > \frac{1}{2}$) et que inversement le mélange de deux mauvais solvants peut devenir un bon solvant.

Dans le cas $\chi > \frac{1}{2}$, on peut obtenir un effondrement de la chaîne.

6.2 Théorie de Shultz-Flory

6.2.1 Equations définissant le système

Dans l'approximation de liquide simple, les qualités respectives des solvants n'ont pas été prises en compte. L'adsorption préférentielle du solvant A près du polymère intervient par contre dans la théorie de Shultz-Flory. Une chaîne unique de polymère est placée dans

un mélange de deux solvants A et B de comportements différents vis à vis du polymère. Le comportement du polymère est caractérisé par la valeur du paramètre de Flory χ .

Le système est décrit par un modèle à deux phases traduisant l'adsorption préférentielle d'un des deux solvants sur le polymère :

Phase 1 : phase d'étendue infinie ne contenant que les deux solvants.

Phase 2: phase entourant directement le polymère contenant la chaîne de polymère et les deux solvants. Cette phase est contenue dans un volume R^3 , où R est le rayon du polymère.

Les proportions des solvants dans les phases 1 et 2 sont différentes. La phase 2 est plus riche en solvant A. Pour déterminer les caractéristiques de ces deux phases, on va utiliser une méthode de minimisation de l'énergie libre du système.

6.2.2 Notations et relations entre les variables

ϕ_A : fraction en volume du solvant A dans la phase 1

ϕ_B : fraction en volume du solvant B dans la phase 1

ϕ'_A : fraction en volume du solvant A dans la phase 2

ϕ'_B : fraction en volume du solvant B dans la phase 2

ϕ' : fraction en volume des monomères dans la phase 2

V : volume de la phase 2

α : gonflement défini à partir du volume V_0 d'une chaîne de mêmes caractéristiques mais idéale (sans interaction entre monomères) $V = \alpha^3 V_0$

n_A : nombre de molécules de solvant A dans la phase 2

n_B : nombre de molécules de solvant B dans la phase 2

n : nombre de monomères dans la phase 2 (degré de polymérisation)

\mathcal{V}_A : volume d'une molécule de solvant A

\mathcal{V}_B : volume d'une molécule de solvant B

\mathcal{V} : volume d'un monomère

$$l = \frac{\mathcal{V}_A}{\mathcal{V}_B}$$

On définit deux nouvelles variables :

$$\gamma = \frac{n_A \mathcal{V}_A}{n_A \mathcal{V}_A + n_B \mathcal{V}_B} \quad \text{et } \epsilon \text{ définie par } \phi'_A = (1 - \phi')(\phi_A + \epsilon)$$

Les variables énumérées ci-dessus sont liées entre elles par un certain nombre de relations :

$$\phi_A + \phi_B = 1 \tag{6.6}$$

ϕ_A et ϕ_B sont considérés comme des données du fait du volume infini de la phase 1.

$$\phi'_A + \phi'_B + \phi' = 1 \tag{6.7}$$

$$\phi'_A = (1 - \phi')(\phi_A + \epsilon) \tag{6.8}$$

$$\phi'_B = (1 - \phi')(\phi_B - \epsilon) \tag{6.9}$$

$$\gamma = \phi_A + \epsilon \tag{6.10}$$

$$\phi' = \frac{1}{\alpha^3 \sqrt{n}} \tag{6.11}$$

(6.9) se déduit de (6.7) et (6.8).

Les inconnues sont ϕ'_A , ϕ'_B , ϕ' , V que l'on peut remplacer par le jeu de variables α , ϕ' , ϵ .

6.2.3 Minimisation de l'énergie libre F

Pour que l'énergie libre F soit minimale il faut que la différentielle de F soit nulle :
 $dF = 0$.

L'énergie libre peut se décomposer en deux termes : un terme de mélange et un terme dû à la déformation élastique de la chaîne.

$$dF = \underbrace{dF_m}_{\text{mélange}} + \underbrace{dF_e}_{\text{déformation élastique}} \quad (6.12)$$

En utilisant (6.10) et (6.11) on peut écrire dF en fonction des deux variables α et γ .

On a alors :

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{\gamma} d\alpha + \left(\frac{\partial F}{\partial \gamma} \right)_{\alpha} d\gamma$$

α et γ étant des variables indépendantes, $dF=0$ est équivalent à :

$$\left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{\gamma} = 0 \\ \text{et} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \gamma} \right)_{\alpha} = 0 \end{array} \right. \quad (6.13)$$

Expression de l'énergie libre

On note :

μ_A le potentiel chimique du solvant A dans la phase 2

μ_A^* le potentiel chimique du solvant A dans la phase 1

μ_B le potentiel chimique du solvant B dans la phase 2

μ_B^* le potentiel chimique du solvant B dans la phase 1

La thermodynamique nous donne $\mu_A - \mu_A^0$, $\mu_A^* - \mu_A^0$, $\mu_B - \mu_B^0$, $\mu_B^* - \mu_B^0$ par les relations suivantes :

$$\mu_A - \mu_A^0 = RT [\ln \phi'_A + (1 - \phi'_A) - l\phi'_B + (\chi_{AB}\phi'_B + \chi_{AP}\phi')(\phi'_B + \phi') - l\chi_{BP}\phi'_B\phi'] \quad (6.14)$$

$$\mu_A^* - \mu_A^0 = RT [\ln \phi_A + (1 - \phi_A) - l\phi_B + \chi_{AB}\phi_B^2] \quad (6.15)$$

$$\mu_B - \mu_B^0 = RT [\ln \phi'_B + (1 - \phi'_B) - l\phi'_A + (\chi_{AB}\phi'_A + \chi_{BP}\phi')(\phi'_A + \phi') - l\chi_{AP}\phi'_A\phi'] \quad (6.16)$$

$$\mu_B^* - \mu_B^0 = RT [\ln \phi_B + (1 - \phi_B) - l\phi_A + \chi_{AB}\phi_A^2] \quad (6.17)$$

On a de plus :

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \alpha} \right|_{\gamma} = \underbrace{3kT \left(\alpha - \frac{1}{\alpha} \right)}_{\text{déformation élastique}} + \underbrace{3V_0\alpha^3 \left[\frac{\gamma}{\mathcal{V}_A}(\mu_A - \mu_A^*) + \frac{1-\gamma}{\mathcal{V}_B}(\mu_B - \mu_B^*) \right]}_{\text{terme de mélange}} \quad (6.18)$$

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \gamma} \right|_{\alpha} = \underbrace{V_0\alpha^3 \left[\frac{1}{\mathcal{V}_A}(\mu_A - \mu_A^*) - \frac{1}{\mathcal{V}_B}(\mu_B - \mu_B^*) \right]}_{\text{terme de mélange}} \quad (6.19)$$

Paramètre de Flory pour le mélange

Le problème se ramène à un système de trois équations à trois inconnues : ϕ', α, ϵ (à travers γ).

$$\left\{ \begin{array}{l} \phi' = \frac{1}{\alpha^3 n^{\frac{1}{2}}} \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \alpha} \right)_{\gamma} = 0 \\ \left(\frac{\partial F}{\partial \gamma} \right)_{\alpha} = 0 \end{array} \right. \quad (6.20)$$

La linéarisation ces équations pour $\epsilon \ll 1$ et $\phi' \ll 1$ (la solution ne contient qu'une seule chaîne) à l'aide des relations :

$$\phi'_A = (1 - \phi')(\phi_A + \epsilon) \quad (6.21)$$

$$\phi'_B = (1 - \phi')(\phi_B - \epsilon) \quad (6.22)$$

permet de définir un paramètre d'interaction de Flory χ pour le mélange.

Les termes d'ordres supérieurs à 2 en ϕ' et ϵ sont négligés et par identification avec l'expression de l'énergie libre $\Delta F = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1}{2} \phi^2 (1 - 2\chi)$, le paramètre de Flory pour le polymère dans le mélange de solvants χ s'écrit :

$$\chi = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{l - 2l\phi_A\chi_{AP} - 2l\phi_B\chi_{BP} + D\phi_A\phi_B}{2(l\phi_A + \phi_B - 2\chi_{AB}\phi_A\phi_B)} \right] \quad (6.23)$$

où le coefficient D est défini par :

$$D = 2\chi_{AB}\chi_{AP} + 2l\chi_{AB}\chi_{BP} + 2l\chi_{AB}\chi_{BP} - \chi_{AB}^2 - \chi_{AP}^2 - l^2\chi_{BP}^2$$

En général, on prend $l = 1$.

Magda et al ^[58] remarquent un cas particulier de cette expression lorsque $\phi_A = \phi_B = \frac{1}{2}$.

Soient $\lambda = \frac{\chi_{AP} - \chi_{BP}}{\chi_{AP}}$ une mesure de la préférence du solvant pour le solvant A et

$\eta = \frac{\chi_{AB}}{\chi_{AP}}$. En fonction de ces nouvelles variables, le paramètre χ devient :

$$\chi = \chi_{\text{approximation liquide simple}} + \frac{\lambda^2 \chi_{AP}^2}{4(2 - \eta\chi_{AP})} \quad (6.24)$$

Si l'adsorption préférentielle λ est nulle, χ prend la forme donnée par l'approximation de liquide simple. Le second terme de l'équation (6.24) est positif. Cette relation prédit donc une qualité de solvant toujours inférieure à celle obtenue par l'approximation de liquide simple. Mais près du point de démixtion des deux solvants ($\chi_{AB} = 2$), la relation (6.24) aboutit à une divergence de χ , non physique.

6.3 Théorie de Brochard-de-Gennes

Cette théorie a précédé la remarque de Magda et al et concerne justement la situation au voisinage du point de démixtion des solvants, en restant dans la phase homogène.

Une chaîne de degré de polymérisation N est placée dans un mélange de deux bons solvants A et B au voisinage du point critique du mélange des deux solvants ^[57].

On peut définir une adsorption préférentielle par :

$$\lambda = \frac{\text{Nombre de molécules de A dans la région au voisinage de la chaîne}}{N} \quad (6.25)$$

Il s'agit d'une mesure de la proportion de solvant A par rapport au nombre de monomères. L'adsorption préférentielle est un effet indirect de l'interaction entre monomères. Un monomère 1 crée autour de lui un nuage d'adsorption préférentielle. Ceci attire un second monomère.... La taille de ce nuage est la longueur de corrélation ξ du mélange de A et de B.

Avec une bonne approximation, on peut décrire l'interaction attractive entre monomères par :

$$W(r_{ij}) = -\frac{e^2}{r_{ij}} e^{-r_{ij}/\xi} \quad (6.26)$$

où e est une constante. Dans le cas de très grandes chaînes ($R \gg \xi$) le volume exclu effectif est donné par :

$$\tilde{v} = v - \int dr \frac{W(r)}{kT} = v - 4\pi e^2 \xi^2 \quad (6.27)$$

où v est le volume exclu, défini dans un solvant par $v = v_0(1 - 2\chi)$ (χ paramètre de Flory).

On note c la concentration en monomères dans la région de la chaîne :

$$c \propto \frac{N}{R_G^3} \quad \text{où } R_G \text{ est le rayon de giration de la chaîne} \quad (6.28)$$

On définit :

$$\rho = c_A - c_{A_{crit}} \quad \text{où } c_A \text{ est la concentration en solvant A} \quad (6.29)$$

$$\tau = \frac{T - T_c}{T_c} \quad \text{la température réduite} \quad (6.30)$$

Énergie libre

L'énergie libre par unité de volume s'écrit comme somme de trois termes : terme de fluctuations locales de concentration en solvant A, un terme d'adsorption préférentielle, un terme de volume exclu.

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{F - F_0}{kT} = \underbrace{\frac{1}{2} \rho^2 \alpha(\tau, c)}_{\text{fluctuations locales}} \underbrace{- D \rho c}_{\text{adsorption préférentielle}} + \underbrace{\frac{1}{2} v c^2}_{\text{volume exclu}} \quad (6.31)$$

avec

$$\alpha(\tau) = k\tau^\gamma \quad \gamma = 1, 2, 5 \text{ (en 3 dimensions)} \quad k \text{ est une constance} \quad (6.32)$$

$$D = v_0(\chi_{BP} - \chi_{AP}) \quad (6.33)$$

En présence d'une chaîne de polymère, la température critique du mélange des solvants est modifiée de façon proportionnelle à la concentration en polymère. La température n'est plus définie par $\tau = 0$ mais par $\tau = -\alpha_1 c$. On tient compte de cette modification en remplaçant $\alpha(\tau)$ par $\alpha(\tau, c) = k(\tau + \alpha_1 c)^\gamma$.

On minimise l'énergie libre ΔF en tout point du mélange par rapport à ρ .

Ceci donne :

$$\rho = \frac{Dc}{\alpha} \propto (\chi_{BP} - \chi_{AP}) \quad (6.34)$$

et donc un coefficient d'adsorption préférentielle $\frac{\rho}{c} = \frac{D}{\alpha}$. La différence de concentration ρ est directement proportionnelle à la différence de qualité des solvants $\chi_{BP} - \chi_{AP}$.

En reportant l'expression de ρ , obtenue précédemment, dans l'énergie libre :

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{1}{2}c^2 \left[v - \frac{D^2}{\alpha} \right] \quad (6.35)$$

Quand le degré de polymérisation N tend vers l'infini alors la concentration c tend vers 0 et α devient indépendant de c . On peut intégrer sur le volume de la chaîne $\int c dr = N$.

$$\frac{\Delta F}{kT} = \frac{N}{2}c \left[v - \frac{D^2}{\alpha} \right]$$

L'équation précédente décrit alors un paramètre de volume exclu :

$$\tilde{v} = v - \frac{D^2}{\alpha} \quad (6.36)$$

En comparant avec l'équation (6.27) on obtient une expression de la constante e :

$$e = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \frac{D}{\xi \sqrt{\alpha}} \quad \text{avec} \quad \xi = k_{\xi} \tau^{-\nu} \quad \text{et} \quad \nu = \frac{1}{2} \gamma \quad (6.37)$$

De même que pour le volume exclu de Flory $v = (1 - 2\chi)a_0^3$, il existe une température θ telle que $v = 0$, il existe ici une température τ^* , telle que l'interaction de volume exclu \tilde{v} s'annule :

$$\tau^* = \left(\frac{D^2}{vk} \right)^{1/\gamma} \quad (6.38)$$

τ^* mesure le déplacement de la température critique en présence d'une chaîne de polymère.

On explore maintenant la région comprise entre $\tau = 0$ et τ^* , région dans laquelle le système est métastable.

On utilise les variables réduites suivantes :

$$\theta = \frac{\tau}{\tau^*} \quad (6.39)$$

$$\eta = \frac{\alpha_1 c + \tau}{\tau^*} \quad (6.40)$$

On minimise l'énergie libre de la chaîne par rapport à la concentration c (ou à η). La relation entre θ et η ainsi obtenue est :

$$\theta = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \eta + \frac{\eta^{\gamma+1}}{\gamma}. \quad (6.41)$$

La concentration réduite $\frac{\alpha_1 c}{\tau^*} = \eta - \theta$, concentration en monomère à l'intérieur de la chaîne, est une fonction croissante de θ jusqu'à une valeur $\theta_M = \frac{\gamma}{(\gamma+1)^{1+1/\gamma}}$ puis décroît. La chaîne se contracte donc en dessous de θ_M puis regonfle quand θ augmente, c'est à dire lorsque l'on est très près du point de démixtion (figure 6.1).

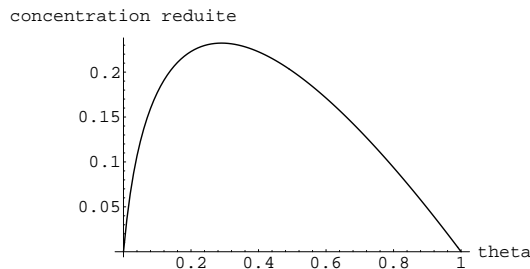


FIG. 6.1 - Evolution de la concentration réduite en fonction de θ .

On considère une valeur fixée de θ dans l'intervalle $0 < \theta < 1$. La concentration $c = \frac{\tau^* \eta}{\alpha_1}$ est alors fixe et indépendante de N . Le rayon de giration $R_G = N^{1/3} c^{-1/3} = N^{1/3} \left(\frac{\alpha_1}{\tau^*} \right)^{1/3}$ croît très lentement avec N . On le compare au rayon d'une chaîne idéale $R_0 = N^{1/2} v_0^{1/3}$.

$$\left(\frac{R_G}{R_0} \right)^3 = N^{-1/2} \frac{\alpha_1}{\tau^* v_0} \simeq N^{-1/2} \left(\frac{D}{v_0} \right)^{-2/\gamma} \quad (6.42)$$

Pour un degré de polymérisation grand ($N > \left(\frac{D}{v_0} \right)^{4/\gamma}$), on obtient $R < R_0$ c'est à dire une chaîne effondrée.

6.4 Calculs de potentiels d'interaction effectifs

L'objectif de cette partie est de calculer un potentiel d'interaction effectif à partir des interactions entre molécules pour une chaîne de polymère de degré de polymérisation N dans un mélange de deux solvants A et B, puis d'étendre ce calcul au cas où la chaîne est dans un environnement contenant les deux solvants A et B et d'autres chaînes de polymère de même nature. Pour cela on va calculer la fonction de partition du système en termes d'intégrales de chemin, puis l'Hamiltonien qui sera comparé à un Hamiltonien de la forme d'Edward^[64]:

$$\beta H = \frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds + \tilde{v} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}(s) - \vec{R}(s')) \quad (6.43)$$

où \tilde{v} est l'interaction effective recherchée.

6.4.1 Un polymère dans un seul solvant

Un polymère de degré de polymérisation N est placé dans un solvant. On calcule la fonction de partition à partir des interactions moléculaires. La fonction de partition décrivant le système contient un terme d'élasticité de la chaîne $\int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds$, et des termes de potentiels d'interactions entre les molécules en jeu. Ces interactions sont supposées locales de la forme $V \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$. Les notations employées ici sont :

V_{pp} l'interaction polymère/polymère,

V_{ss} l'interaction solvant/solvant,

V_{ps} l'interaction polymère/solvant.

La fonction de partition Z du système peut s'écrire :

$$\begin{aligned} Z = & Z_0^{-1} \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_i d\vec{r}_i \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{pp} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}(s) - \vec{R}(s')) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -V_{ss} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i - \vec{r}_j) - 2V_{ps} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}(s) - \vec{r}_i) \right\} \end{aligned} \quad (6.44)$$

Remarque: La fonction de partition contient un facteur de normalisation Z_0^{-1} qui sera omis par la suite pour des commodités d'écriture.

On introduit la densité en solvant définie par $\rho(\vec{r}) = \sum_i \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$ soit encore dans l'espace de Fourier :

$$\rho_k = \sum_i e^{i\vec{k}\vec{r}_i} \quad (6.45)$$

Les densités vérifient la relation suivante (conservation de la matière) :

$$\int \prod_k \delta \rho_k \delta \left(\rho_k - \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right) = 1 \quad (6.46)$$

On introduit dans Z les relations (6.45) et (6.46) :

$$\begin{aligned} Z = & \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_i d\vec{r}_i \int \prod_k \delta \rho_k \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right. \\ & \left. - V_{pp} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -V_{ss} \sum_k \rho_k \rho_{-k} - 2V_{ps} \sum_k \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k} \right\} \prod_k \delta \left(\rho_k - \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right) \end{aligned} \quad (6.47)$$

On peut paramétriser $\delta \left(\rho_k - \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right)$ par $\int \delta \phi_k e^{i\phi_k \cdot \rho_k} \exp \left\{ -i\phi_k \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} \right\}$. En développant la dernière exponentielle à l'ordre 2 (approximation de Gauss ou de phase aléatoire (RPA)), en utilisant $\int \prod_i d\vec{r}_i \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i} = 0$ (les phases sont aléatoires) et avec la définition du facteur de structure du solvant $S_s(k) = \langle e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \rangle$, on obtient pour Z l'expression suivante :

$$\begin{aligned} Z = & \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_k \delta \rho_k \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{pp} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -V_{ss} \sum_k \rho_k \rho_{-k} - 2V_{ps} \sum_k \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k} \right\} \\ & \times \int \prod_k \delta \phi_k e^{i\phi_k \cdot \rho_k} e^{-\sum_k \frac{1}{2} |\phi_k|^2 S_s(k)} \end{aligned} \quad (6.48)$$

En effectuant l'intégration sur ϕ_k :

$$\begin{aligned} Z = & \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_k \delta \rho_k \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{pp} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{ss} + \frac{1}{S_s(k)} \right) \rho_k \rho_{-k} - 2V_{ps} \sum_k \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k} \right\} \end{aligned} \quad (6.49)$$

On suppose les molécules de solvants ponctuelles, ce qui donne un facteur de structure :

$$S_s(k) = \phi_s \quad (6.50)$$

où ϕ_s est la fraction en volume du solvant, dans la solution.

L'intégration sur ρ_k conduit à :

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - \left(V_{pp} - \frac{V_{ps}^2}{V_{ss} + \frac{1}{\phi_s}} \right) \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}(s) - \vec{R}(s')) \right\} \quad (6.51)$$

La fonction de partition s'exprime en fonction de l'Hamiltonien par $Z = \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \{-\beta H\}$, d'où l'expression suivante de l'Hamiltonien :

$$\beta H = \frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds + \left(V_{pp} - \frac{V_{ps}^2}{V_{ss} + \frac{1}{\phi_s}} \right) \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}(s) - \vec{R}(s')) \quad (6.52)$$

Par comparaison avec l'expression de l'Hamiltonien d'Edward (6.43), le potentiel effectif d'interaction \tilde{v} s'écrit :

$$\tilde{v} = V_{pp} - \frac{V_{ps}^2}{V_{ss} + \frac{1}{\phi_s}} \quad (6.53)$$

L'interaction entre deux molécules peut être modélisée par :

$$\begin{aligned} V_{pp} &= V + \epsilon_{pp} \\ V_{ss} &= V + \epsilon_{ss} \\ V_{ps} &= V + \epsilon_{ps} \end{aligned} \quad (6.54)$$

L'incompressibilité du mélange se traduit en faisant tendre V vers l'infini de façon à ce que les molécules ne puissent pas s'interpénétrer (modèle de sphères dures).

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \tilde{v} = \epsilon_{pp} + \epsilon_{ss} - 2\epsilon_{ps} + \frac{1}{\phi_s} \quad (6.55)$$

Le paramètre de Flory est défini en fonction des interactions moléculaires par

$\chi = \epsilon_{ps} - \frac{1}{2}(\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss})$, ce qui donne une interaction effective $\tilde{v} = \frac{1}{\phi_s} - 2\chi$. Pour une seule chaîne dans un solvant, la fraction en volume ϕ_s est proche 1.

On retrouve alors l'expression classique du volume exclu en fonction du paramètre de Flory:

$$v = 1 - 2\chi \quad (6.56)$$

Remarque: D'un point de vue "calcul", il revient au même de poser les relations (6.54) puis d'introduire le paramètre de Flory χ ou de prendre $V_{pp} = V_{ss} = V$ et $V_{ps} = V + \chi$.

6.4.2 Une chaîne de polymère dans deux solvants

Une chaîne unique de polymère est maintenant en présence de deux solvants de caractéristiques différentes vis à vis du polymère. Les deux solvants sont notés A et B. Les fonctions se rapportant au polymère sont indicées P. La fonction de partition du système prend la même forme que précédemment en tenant compte de nouveaux termes d'interaction :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_i d\vec{r}_i^A \prod_i d\vec{r}_i^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right. \\
&\quad \left. - V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -2V_{AP} \int_0^N ds \sum_i \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{r}_i^A \right) - 2V_{BP} \int_0^N ds \sum_i \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{r}_i^B \right) \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -V_{AA} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A) - V_{BB} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^B - \vec{r}_j^B) - 2V_{AB} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^B) \right\}
\end{aligned} \tag{6.57}$$

On suit la même démarche que dans le paragraphe précédent. On introduit les densités des solvants :

$$\rho_k^A = \sum_i e^{ikr_i^A} \qquad \rho_k^B = \sum_i e^{ikr_i^B} \tag{6.58}$$

dans l'expression de la fonction de la partition :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_k \delta\rho_k^A \prod_k \delta\rho_k^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right. \\
&\quad \left. - V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} \right) |\rho_k^A|^2 - \sum_k \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) |\rho_k^B|^2 - 2 \sum_k V_{AB} \rho_k^A \rho_{-k}^B \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -2V_{AP} \sum_k \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k}^A - 2V_{BP} \sum_k \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k}^B \right\}
\end{aligned} \tag{6.59}$$

Méthode matricielle

On peut écrire (6.59) sous forme matricielle :

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_k \delta\vec{\rho}_k \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\}$$

$$\times \exp \left\{ - \sum_k 2\vec{V}_k \cdot \vec{\rho}_k - \sum_k \vec{\rho}_k^+ \cdot \vec{M}_k \cdot \vec{\rho}_k \right\} \quad (6.60)$$

où $\vec{\rho}_k^+$ désigne le vecteur transposé de $\vec{\rho}_k$.

On a adopté les définitions suivantes

– vecteur densité :

$$\vec{\rho}_k = \begin{pmatrix} \rho_k^A \\ \rho_k^B \end{pmatrix} \quad (6.61)$$

– vecteur d'interaction solvant/polymère :

$$\vec{V}_k = \begin{pmatrix} V_{AP} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \\ V_{BP} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \end{pmatrix} \quad (6.62)$$

– matrice d'interaction solvant/solvant :

$$\vec{M}_k = \begin{pmatrix} V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} & V_{AB} \\ V_{AB} & V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \end{pmatrix} \quad (6.63)$$

On utilise alors la relation d'intégration :

$$\int \prod_k \delta \vec{\rho}_k \exp \left\{ - \sum_k 2\vec{V}_k \cdot \vec{\rho}_k - \sum_k \vec{\rho}_k^+ \cdot \vec{M}_k \cdot \vec{\rho}_k \right\} = \prod_k \left(\det \vec{M}_k \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left\{ \sum_k \vec{V}_k^+ \cdot \vec{M}_k^{-1} \cdot \vec{V}_k \right\} \quad (6.64)$$

Le facteur $\prod_k \left(\det \vec{M}_k \right)^{\frac{1}{2}}$ entre dans le facteur de normalisation de la fonction de partition Z et ne sera donc pas écrit par la suite.

On a maintenant pour Z :

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \left\{ - \frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta \left(\vec{R}(s) - \vec{R}(s') \right) \right\} \\ &\times \exp \left\{ \sum_k \frac{V_{AP}^2 \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) - 2V_{AP}V_{BP}V_{AB} + V_{BP}^2 \left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} \right)}{\left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} \right) \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) - V_{AB}^2} \right. \\ &\left. \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\} \quad (6.65) \end{aligned}$$

soit encore l'Hamiltonien H par analogie avec l'Hamiltonien d'Edward :

$$\beta H = \frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds + \sum_k \tilde{v}_k \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \quad (6.66)$$

L'interaction effective s'exprime en fonction des potentiels d'interactions :

$$\tilde{v}_k = V_{PP} - \frac{V_{AP}^2 \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) - 2V_{AP}V_{BP}V_{AB} + V_{BP}^2 \left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} \right)}{\left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} \right) \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) - V_{AB}^2} \quad (6.67)$$

De même que dans le paragraphe précédent, en tenant compte de la remarque faite plus haut, on traduit l'incompressibilité en posant :

$$\begin{aligned} V_{AA} &= V_{BB} = V_{PP} = V \\ V_{AP} &= V + \chi_{AP} \\ V_{BP} &= V + \chi_{BP} \\ V_{AB} &= V + \chi_{AB} \end{aligned} \quad (6.68)$$

et on fait tendre V vers l'infini.

On a alors :

$$\lim_{V \rightarrow \infty} \tilde{v}_k = \frac{1 - 2S_A(k)\chi_{AP} - 2S_B(k)\chi_{BP} + DS_A(k)S_B(k)}{2(S_A(k) + S_B(k) - 2\chi_{AB}S_A(k)S_B(k))} \quad (6.69)$$

où l'on a posé :

$$D = 2\chi_{AB}\chi_{AP} + 2\chi_{AB}\chi_{BP} + 2\chi_{AB}\chi_{BP} - \chi_{AB}^2 - \chi_{AP}^2 - \chi_{BP}^2$$

$S_A(k)$ est le facteur de structure du solvant A et ϕ_A sa fraction en volume,

$$S_A(k) = \frac{\phi_A}{1 + b_A^2 k^2} \quad (6.70)$$

b_A longueur caractéristique de A.

Si on considère les molécules de solvants comme ponctuelles, ou si l'on se place à $k \rightarrow 0$ on peut écrire $S_A(k) = \phi_A$.

$$\tilde{v}_k = \tilde{v} = \frac{1 - 2\phi_A\chi_{AP} - 2\phi_B\chi_{BP} + D\phi_A\phi_B}{2(\phi_A + \phi_B - 2\chi_{AB}\phi_A\phi_B)} \quad (6.71)$$

On retrouve ainsi l'expression de Schultz-Flory (6.23) pour une chaîne de polymère dans un mélange de deux solvants.

Relation d'incompressibilité $\rho_k^A + \rho_k^B = 0$

Une méthode de calcul autre que la méthode matricielle est d'utiliser la relation d'incompressibilité pour intégrer sur ρ_k^B . L'équation (6.59) devient :

$$\begin{aligned} Z = & \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_k \delta\rho_k^A \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}(s) - \vec{R}(s')) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} - 2V_{AB} \right) |\rho_k^A|^2 - 2(V_{AP}) \right\} \\ & \times \exp \left\{ -V_{BP} \sum_k \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k}^A \right\} \end{aligned} \quad (6.72)$$

On obtient ensuite par intégration sur ρ_k^A :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{PP} - \frac{(V_{AP} - V_{BP})^2}{V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} - 2V_{AB}} \right) \right. \\
&\left. \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\} \tag{6.73}
\end{aligned}$$

d'où un potentiel effectif :

$$\tilde{v}_k = V_{PP} - \frac{(V_{AP} - V_{BP})^2}{V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} - 2V_{AB}} \tag{6.74}$$

différent de l'expression obtenue par la méthode matricielle.

Relation d'incompressibilité $\rho_k^A + \rho_k^B + \int_0^N ds e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} = 0$

Cette relation d'incompressibilité est complète, elle prend en compte le polymère.

On utilise cette relation pour intégrer sur ρ_k^B . L'équation (6.59) devient :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_k \delta \rho_k^A \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{PP} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} - 2V_{BP} \right) \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_k \left(2V_{BB} - 2 * V_{AB} + 2V_{AP} + \frac{2}{S_B(k)} \right) \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} ds \rho_{-k}^A \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB} + \frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)} \right) |\rho_k^A|^2 \right\} \tag{6.75}
\end{aligned}$$

Et par intégration sur ρ_k^A :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{PP} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} - 2V_{BP} \right) \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\} \\
&* \exp \left\{ +\sum_k \frac{\left(V_{BB} - V_{AB} + V_{AP} + \frac{1}{S_B(k)} \right)^2}{V_{AA} + V_{BB} - 2V_{AB} + \frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)}} \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\}
\end{aligned} \tag{6.76}$$

On utilise alors la définition des paramètres de Flory :

$$\begin{aligned}
2\chi_{AB} &= 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB} \\
2\chi_{AP} &= 2V_{AP} - V_{AA} - V_{PP} \\
2\chi_{BP} &= 2V_{BP} - V_{BB} - V_{PP}
\end{aligned} \tag{6.77}$$

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_k \left[\frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{BP} - \frac{\left(\chi_{AP} - \chi_{BP} - \chi_{AB} + \frac{1}{S_B(k)} \right)^2}{\frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB}} \right] \right. \\
&\quad \left. \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \right\}
\end{aligned} \tag{6.78}$$

Ce qui donne donc un potentiel effectif :

$$\tilde{v}_k = \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{BP} - \frac{\left(\chi_{AP} - \chi_{BP} - \chi_{AB} + \frac{1}{S_B(k)} \right)^2}{\frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB}} \tag{6.79}$$

soit encore :

$$\tilde{v}_k = \frac{1 - 2S_A(k)\chi_{AP} - 2S_B(k)\chi_{BP} + DS_A(k)S_B(k)}{2(S_A(k) + S_B(k) - 2\chi_{AB}S_A(k)S_B(k))} \tag{6.80}$$

où l'on a posé :

$$D = 2\chi_{AB}\chi_{AP} + 2\chi_{AB}\chi_{BP} + 2\chi_{AB}\chi_{BP} - \chi_{AB}^2 - \chi_{AP}^2 - \chi_{BP}^2$$

On retrouve le résultat obtenu par la méthode d'intégration matricielle. Ce qui signifie que l'on n'a pas le droit de négliger la chaîne de polymère dans la relation d'incompressibilité.

Dans la limite des petits vecteurs d'onde ($k \rightarrow 0$), l'Hamiltonien ainsi obtenu est semblable à l'expression de l'énergie libre de la théorie de Brochard-de Gennes.

Le potentiel effectif auquel est soumis un monomère, peut se réécrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} \tilde{v}_k = & \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{BP} - \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2S_B(k)} + \frac{1}{2S_A(k)} - \chi_{AB} \right) + \chi_{AP} - \chi_{BP} \\ & - \frac{1}{2S_A(k)} + \frac{1}{2S_B(k)} - \frac{\left[\chi_{AP} - \frac{1}{2S_A(k)} - \left(\chi_{BP} - \chi_{AB} - \frac{1}{S_B(k)} \right) \right]^2}{\frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB}} \end{aligned} \quad (6.81)$$

En utilisant l'expression des facteurs de formes suivante :

$$S_{A,B}(k) = \frac{1}{\frac{1}{\phi_{A,B}} + b^2 k^2} \quad (6.82)$$

et en posant :

$$\tau = \frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{\phi_B} - 2\chi_{AB} \quad (6.83)$$

le potentiel effectif se met sous la forme :

$$\tilde{v}_k = v_{mm} - \frac{(\Delta v)^2}{\tau + (bk)^2} \quad (6.84)$$

Dans cette dernière expression, τ indique à quel point le système est loin de son point critique, b est une longueur de l'ordre du diamètre d'une molécule de solvant et Δv représente la différence de qualité des solvants vis à vis du polymère.

Soit ξ la longueur de corrélation du mélange critique des deux solvants. Dans le cadre d'une approximation champ moyen, $\xi = b\tau^{-1/2}$.

Le potentiel effectif devient alors :

$$\tilde{v}_k = v_{mm} - \frac{(\Delta v)^2}{b^2 \left(\frac{1}{\xi^2} + k^2 \right)} \quad (6.85)$$

Dans la limite $k \rightarrow 0$, on retrouve le résultat de Brochard et de Gennes :

$$\tilde{v}_k = v_{mm} - (\Delta v)^2 \left(\frac{\xi}{b} \right)^2 \quad (6.86)$$

Le potentiel effectif auquel sont soumis les monomères devient négatif dès que

$$\frac{\xi}{b} > \frac{v_{mm}^{1/2}}{\Delta v}$$

Il est alors attractif et on s'attend alors à un effondrement de la chaîne.

Région critique

Le régime critique est difficile d'accès car l'importance des fluctuations de concentration ne permet pas d'utiliser l'approximation champ moyen. Pour étudier ce domaine, l'Hamiltonien peut être remplacé par une expression renormalisée basée sur la loi d'échelle de la fonction de corrélation $\langle \rho(r)\rho(0) \rangle = G_R(r) = \frac{A}{r^{d-2+\eta}}$ (A est une amplitude, η l'exposant critique pour la fonction de corrélation). L'Hamiltonien du mélange binaire des solvants renormalisé peut s'exprimer au voisinage du point critique par

$$\beta H_{\text{solvant}} = \int d^d r \int d^d r' \rho(\vec{r}) G_R(\vec{r} - \vec{r}') \rho(\vec{r}') \quad (6.87)$$

Avec cette expression, le potentiel effectif au voisinage du point critique s'écrit :

$$\tilde{v}_c(k) = v_{mm} - \frac{(\Delta v)^2}{\sqrt{A}k^{2-\eta}} \quad (6.88)$$

soit encore

$$\tilde{v}_c(\vec{r}) = v_{mm}\delta(\vec{r}) - \frac{(\Delta v)^2}{\sqrt{A}r^{d-2+\eta}} \quad (6.89)$$

Pour $r = \xi$, ξ étant la longueur de corrélation du mélange de solvants ($\xi = b\tau^{-\nu}$), la relation (6.89) permet de retrouver les lois d'échelles obtenues par de Gennes :

$$\tilde{v}_c(\vec{r}) \simeq \frac{1}{\xi^d} \left(v_{mm} - \frac{(\Delta v)^2}{\sqrt{A} \xi^{-2+\eta}} \right) \quad (6.90)$$

soit encore :

$$\tilde{v}_c \simeq \frac{1}{\xi^d} \left(v_{mm} - \frac{(\Delta v)^2}{\sqrt{A}} \frac{1}{\tau^\gamma} \right) \quad (6.91)$$

L'exposant γ est l'exposant critique et sa valeur vaut $\gamma = 1,25$.

L'Hamiltonien de type Flory de la chaîne près du point critique peut s'écrire :

$$\beta F = \frac{R^2}{N} + v_{mm} \frac{N^2}{R^d} - \frac{(\Delta v)^2}{\sqrt{A}} + v_{mm}^2 \frac{N^3}{R^{2d}} \quad (6.92)$$

L'équilibre entre le terme de volume exclu et l'interaction attractive donne une expression analytique de la taille du blob :

$$\xi_{blob} = \left[\frac{\sqrt{A}v_{mm}}{(\Delta v)^2} \right]^{\frac{1}{2-\eta}} \quad (6.93)$$

Pour $r < \xi_{blob}$, la chaîne se comporte comme une marche "auto-évitante"

Pour $r > \xi_{blob}$, la chaîne prend une configuration effondrée.

L'exposant de la fonction de corrélation détermine la taille du blob près du point critique. La taille des blobs devient infinie quand Δv tend vers 0, c'est-à-dire dans le cas où le mélange de deux solvants se ramène à un solvant unique.

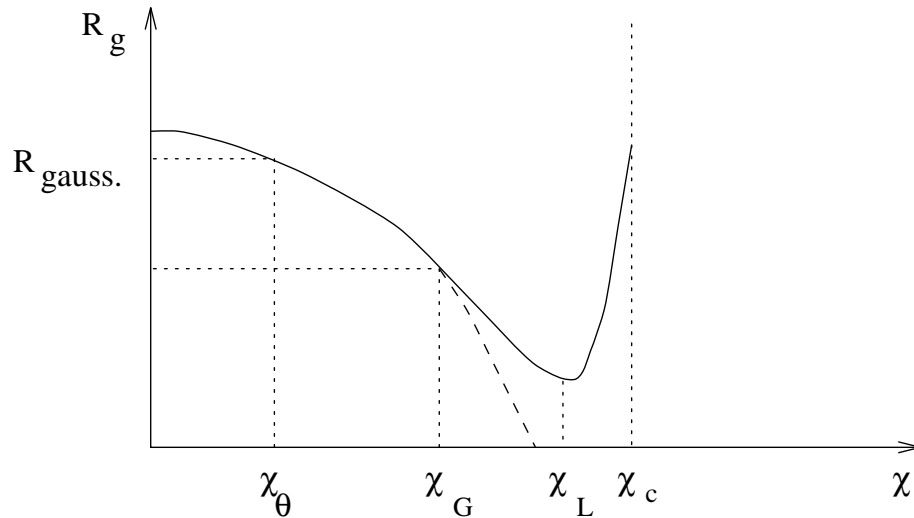


FIG. 6.2 - Rayon de giration en fonction du paramètre d'interaction de Flory χ entre les deux solvants. Il s'agit d'une représentation qualitative.

Résumé des résultats

L'approximation gaussienne nous a permis de retrouver les résultats classiques de l'étude d'un système composé d'une chaîne de polymère en solution dans deux solvants. Mais ce modèle n'est plus valable au voisinage du point critique. L'utilisation de la théorie de renormalisation pour la densité nous a permis d'analyser la région critique.

La figure 6.2 montre le rayon de giration en fonction du paramètre d'interaction de Flory χ entre les deux solvants. Aux faibles valeurs de χ , c'est-à-dire loin du point critique χ_c (démixtion complète du mélange de solvants), les fluctuations de concentration dans le mélange sont de tailles très faibles et affectent peu la chaîne de polymère. Quand la séparation de phase du mélange de solvants approche, les fluctuations deviennent plus grandes ($\xi^{-2} \propto \tau$) et le potentiel effectif monomère-monomère est modifié, dans la mesure où il y a adsorption préférentielle de l'un des solvants au voisinage du polymère, c'est-à-dire si $\Delta v \neq 0$. Le rayon de giration diminue. La ligne en tirets sur la figure 6.2

montre le rayon de giration prédit par l'approximation gaussienne. La température θ , température à laquelle les interactions de volume exclu s'annulent, n'est pas universelle et change suivant le système. L'approximation gaussienne n'est plus valable pour χ supérieur à une valeur χ_G , définie par le critère de Ginzburg^{[65][66]}. En dessous de la température de Ginzburg (le paramètre de Flory χ est inversement proportionnel à la température), les exposants "non classiques" entre en jeu et le terme d'ordre 4 en densité dans l'Hamiltonien devient significatif. A partir de ce point, le modèle gaussien renormalisé est utilisé pour le mélange des solvants. Le rayon de giration R_g décroît encore, mais la variation de R_g est déterminée par les exposants d'Ising.

Le point important dans la région critique est celui où la taille des fluctuations excède le rayon de giration de la chaîne ($\xi > R_g$). L'égalité $\xi = R_g$ permet de définir une valeur χ_1 du paramètre d'interaction de Flory. Au delà de cette valeur, la chaîne revient vers sa taille naturelle dans un solvant constitué par la phase la plus riche dans le "meilleur" pour le polymère. Le rayon de giration est fortement dépendant de la nature et du degré de polymérisation du polymère. Par conséquent, la valeur de χ_1 est non universelle.

6.5 Plusieurs chaînes dans deux solvants

On a maintenant un ensemble de plusieurs chaînes dissoutes dans un mélange de deux solvants. On calcule le potentiel effectif exercé sur une seule chaîne par toutes les autres et par les deux solvants.

Les chaînes de polymères seront indicées par des lettres grecques.

La fonction de partition d'un tel système est donnée par :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \prod_{\alpha} \mathcal{D}\vec{R}_{\alpha}(s) \int \prod_i d\vec{r}_i^A \prod_i d\vec{r}_i^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \sum_{\alpha} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}_{\alpha}}{\partial s} \right)^2 ds \right\} \\
&\times \exp \left\{ -V_{PP} \sum_{\alpha, \beta} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{R}_{\beta}(s')) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -2V_{AP} \sum_{\alpha} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{r}_i^A) - 2V_{BP} \sum_{\alpha} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{r}_i^B) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -V_{AA} \sum_{i, j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A) - V_{BB} \sum_{i, j} \delta(\vec{r}_i^B - \vec{r}_j^B) - 2V_{AB} \sum_{i, j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^B) \right\} \quad (6.94)
\end{aligned}$$

On isole une chaîne :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}_1 \int \prod_{\alpha \geq 2} \mathcal{D}\vec{R}_{\alpha}(s) \int \prod_i d\vec{r}_i^A \prod_i d\vec{r}_i^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}_1}{\partial s} \right)^2 ds \right. \\
&\quad \left. -\frac{1}{a^2} \sum_{\alpha \geq 2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}_{\alpha}}{\partial s} \right)^2 ds \right\} \\
&\times \exp \left\{ -V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}_1(s) - \vec{R}_1(s')) \right. \\
&\quad \left. -V_{PP} \sum_{\alpha \geq 2, \beta \geq 2} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{R}_{\beta}(s')) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -2V_{PP} \sum_{\alpha \geq 2} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{R}_1(s')) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -2V_{AP} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}_1(s) - \vec{r}_i^A) - 2V_{AP} \sum_{\alpha \geq 2} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{r}_i^A) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -2V_{BP} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}_1(s) - \vec{r}_i^B) - 2V_{BP} \sum_{\alpha \geq 2} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}_{\alpha}(s) - \vec{r}_i^B) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -V_{AA} \sum_{i, j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A) - V_{BB} \sum_{i, j} \delta(\vec{r}_i^B - \vec{r}_j^B) - 2V_{AB} \sum_{i, j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^B) \right\} \quad (6.95)
\end{aligned}$$

On introduit les densités :

$$\begin{aligned} \rho_k^A &= \sum_i e^{ikr_i^A} & \rho_k^B &= \sum_i e^{ikr_i^B} \\ \rho_k^P &= \sum_{\alpha \geq 2} \int ds e^{ikR_\alpha(s)} & \rho_k^1 &= \int ds e^{ikR_1(s)} \end{aligned} \quad (6.96)$$

L'expression de Z devient :

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}_1 \int \prod_k d\rho_k^A \prod_k d\rho_k^B \prod_k d\rho_k^P \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}_1}{\partial s} \right)^2 ds - V_{PP} \sum_k |\rho_k^1|^2 \right\} \\ &\times \exp \left\{ -2V_{PP} \sum_k \rho_k^P \rho_{-k}^1 - \sum_k \left(V_{PP} + \frac{1}{S_P(k)} \right) |\rho_k^P|^2 \right\} \\ &\times \exp \left\{ -2V_{AP} \sum_k \rho_k^A \rho_{-k}^1 - 2V_{AP} \sum_k \rho_k^A \rho_{-k}^P - 2V_{BP} \sum_k \rho_k^B \rho_{-k}^1 - 2V_{BP} \sum_k \rho_k^B \rho_{-k}^P \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} \right) |\rho_k^A|^2 - \sum_k \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) |\rho_k^B|^2 \right. \\ &\left. - 2 \sum_k V_{AB} \rho_k^A \rho_{-k}^B \right\} \end{aligned} \quad (6.97)$$

soit encore sous forme matricielle :

$$\begin{aligned} Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}_1(s) \int \prod_k \delta \vec{\rho}_k \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}_1}{\partial s} \right)^2 ds - V_{PP} \sum_k |\rho_k^1|^2 \right\} \\ &\times \exp \left\{ -\sum_k 2\vec{V}_k \cdot \vec{\rho}_k - \sum_k \vec{\rho}_k^+ \cdot \vec{M}_k \cdot \vec{\rho}_k \right\} \end{aligned} \quad (6.98)$$

avec :

$$\vec{\rho}_k = \begin{pmatrix} \rho_k^A \\ \rho_k^B \\ \rho_k^P \end{pmatrix} \quad (6.99)$$

$$\vec{V}_k = \begin{pmatrix} V_{AP} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1(s)} ds \\ V_{BP} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1(s)} ds \\ V_{PP} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1(s)} ds \end{pmatrix} \quad (6.100)$$

$$\vec{M}_k = \begin{pmatrix} V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} & V_{AB} & V_{AP} \\ V_{AB} & V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} & V_{BP} \\ V_{AP} & V_{BP} & V_{PP} + \frac{1}{S_P(k)} \end{pmatrix} \quad (6.101)$$

Par integration sur $\vec{\rho}_k$ on a :

$$Z = \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds - V_{PP} \sum_k |\rho_k^1|^2 + \sum_k \vec{V}_k^+ \cdot \vec{M}_k^{-1} \cdot \vec{V}_k \right\} \quad (6.102)$$

Ce que l'on peut encore écrire sous forme d'Hamiltonien en posant :

$$V_{PP} = V_{AA} = V_{BB} = V$$

$$V_{AP} = V + \chi_{AP}$$

$$V_{BP} = V + \chi_{BP}$$

$$V_{AB} = V + \chi_{AB}$$

$$\beta H = \frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds + \sum_k \check{v}_k \int_0^N \int_0^N ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}(s) - \vec{R}(s'))} \quad (6.103)$$

avec :

$$\tilde{\nu}_k = \frac{\frac{1}{S_A(k)S_B(k)} + D - \frac{2\chi_{AP}}{S_B(k)} - \frac{2\chi_{BP}}{S_A(k)}}{\frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB} + S_P(k) \left(D + \frac{1}{S_A(k)S_B(k)} - \frac{2\chi_{AP}}{S_B(k)} - \frac{2\chi_{BP}}{S_A(k)} \right)} \quad (6.104)$$

où l'on a posé :

$$D = 2\chi_{AB}\chi_{AP} + 2\chi_{AB}\chi_{BP} + 2\chi_{AB}\chi_{BP} - \chi_{AB}^2 - \chi_{AP}^2 - \chi_{BP}^2$$

Cette expression est très proche de l'expression obtenue pour une seule chaîne de polymère. Un terme supplémentaire au dénominateur traduit la présence d'une concentration non négligeable de polymère. La température de démixtion du système étant donnée par l'annulation du dénominateur, ce terme introduit un décalage de la température de démixtion.

6.6 Influence du polymère sur le diagramme de phases des deux solvants

La stabilité est donnée par le signe du dénominateur de $\tilde{\nu}_k$ à $k=0$. Si ce dernier est positif, le système est stable, s'il est négatif le système n'est plus d'une seule phase.

La limite est donc :

$$\frac{1}{S_A(0)} + \frac{1}{S_B(0)} - 2\chi_{AB} + S_P(0) \left(D + \frac{1}{S_A(0)S_B(0)} - \frac{2\chi_{AP}}{S_B(0)} - \frac{2\chi_{BP}}{S_A(0)} \right) = 0 \quad (6.105)$$

Les facteurs de structure ont pour expressions :

$$S_A(k) = \frac{\phi_A}{1 + b_A^2 k^2} \quad (6.106)$$

$$S_B(k) = \frac{\phi_B}{1 + b_B^2 k^2} \quad (6.107)$$

$$S_P(k) = \frac{N\phi_P}{1 + \frac{Na^2k^2}{12}} \quad (6.108)$$

où N est le degré de polymérisation du polymère; a est la taille d'un monomère; b_A , b_B sont des constantes relatives aux solvants A et B; ϕ_A , ϕ_B , ϕ_P sont les fractions en volume des solvants A et B et du polymère.

L'équation (6.105) s'écrit donc :

$$\frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{\phi_B} - 2\chi_{AB} + \phi_P \left(D + \frac{1}{\phi_A\phi_B} - \frac{2\chi_{AP}}{\phi_B} - \frac{2\chi_{BP}}{\phi_A} \right) = 0 \quad (6.109)$$

S'il n'y a pas de polymère, la séparation de phase du mélange des deux solvants est régie par l'équation :

$$\frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{\phi_B} - 2\chi_{AB} = 0 \quad (6.110)$$

La dépendance en température est contenue dans le paramètre χ_{AB} . On suppose ici que les paramètres de Flory χ_{AP} et χ_{BP} ne dépendent pas de la température.

On note χ_{ABc}^0 la valeur critique de χ_{AB} en l'absence de polymère.

$$\chi_{ABc}^0 = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\phi_A} + \frac{1}{\phi_B} \right)$$

En présence de polymère la valeur critique de χ_{AB} , χ_{ABc} , vérifie une équation de degré deux.

Le paramètre de Flory variant avec l'inverse de la température, le décalage de la valeur de χ_{ABc} se traduit par une température de démixtion du système différente.

6.7 Environnement de la chaîne

Pour mesurer l'environnement en solvants de la chaîne, on calcule un potentiel effectif entre molécules de solvants A induit par la présence du solvant B et par la présence du polymère.

Pour cela, on calcule la fonction de partition du système, puis on intègre sur la chaîne et sur le solvant B :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}(s) \int \prod_i d\vec{r}_i^A \int \prod_i d\vec{r}_i^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int_0^N \left(\frac{\partial \vec{R}}{\partial s} \right)^2 ds \right. \\
&\quad \left. - V_{PP} \int_0^N \int_0^N ds ds' \delta(\vec{R}(s) - \vec{R}(s')) \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -2V_{AP} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}(s) - \vec{r}_i^A) - 2V_{BP} \int_0^N ds \sum_i \delta(\vec{R}(s) - \vec{r}_i^B) \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -V_{AA} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A) - V_{BB} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^B - \vec{r}_j^B) - 2V_{AB} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^B) \right\}
\end{aligned} \tag{6.111}$$

On introduit les densités de polymères et du solvant B :

$$\rho_k^P = \int_0^N ds e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}(s)} \qquad \rho_k^B = \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i^B} \tag{6.112}$$

La fonction de partition devient alors :

$$\begin{aligned}
Z &= \int \prod_i d\vec{r}_i^A \int \prod_k \delta\rho_k^P \prod_k \delta\rho_k^B \exp \left\{ -\sum_k \left(V_{PP} + \frac{1}{S_P(k)} \right) |\rho_k^P|^2 - 2V_{AP} \sum_k \rho_k^P \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i^A} \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -2V_{BP} \sum_k \rho_k^P \rho_k^B - 2V_{AB} \sum_k \rho_k^B \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i^A} \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ -V_{AA} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A) - \sum_k \left(V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) |\rho_k^B|^2 \right\}
\end{aligned} \tag{6.113}$$

On introduit dans la fonction de partition Z la relation d'incompressibilité

$$\rho_k^B + \rho_k^P + \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i^A} = 0.$$

$$\begin{aligned}
Z &= \int \prod_i d\vec{r}_i^A \int \prod_k \delta\rho_k^P \exp \left\{ -V_{AA} \sum_{i,j} \delta(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A) \right. \\
&\quad \left. + \left(2V_{AB} - V_{BB} - \frac{1}{S_B(k)} \right) \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A)} \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ - \sum_k \left(V_{PP} + \frac{1}{S_P(k)} - 2V_{BP} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) |\rho_k^P|^2 \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ - \sum_k \left(2V_{AP} - 2V_{BP} - 2V_{AB} + 2V_{BB} + \frac{2}{S_B(k)} \right) \rho_{-k}^P \sum_i e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}_i^A} \right\} \quad (6.114)
\end{aligned}$$

Intégration sur ρ_k^P

$$\begin{aligned}
Z &= \int \prod_i d\vec{r}_i^A \exp \left\{ - \sum_k \left(V_{AA} - 2V_{AB} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right) \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A)} \right\} \\
&\quad \times \exp \left\{ \sum_k \frac{\left(V_{AP} - V_{BP} - V_{AB} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \right)^2}{V_{PP} - 2V_{BP} + V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} + \frac{1}{S_P(k)}} \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A)} \right\} \quad (6.115)
\end{aligned}$$

On introduit les paramètres de Flory définis par

$$2\chi_{AP} = 2V_{AP} - V_{AA} - V_{PP}, \quad 2\chi_{BP} = 2V_{BP} - V_{BB} - V_{PP},$$

$$2\chi_{AB} = 2V_{AB} - V_{AA} - V_{BB}.$$

$$Z = \int \prod_i d\vec{r}_i^A \exp \left\{ - \sum_k A(k) \sum_{i,j} e^{i\vec{k} \cdot (\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^A)} \right\} \quad (6.116)$$

avec $A(k)$ potentiel effectif:

$$A(k) = \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB} - \frac{\left(\chi_{AP} - \chi_{BP} - \chi_A + \frac{1}{S_B(k)} \right)^2}{\frac{1}{S_B(k)} + \frac{1}{S_P(k)} - 2\chi_{BP}} \quad (6.117)$$

soit encore:

$$A(k) = \frac{\frac{1}{S_B(k)S_P(k)} - \frac{2\chi_{AB}}{S_P(k)} - \frac{2\chi_{AP}}{S_B(k)} + D}{\frac{1}{S_B(k)} + \frac{1}{S_P(k)} - 2\chi_{BP}} \quad (6.118)$$

$$\text{où } D = 2\chi_{AP}\chi_{AB} + 2\chi_{AP}\chi_{BP} + 2\chi_{BP}\chi_{AB} - \chi_{AP}^2 - \chi_{BP}^2 - \chi_{AB}^2.$$

Existe-t-il un système tel que le dénominateur de A soit positif et le numérateur négatif? Si tel est le cas, cela indique une micro séparation de phase autour du polymère de taille $\frac{1}{k^*}$ où $A(k^*) = 0$.

Les facteurs de structure sont définis par :

$$S_A(k) = \frac{\phi_A}{1 + b_A^2 k^2} \quad (6.119)$$

$$S_B(k) = \frac{\phi_B}{1 + b_B^2 k^2} \quad (6.120)$$

$$S_P(k) = \frac{N\phi_P}{1 + \frac{N}{12}a^2 k^2} \quad (6.121)$$

où ϕ_A, ϕ_B, ϕ_P sont les fractions en volume respectivement du solvant A, du solvant B, du solvant P, et b_A, b_B, a sont les tailles caractéristiques respectivement du solvant A, du solvant B, du solvant P.

On calcule k^* tel que $A(k^*) = 0$.

$$\text{Cette équation est équivalente à } P + \frac{a^2 b_B^2 k^4}{12 \phi_B \phi_P} + k^2 S = 0$$

avec

$$S = \frac{-2 b_B^2 \chi_{AP}}{\phi_B} - \frac{a^2 \chi_{AB}}{6 \phi_P} + \frac{a^2}{12 \phi_B \phi_P} + \frac{b_B^2}{N \phi_B \phi_P} \quad (6.122)$$

$$P = D - \frac{2 \chi_{AP}}{\phi_B} - \frac{2 \chi_{AB}}{N \phi_P} + \frac{1}{N \phi_B \phi_P} \quad (6.123)$$

Les solutions de $A(k)=0$ sont :

$$k_1 = -\frac{\sqrt{-6 \phi_B \phi_P S - 2 \sqrt{3} \sqrt{-(a^2 b_B^2 P \phi_B \phi_P) + 3 \phi_B^2 \phi_P^2 S^2}}}{a b_B} \quad (6.124)$$

$$k_2 = \frac{\sqrt{-6 \phi_B \phi_P S - 2 \sqrt{3} \sqrt{-(a^2 b_B^2 P \phi_B \phi_P) + 3 \phi_B^2 \phi_P^2 S^2}}}{a b_B} \quad (6.125)$$

$$k_3 = -\frac{\sqrt{-6\phi_B\phi_P S + 2\sqrt{3}\sqrt{-(a^2 b_B^2 P\phi_B\phi_P) + 3\phi_B^2\phi_P^2 S^2}}}{a b_B} \quad (6.126)$$

$$k_4 = \frac{\sqrt{-6\phi_B\phi_P S + 2\sqrt{3}\sqrt{-(a^2 b_B^2 P\phi_B\phi_P) + 3\phi_B^2\phi_P^2 S^2}}}{a b_B} \quad (6.127)$$

k^* doit être positif, ce qui signifie que k_1 et k_3 ne conviennent pas.

Finalement $k^* = k_2$ ou k_4 suivant celui qui est réel et positif.

On prend les valeurs ci-dessous :

$$\chi_{AP} = 0,1$$

$$\chi_{BP} = 0,4$$

$$N = 1000$$

$$\phi_P = 10^{-3}$$

$$\phi_B = 0,5$$

$$b_B = a$$

Le graphe 6.3 montre que le dénominateur de $A(k^*)$ est positif pour toute valeur de χ_{AB} comprise entre 0 et 2 (valeur où un mélange de solvants 50/50 démixte).

Sur la figure 6.4, on a tracé ak^* en fonction de χ_{AB} . Pour $\chi_{AB} > 0,8$, il existe une valeur de k^* , ce qui signale la présence d'une microséparation de phase au voisinage du polymère. Ce voisinage est plus riche en solvant le meilleur (ici le solvant A).

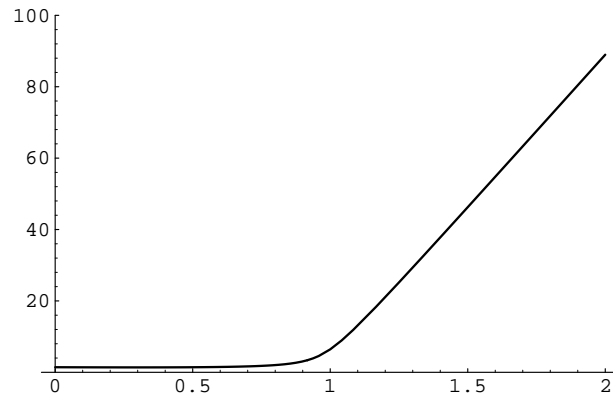


FIG. 6.3 - Séparation des domaines $A > 0$ et $A < 0$ en fonction de χ_{AB} . La figure montre le dénominateur de $A(k^*)$ en fonction de χ_{AB} .

6.8 Mélange dense de chaînes A et B

On considère un mélange dense de deux types de chaînes A et B compatibles. Les théories de champ moyen montrent un comportement anormal dans le mélange binaire de polymères. Quand la séparation de phase approche, il a été montré^{[59][60][61]} que les chaînes se rétrécissent de façon significative. Un tel effet a été observé sur des simulations Monte-Carlo^[62] dans des mélanges de polymères.

Supposons un mélange miscible de polymères A et B, dans la région uniphasique, c'est-à-dire quand la longueur de corrélation du système est faible. L'interaction effective subie par une chaîne A est la moyenne de toutes les interactions présentes (interactions entre chaînes A et entre chaînes A et B). Quand la longueur de corrélation augmente par augmentation du paramètre d'interaction de Flory (ou diminution de la température), le mélange commence à se séparer en deux phases à l'échelle de la longueur de corrélation.

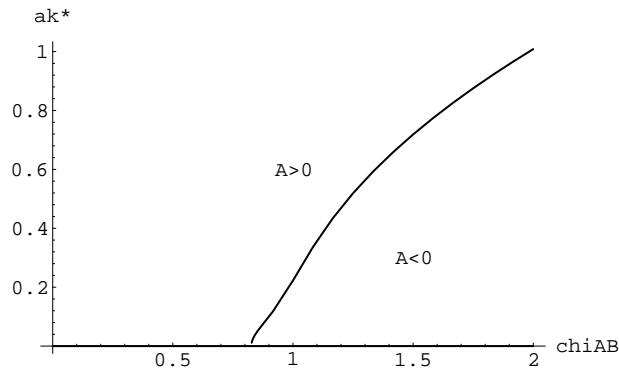


FIG. 6.4 - Variation de la quantité ak^* en fonction de χ_{AB}

Lorsque la longueur de corrélation est légèrement plus petite que la taille moyenne des chaînes, celles-ci ont tendance à s'effondrer. Physiquement, cela signifie que, lorsque la longueur de corrélation est de l'ordre de la taille de la chaîne, le mélange dense est déjà séparé en deux phases à l'échelle du rayon de giration. À des longueurs de corrélation encore plus grandes, il se produit une macroséparation de phase.

La méthode de calcul est encore basée sur un calcul de fonction de partition. On isole une chaîne d'espèce A et on calcule le potentiel effectif auquel est soumise cette chaîne de la part des autres chaînes A et des chaînes d'espèce B.

Pour cela on écrit la fonction de partition du système total puis on intègre sur toutes les chaînes A et B sauf sur une chaîne A. On a alors un hamiltonien effectif sous la forme :

$$\beta H = \frac{1}{a^2} \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_1^A}{\partial s} \right)^2 + \sum_k U_{eff}(k) \iint ds ds' e^{i\vec{k} \cdot (\vec{R}_1^A(s) - \vec{R}_1^A(s'))} \quad (6.128)$$

Fonction de partition

$$\begin{aligned}
Z &= \int \prod_{\alpha} \mathcal{D}\vec{R}_{\alpha}^A \int \prod_{\beta} \mathcal{D}\vec{R}_{\beta}^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \sum_{\alpha} \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_{\alpha}^A}{\partial s} \right)^2 - \frac{1}{b^2} \sum_{\alpha} \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_{\alpha}^B}{\partial s} \right)^2 \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_{\alpha, \beta} V_{AA} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^A(s) - \vec{R}_{\beta}^A(s') \right) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta} V_{BB} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^B(s) - \vec{R}_{\beta}^B(s') \right) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -2 \sum_{\alpha, \beta} V_{AB} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^A(s) - \vec{R}_{\beta}^B(s') \right) \right\} \tag{6.129}
\end{aligned}$$

On isole une chaîne A qui portera le numéro 1.

$$\begin{aligned}
Z &= \int \mathcal{D}\vec{R}_1^A \int \prod_{\alpha \geq 2} \mathcal{D}\vec{R}_{\alpha}^A \int \prod_{\beta} \mathcal{D}\vec{R}_{\beta}^B \exp \left\{ -\frac{1}{a^2} \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_1^A}{\partial s} \right)^2 - \frac{1}{a^2} \sum_{\alpha} \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_{\alpha}^A}{\partial s} \right)^2 \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\frac{1}{b^2} \sum_{\alpha} \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_{\alpha}^B}{\partial s} \right)^2 - V_{AA} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_1^A(s) - \vec{R}_1^A(s') \right) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_{\alpha \geq 2} V_{AA} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^A(s) - \vec{R}_1^A(s') \right) \right. \\
&\quad \left. - \sum_{\alpha, \beta \geq 2} V_{AA} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^A(s) - \vec{R}_{\beta}^A(s') \right) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -\sum_{\alpha, \beta} V_{BB} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^B(s) - \vec{R}_{\beta}^B(s') \right) \right\} \\
&\times \exp \left\{ -2 \sum_{\beta} V_{AB} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_1^A(s) - \vec{R}_{\beta}^B(s') \right) \right. \\
&\quad \left. - 2 \sum_{\alpha, \beta} V_{AB} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_{\alpha}^A(s) - \vec{R}_{\beta}^B(s') \right) \right\} \tag{6.130}
\end{aligned}$$

On introduit les densités des chaînes A et B.

$$\rho_k^A = \sum_{\alpha \geq 2} \int ds e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\alpha}^A(s)} \qquad \rho_k^B = \sum_{\beta \geq 1} \int ds e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_{\beta}^B(s)} \tag{6.131}$$

On applique l'approximation de Gauss ou de phase aléatoire (RPA) :

$$\begin{aligned}
Z = & \int \mathcal{D}\vec{R}_1^A \int \prod_k \delta\rho_k^A \int \prod_k \delta\rho_k^B \exp \left\{ -\frac{1}{b^2} \sum_\alpha \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_\alpha^B}{\partial s} \right)^2 \right. \\
& \left. -V_{AA} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_1^A(s) - \vec{R}_1^A(s') \right) \right\} \\
& * \exp \left\{ -V_{AA} \sum_k |\rho_k^A|^2 - \sum_k \frac{1}{S_A(k)} |\rho_k^A|^2 - 2V_{AA} \sum_k \rho_{-k}^A \int ds e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1^A(s)} \right\} \\
& * \exp \left\{ -V_{BB} |\rho_k^B|^2 - \sum_k \frac{1}{S_b(k)} |\rho_k^B|^2 - 2V_{AB} \sum_k \rho_{-k}^B \int ds e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1^A(s)} \right. \\
& \left. -2V_{AB} \sum_k \rho_k^A \rho_{-k}^B \right\} \tag{6.132}
\end{aligned}$$

Formulation matricielle :

$$\begin{aligned}
Z = & \int \mathcal{D}\vec{R}_1^A \int \prod_k \delta\vec{\rho}_k \exp \left\{ -\frac{1}{b^2} \sum_\alpha \int ds \left(\frac{\partial \vec{R}_\alpha^B}{\partial s} \right)^2 \right. \\
& \left. -V_{AA} \iint ds ds' \delta \left(\vec{R}_1^A(s) - \vec{R}_1^A(s') \right) \right\} \\
& \times \exp \left\{ -\sum_k \vec{\rho}_k^+ \cdot \vec{M}_k \cdot \vec{\rho}_k - \sum_k \vec{V}_k \cdot \rho_k \right\} \tag{6.133}
\end{aligned}$$

avec

$$\vec{\rho}_k = \begin{pmatrix} \rho_k^A \\ \rho_k^B \end{pmatrix} \tag{6.134}$$

$$\vec{V}_k = \begin{pmatrix} V_{AA} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1^A(s)} ds \\ V_{AB} \int_0^N e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_1^A(s)} ds \end{pmatrix} \tag{6.135}$$

$$\vec{M}_k = \begin{pmatrix} V_{AA} + \frac{1}{S_A(k)} & V_{AB} \\ V_{AB} & V_{BB} + \frac{1}{S_B(k)} \end{pmatrix} \tag{6.136}$$

Integration sur $\vec{\rho}_k$

$$\int \delta \vec{\rho}_k \exp \left\{ - \sum_k \vec{\rho}_k^+ \cdot \vec{M}_k \cdot \vec{\rho}_k - \sum_k \vec{V}_k \cdot \rho_k \right\} = c \exp \left\{ \frac{1}{4} \vec{V}_k^+ \cdot \vec{M}_k \cdot \vec{V}_k \right\} \quad (6.137)$$

Le calcul de \vec{M}_k^{-1} donne avec l'équation (6.128) l'expression suivante pour le potentiel effectif :

$$U_{eff} = \frac{V_{AA} + (V_{AA}V_{BB} - V_{AB}^2)S_B(k)}{1 + V_{AA}S_A(k) + V_{BB}S_B(k) + (V_{AA}V_{BB} - V_{AB}^2)S_A(k)S_B(k)} \quad (6.138)$$

On définit les paramètres d'interaction de Flory χ par :

$$\begin{cases} V_{AA} = V_{BB} = V \\ V_{AB} = V + \chi_{AB} \end{cases} \quad (6.139)$$

On traduit l'incompressibilité par $V \rightarrow 0$. On déduit de tout ceci l'expression de U_{eff} .

$$U_{eff} = \frac{1 - 2\chi_{AB}S_B(k)}{S_A(k) + S_B(k) - 2\chi_{AB}S_A(k)S_B(k)} = \left(\frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB} \right) \frac{\frac{1}{S_A(k)}}{\frac{1}{S_A(k)} + \frac{1}{S_B(k)} - 2\chi_{AB}} \quad (6.140)$$

On peut calculer le rayon moyen d'une chaîne A dans le mélange dense de chaînes A et B^[5] par une méthode de perturbation :

$$\langle R^2 \rangle = N_A a^2 \left[1 + \frac{12}{\pi a^4} \int_0^\infty dk \frac{1}{k^2} U_{eff}(k) \right] \quad (6.141)$$

Une longueur de segment effective a_{eff} peut alors être définie :

$$a_{eff}^2 = a^2 \left[1 + \frac{12}{\pi^2 a^4} \int_0^\infty dk \frac{1}{k^2} U_{eff}(k) \right] \quad (6.142)$$

L'inconvénient d'une telle formulation est qu'elle n'est valable qu'au-dessus de la température de Ginzburg, c'est-à-dire tant que l'approximation de champ moyen est valable. La dépendance en température du paramètre d'interaction de Flory entre les deux polymères est exprimée par :

$$\chi = \frac{\chi_A}{T} + \chi_B \quad (6.143)$$

Avec cette notation, la dépendance en température de la longueur du segment effectif est

$$a_{eff}^2 = \alpha \frac{1 - 2\frac{T_{CM}}{T}}{\sqrt{1 - 2\frac{T_{CM}}{T}}} \quad (6.144)$$

La constante de proportionnalité α est positive est déterminée expérimentalement. La température critique dans l'approximation champ moyen T_{CM} est donnée par identification :

$$\text{pour un mélange symétrique } \chi_0 = \frac{2}{N} = \frac{\chi_A}{T_{CM}} + \chi_B = \chi(T_{CM})$$

Région critique

Près du point critique, l'approximation gaussienne n'est plus valable et les termes d'ordre supérieurs dans l'Hamiltonien doivent être pris en compte. Des méthodes de groupe de renormalisation permettent de traiter de tels cas. Toutefois la méthode que nous avons utilisée ici est une méthode simplifiée. Le propagateur gaussien du champ densité

$\langle \rho_k \rho_{-k} \rangle_G$ est remplacé par la valeur exacte du facteur de forme $S(k)$. En tenant compte de l'incompressibilité du mélange, le facteur :

$$S(k) = \frac{1}{2(\chi_0 - \chi) + \frac{1}{12}a^2k^2} \quad (6.145)$$

est remplacé par :

$$S(k) = \frac{B}{k^{2-\eta}} \quad (6.146)$$

B est une amplitude critique et η est l'exposant critique correspondant à la fonction de corrélation près du point critique ($\eta = 0,039$).

Cette procédure de remplacement revient à prendre au lieu de la théorie en ϕ^4 (c'est-à-dire $\int d^d x \frac{a^2}{12} |\nabla \rho|^2 + (\chi_0 - \chi)\rho^2 + \lambda\rho^4$), une théorie gaussienne renormalisée (c'est-à-dire $\int d^d x d^d x' \rho(x) |x - x'|^{d-2+\eta} \rho(x')$).

Cette procédure donne un potentiel effectif qui contient le propagateur renormalisé :

$$U_{eff}(\vec{k}) = \frac{B}{S_A^0(k)} \frac{1}{S_B^0(k)} - 2\chi k^{2-\eta} \quad (6.147)$$

Les exposants 0 désignent les facteurs de forme nus.

Le report de cette expression du potentiel effectif dans l'expression du rayon obtenue par la théorie de perturbation pose un problème. En effet l'intégrale présente des divergences infrarouges et ultraviolettes. L'introduction de coupures dans ces domaines permet de remédier à ces divergences.

Aux faibles distances (grandes valeurs du vecteur d'onde k), la coupure est prise égale à la longueur d'un segment du polymère a . En effet l'échelle la plus petite du problème est la taille d'un monomère. On a alors $k_{max} = \frac{1}{a}$.

La coupure aux petites valeurs de k , ou aux grandes distances, est un peu plus compliquée. il faut définir qu'elle est la plus grande longueur considérée et donc choisir les zones qui seront sondées.

- Si on choisit $k_{min} \simeq \frac{1}{a^2 N}$, seules les distances à l'intérieur de la "pelote" de polymère sont prises en compte. Le premier ordre de la théorie de perturbation conduit alors à :

$$R^2 = a^2 N \left[1 + g \left(1 - \frac{2T_{CM}}{T} \right) \left(\frac{1}{a^{3-\eta}} - \frac{1}{N^{3-\eta}} \right) + \mathcal{O}(N^{-5}) \right] \quad (6.148)$$

g est une constante.

La contribution additionnelle n'est pas importante et peut être négligée: au point critique, la chaîne est presque gaussienne. A l'intérieur de la "pelote", la théorie de champ moyen est retrouvée.

- Une autre possibilité est de choisir une coupure de l'ordre de la longueur de corrélation, c'est-à-dire $k_{min} \simeq \xi^{-1}$. C'est ici l'environnement extérieur de la "pelote" qui est exploré. Le rayon du polymère vaut alors :

$$R^2 = a^2 N \left[1 + g_1 \left(\frac{2T_{CM}}{T} - 1 \right) (\xi^{-3+\eta} - a^{-3+\eta}) + \mathcal{O}(\xi^{-5}) \right] \quad (6.149)$$

g_1 est une constante.

Cette relation peut être mise sous la forme suivante :

$$R^2 = a^2 N \left[1 + g \left(\frac{2T_{CM}}{T} - 1 \right) |T - T_c|^{\nu(3-\eta)} \right] \quad (6.150)$$

La température critique réelle du système T_c est différente de la température critique de l'approximation champ moyen T_{CM} . Au point critique la contribution additionnelle disparaît et la chaîne reprend sa taille naturelle dans un système à deux phases.

W. Theobald et G. Meier ont effectué sur un mélange de poly(éthylméthylsiloxane) et de poly(diméthylsiloxane) à la concentration critique, des mesures de diffusion de lumière^[68] dans la région uniphasique en fonction de la température. Un traitement particulier de ces mesures a permis d'extraire la longueur de segment effective a_{eff} . Ces mesures sont en bon accord avec les résultats théoriques obtenus ci-dessus. Elles montrent une diminution de a_{eff} (effondrement de la chaîne) avant d'augmenter de nouveau. Les expressions données ci-dessus s'ajustent bien sur la courbe expérimentale.

6.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons considéré l'origine des forces attractives en volume dans des solutions des polymères. La première partie nous a permis d'étudier la situation où une chaîne est en solution dans deux solvants, au voisinage du point de démixtion des deux solvants. Des forces attractives, engendrées par les fluctuations de concentration du solvant lorsque l'on approche du point critique, s'exercent sur les monomères. Cette situation provoque un effondrement du polymère. Une méthode de calcul basée sur une formulation en termes d'intégrales de chemin de l'Hamiltonien, nous a permis de calculer le potentiel effectif d'interaction entre les monomères prenant en compte l'environnement du polymère. Les résultats existants ont ainsi pu être retrouvés. Nous avons également pu calculer une taille caractéristique de la zone autour du polymère soumise à une adsorption préférentielle du meilleur solvant sur le polymère. Près du point critique, dans le domaine où l'approximation gaussienne n'est plus valable, une méthode du groupe de renormalisation nous a permis de montrer un effondrement du polymère, puis plus près du point de démixtion des solvants un regonflement de la chaîne.

Dans un deuxième temps, l'application des mêmes techniques de calcul à un mélange dense de deux polymères compatibles, a permis de prévoir une diminution de la longueur du segment effectif composant les polymères lorsque le système approche son point de démixtion. Ces résultats avaient déjà été obtenus par simulation numérique (Monte-Carlo). Cette diminution est due aux forces attractives entre monomères d'une même espèce, forces engendrées par les fluctuations de concentrations, de plus en plus importantes au fur et à mesure que l'on s'approche du point critique. Il se crée dans cette région en température des microséparations de phases. Plus près du point critique, la longueur

du segment effectif augmente de nouveau, en approchant la macroséparation de phases. La diminution de la longueur du segment effectif, mettant en évidence l'effet des forces attractives, a pu être mesurée expérimentalement par diffusion de lumière. Ces mesures ont montré un très bon accord avec les prédictions théoriques faites ici.

Conclusion

Le travail théorique (analytique et numérique) et expérimental présenté dans cette thèse nous a conduit à mettre au point une nouvelle manière d'étudier l'adsorption critique. Cet outil est plus performant que les précédents, en ce sens qu'il fournit un test direct et sensible aux théories dans un intervalle de 1 à 10^3 nm.

La technique d'observation utilisée pour caractériser le profil de concentration est la réflexion de neutrons sur un mélange binaire au voisinage d'un point critique. En nous plaçant au-delà de l'approximation de Born ^[8], nous avons utilisé une propriété remarquable de la réflexion des neutrons. Nous l'avons présentée de plusieurs façons :

- La permutation du marquage isotopique entre les deux espèces adsorbée et non adsorbée modifie la réflectivité de manière non triviale, contrairement au résultat obtenu dans le cadre de l'approximation de Born.
- Nous avons obtenu une réalisation concrète des prédictions de Dietrich et Schack^[36] sur le comportement singulier de la réflectivité au bord du plateau de réflexion totale. Notre démarche a consisté à inverser la composition isotopique par rapport à celle que préconisaient Dietrich et Schack, ce qui conduit à l'apparition de la discontinuité dans le profil de réflectivité en accord avec les prédictions de Schack^[2], des Cloizeaux^[40] et Guiselin^[39].
- Nous avons interprété la discontinuité en termes de potentiel d'interaction rayonnement/matière attractif (en particulier en termes d'états liés de ce dernier) et d'une résonance à

la longueur d'onde correspondant au bord du plateau de réflexion totale. Cette interprétation (proposée par P. G. de Gennes) permet de relier l'observation de la discontinuité à toutes les observations de résonances dans les configurations isotopiques similaires, mais avec des profils non critiques.

L'interprétation de l'expérience en fonction des modèles existants apparaît sur les figures 5.7, 5.8, 5.9. Nous avons expérimenté un système d'adsorption critique dont le profil de réflectivité présente une discontinuité importante au bord de la réflexion totale. De l'observation de ce signal, nous avons tiré les conclusions suivantes :

- La hauteur du saut dépend essentiellement de l'exposant de décroissance du profil de concentration et de la différence entre les densités de longueurs de diffusion des espèces adsorbée et non adsorbée. Dans les conditions de l'expérience, pour le système méthanol/cyclohexane deutéré, la "hauteur" du saut observé donne une mesure de l'exposant $\frac{\beta}{\nu} = \frac{d - \gamma/\nu}{2} = \frac{d - 2 + \eta}{2}$ estimé à $0,55 \pm 0,06$.
- L'expérience révèle que les profils de concentration de type champs moyen sont incapables d'interpréter les profils de réflectivité observés. De fait, il existe bien un profil de concentration en loi de puissance. Le modèle de "loi de puissance-exponentielle" permet de bien reproduire les résultats expérimentaux.
- Il serait intéressant de calculer l'influence sur la réflectivité des corrections aux lois d'échelle. Si ces corrections introduisent une modification notable de la courbe de réflectivité, celle-ci pourrait-elle permettre de déterminer le signe de ces corrections aux lois d'échelle ^[69] ?

Il a été instructif de revenir sur le cas des polymères adsorbés à une interface, système étudié en premier lieu par O. Guiselin^[45].

- La concentration totale en polymère décroît avec une loi de puissance $\frac{\nu d - 1}{\nu}$ égale à 1 ou 1,33., plus rapide que $\frac{\beta}{\nu}$. La discontinuité du profil de réflectivité qui lui est associée est alors difficilement perceptible.
- Pour le cas $\frac{\nu d - 1}{\nu} = 1$ (température θ), nous avons déterminé la pente du profil de réflectivité au voisinage de la discontinuité.
- La concentration des bouts de chaînes décroît avec une loi de puissance en $\frac{\beta}{\nu} = \frac{d - \gamma/\nu}{2} = \frac{d - 2 + \eta}{2}$, comme dans le cas de l'adsorption critique. La dimension du paramètre d'ordre est ici égale à zéro. Il serait possible dans un premier temps d'étudier numériquement la réflectivité associée au profil de concentration des bouts de chaînes et évaluer dans quelles conditions une expérience réelle peut être envisagée.

Le dernier volet de ce travail nous a amenés à étudier les forces attractives et leurs effets dans un cadre différent : un mélange ternaire de polymères dans deux solvants. L'intérêt de cette situation est lié au fait que les forces attractives sont engendrées par les fluctuations de concentration du solvant, lorsqu'elles deviennent critiques. La méthode de calcul est basée sur une formulation en termes de fonction de partition et d'intégrale de chemin. Nous avons pu ainsi retrouver les résultats de théories de champ moyen ainsi que ceux donnés par les lois d'échelle. Nous avons pu calculer une taille caractéristique du domaine entourant directement le polymère et étudier l'influence du polymère sur la température de démixtion du mélange des solvants. Appliquer ces méthodes à un fondu de polymères nous a permis

de prédire un rayon de ces polymères à l'approche du point de démixtion du mélange de polymères. Ce résultat a été confronté à des résultats expérimentaux obtenus par diffusion de lumière. Ceux-ci montrent une diminution du rayon des polymères, montrant ainsi la présence des forces attractives entre monomères.

Bibliographie

- [1] J.C. Charmet, P.G. de Gennes *J. Opt. Soc. Am.*, **73**, 12, 1984 1777-1784
- [2] R. Schack *Thèse, Université Ludwig-Maximilian, Munich, 1986*
- [3] T. Ebisawa, N. Achiva, S. Yamada, T. Akiyoshi, S. Okamoto *J. Nucl. Sc. Tech.*, **16**, 9, 1979 647-659
- [4] V.F. Sears *Neutrons News*, **3**, 1992 No. 3
- [5] J. M. Blatt, V. F. Weisskopf *Theoretical nuclear physics* John Wiley & sons New York; Chapman & Hall, limited, London
- [6] L. Valentin *Le monde subatomique ; Noyaux et Particules, éd. Hermann*
- [7] J.J. Sakurai *Modern Quantum Mechanics*
- [8] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë *Mécanique quantique, éd Hermann, 1980*
- [9] E. C. Kemble *The fundamental principles of quantum mechanics with elementary applications, Dover Publications, Inc., New York*
- [10] H. Zhang, J.W. Lynn *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 1, 1993 77-80; *Phys. Rev. B*, **48**, 21, 1993 15893-15904
- [11] B. Fontana, J. Thomas *J. Phys. Chem.*, **65**, 1961 480

- [12] K. G. Barnett, T. Cosgrove, B. Vincent, D.S. Sissons, M. Cohen-Stuart
Macromolecules, **14**, 1981 1018
- [13] I.D. Robb, P. Smith *Eur. Polym. J.*, **10** 1974 1005
- [14] R. Varoqui, P. Déjardin *J. Chem. Phys.*, **66**, 1977 4395
- [15] M. Kawaguchi, H. Hayakawa, A. Takahashi *Macromolecules*, **16** 1983 631
- [16] R. Ober, L. Paz, C. Taupin, P. Pincus, S. Boileau *Macromolecules*, **16**, 1983 143
- [17] J. N. Israelachvili, M. Tirrell, J. Klein, Y. Almog *Macromolecules*, **17**, 1984 204
- [18] G. Hadziioannou, S. Patel, S. Granick, M. Tirrel *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1986 2869
- [19] M. Tirrell, S. Patel, G. Hadziioannou *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **84**, 1987 4725
- [20] M. A. Ansarifar, P. F. Luckham *Polymer*, **29**, 1988 329
- [21] H. J. Taunton, C. Toprakcioglu, J. Klein *Macromolecules*, **21**, 1988 3333
- [22] J. Marra, M. L. Hair *Colloids Surf.*, **34**, 1988 215
- [23] J. M. H. M. Scheutjens, G. J. Fleer *J. Phys. Chem.* **83**, 1979 1619; *J. Phys. Chem.*
84, 1980 178
- [24] D. Beaglehole *J. Chem. Phys.*, **73**, 1980 3366
- [25] J. W. Schmidt, M. R. Moldover *J. Chem. Phys.*, **83**, 1985 1829; J. W. Schmidt *Phys.*
Rev. A **41**, 1990 885
- [26] B. Heidel, G. H. Findenegg *J. Phys. Chem.*, **88**, 1984 6575; A. Hirtz, W. Lawnik,
G. H. Findenegg *Colloids Surf.*, **51**, 1990 405

- [27] B. M. Law *Phys. Rev. Lett.*, **67**, 1991 1555
- [28] C. Franck, S. E. Schnatterly *Phys. Rev. Lett.*, **48**, 1982 763 ; M. Schlossman, X.-L. Wu, C. Franck *Phys. Rev. B*, **31**, 1985 1478
- [29] D. Beysens, S. Leibler *J. Physique*, **43**, 1982 L133
- [30] A. J. Liu, M. E. Fischer *Physical Review A*, **40**, 12, 1989 7202-7221
- [31] L. Peliti, S. Leibler *J. Phys. C*, **16**, 1983 2635-2640 ; S. Leibler, L. Peliti *J. Phys. C*, *bf* **30**, 1982 L403-L407
- [32] H. W. Diehl, M. Smock *Phys. Rev. B*, **47**, 10, 1993 5841-5848 ; *Erratum* **48**, 9, 1993 6740
- [33] P. G. de Gennes *Macromolecules*, **14**, 1981 1637
- [34] P. G. de Gennes, P. J. Pincus *Phys. Lett.*, **44**, 1983 L241
- [35] E. Eisenriegler, K. Kremer, K. Binder *J. Chem. Phys.*, **77**, 1982 6296
- [36] S. Dietrich, R. Schack *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1987 140
- [37] G. Jannink, B. Farnoux, J. des Cloizeaux *J. Phys. Colloq. France*, **50**, 1989 C7-67
- [38] O. Guiselin *J. Phys. France*, **50**, 1989 3407
- [39] O. Guiselin *Europhys. Lett.*, **17**, 1992 57
- [40] O. Guiselin, G. Jannink, J. des Cloizeaux *Makromol. Chemie, Makromol. Symp.*, **62**, 1992 19

- [41] E. Bouchaud, B. Farnoux, X. Sun, M. Daoud, G. Jannink *Europhys. Lett.*, **2**, 1986
315
- [42] P. G. de Gennes *communication privée*
- [43] A. Sans, G. Jannink *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 1994 481
- [44] H. Zhao, A. Penninckx-Sans, L. T. Lee, D. Beysens, G. Jannink *soumis à Phys. Rev. Lett.*
- [45] O. Guiselin *Thèse, Université Paris VI, 1992*
- [46] M. Abramovitz, I. A. Stegun *Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs, and Mathematical Tables, ed. John Wiley & sons, New York*
- [47] A. Lapp *Thèse, Université Louis Pasteur Strasbourg, 1987*
- [48] G. Jannink *J. Phys. I France*, **3**, 1993 1405-1415
- [49] *C. R. Acad. Sci. B*, 287, 1978 207
- [50] T. C. Lubinsky, M. H. Rubin *Phys. Rev. B*, **12**, 1975 3885
- [51] B. Farnoux *Neutron Scattering in the 'nineties, Conf. Proc. IAEA in Jülich, 14-18 janvier 1985* 205-209
- [52] X. D. Sun *Thèse, Université Paris Sud, Orsay, 1988*
- [53] C. Houessou, P. Guenoun, R. Gastaud, F. Perrot, D. Beysens *Phys. Rev. A*, **32**, 3, 1985 1818-1833
- [54] Robert L. Scott *J. Chem. Phys.*, **17**, 3, 1949 268-279

- [55] A. Dondos, H. Benoit *Makromol. Chem, bf* **133**, 1970 119
- [56] A.R. Shultz, P.J. Flory *J.Polymer.Sci*, **XV**, 1955 231-242
- [57] F. Brochard, P.G. de Gennes *Ferroelectrics*, **30**, 1980 33-47
- [58] J.J. Magda, G.H. Fredrickson, R.G. Larson, E. Helfand *Macromolécules*, **21**, 1988 726-732
- [59] M. G. Brereton, T. A. Vilgis *J. Phys. France*, **50**, 1988 245
- [60] T. A. Vilgis, R. Borsali *Macromolecules*, **23**, 1990 3172
- [61] T. A. Vilgis, P. Haronska *Acta Polymerica*, **45**, 1994 164
- [62] A. Sariban, K. Binder *Macromolecules*, **21**, 1988 711
- [63] A. Weyersberg, T. A. Vilgis *Phys. Rev. E*, **48**, 1993 377
- [64] M. Doi, S. E. Edward *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, Oxford, 1976
- [65] J. F. Negele, H. Orland *Quantum Many-Body Systems*, Addison Wessley, New York, 1991
- [66] M. Le Bellac *Des phénomènes critiques aux champs de jauge*, Interéditions/éditions du CNRS, 1988
- [67] T. A. Vilgis, A. Sans, G. Jannink *J. Phys. II, France*, **3**, 1993 1779-1786
- [68] W. Theobald, A. Sans-Penninckx, G. Meier, T. A. Vilgis *soumis à J. Phys.*
- [69] A. J. Liu, M. E. Fisher *J. Stat. Phys.*, **58**, 1990 431-442

Table des figures

1.1	Schéma de principe de la réflexion	16
1.2	Courbe de Fresnel	24
1.3	Schéma d'un profil d'indice en escalier	25
1.4	Réflexivité d'un potentiel en escalier	26
1.5	Section efficace noyau/neutron	34
1.6	Phénomène de résonance	36
1.7	Résonances - section efficace	38
1.8	Schéma d'une lamelle et sa modélisation	42
1.9	Transmission d'un puits de potentiel	43
1.10	Couche déposée sur un substrat : résonance	47
1.11	Réflexivité pour un potentiel exponentiel	50
3.1	Allure générale d'un profil d'adsorption	74
3.2	Profil de concentration d'une solution diluée de polymères infinis	76
3.3	Profil de concentration d'une solution diluée de polymères finis	78
3.4	Réflexivité d'une solution diluée de polymère infini (solvant θ)	84
3.5	Développement de la réflexivité au voisinage de la réflexion totale	89
3.6	Réflexivité d'une solution diluée de polymère infini (bon solvant)	91
3.7	Hauteur de la discontinuité en fonction de l'exposant	95

3.8	Hauteur de la discontinuité en fonction de l'exposant pour différentes valeurs de δ	97
3.9	Hauteur de la discontinuité en fonction de δ pour différentes valeurs de l'exposant	97
3.10	Hauteur de la discontinuité en fonction de z_0 pour différentes valeurs de l'exposant	98
3.11	Réflexivité pour du PDMS en solution dilué dans du toluène	101
3.12	Réflexivité pour du PDMS en solution diluée dans un solvant θ	102
3.13	Profil de concentration en polymères en solution semi-diluée	103
3.14	Réflexivité d'une solution de polymère semi-diluée, $\alpha = 1$	108
3.15	Réflexivité d'une solution de polymère semi-diluée, $\alpha = \frac{4}{3}$	110
4.1	Profil de concentration "loi de puissance-exponentielle" en fonction de la température	133
4.2	Profil de concentration "loi de puissance-exponentielle"	133
4.3	"Profil coupé" en fonction de la température	134
4.4	Variation du profil en fonction de a	135
4.5	Dépendance du profil de concentration en c	136
4.6	Influence de l'exposant sur le profil de concentration	137
4.7	Influence de m_0 sur $\delta\phi$	138
4.8	Comparaison des différents profils de concentration	139
4.9	Méthode de résolution brute	141
4.10	Résolution pour deux valeurs différentes de Z	142
4.11	Fiabilité de la méthode de résolution	144

4.12	Influence du paramètre de “coupure” z_0 sur la réflectivité	146
4.13	Influence du paramètre de “coupure” a_0 sur la réflectivité	146
4.14	Influence du paramètre d’amplitude m_0 sur la réflectivité	147
4.15	Influence du paramètre c sur la réflectivité	148
4.16	Influence de l’exposant sur la réflectivité	149
4.17	Différents modèles de profil de concentration	150
5.1	Schéma du réflectomètre DÉsir	157
5.2	Schéma du montage de régularisation de température	159
5.3	Influence de la résolution angulaire	164
5.4	Influence de la résolution angulaire sur la discontinuité	165
5.5	Courbes de réflectivité expérimentales	168
5.6	Comparaison de la courbe expérimentale $t = 5,6.10^{-2}$ avec une courbe de Fresnel	169
5.7	Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 5,6.10^{-2}$	172
5.8	Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 10^{-2}$	173
5.9	Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 9,8.10^{-4}$	173
5.10	Profils de concentration correspondant aux courbes mesurées	174
5.11	Ajustement de la réflectivité à la température réduite $t = 9,8.10^{-4}$ par un profil exponentiel	175
5.12	Ajustements avec le profil “sinus hyperbolique”	177
5.13	Ajustements avec le profil “approximation champ moyen”	178
6.1	Evolution de la concentration réduite en fonction de θ	196

6.2	Rayon de giration en fonction du paramètre d'interaction de Flory χ	210
6.3	Séparation des domaines $A > 0$ et $A < 0$ en fonction de χ_{AB}	221
6.4	Variation de la quantité ak^* en fonction de χ_{AB}	222

L'effet des forces attractives est particulièrement intéressant au voisinage d'un point critique. Dans un système liquide, les forces attractives présentes sont de deux natures : les forces liées au volume de la solution et celles engendrées par la présence de la surface ou d'une interface. Dans la première situation, les forces attractives sont d'autant plus importantes que le système est dans un domaine critique. L'exemple choisi pour cette étude est une solution de polymère dans un mélange de deux solvants. Une formulation en termes d'intégrales de chemins dans le cadre de la physique statistique nous a amenés à retrouver des résultats connus sur la conformation de la chaîne de polymère en présence de deux solvants (effondrement du polymère sur lui-même) loin du point critique et d'étendre ces résultats à la région critique. Dans le cas des forces attractives engendrées par la surface dans des systèmes critiques (ici polymère de taille infinie en solution et mélange binaire près du point de démixtion), le profil d'adsorption créé par l'attraction d'une espèce par la surface, suit une loi d'échelle. Les méthodes optiques habituellement utilisées pour l'étude de ces systèmes ne donne pas de signature caractéristique d'un profil de concentration en loi de puissance. Dans le cas où le potentiel d'interaction entre rayonnement et matière est attractif, la réflectivité donne une marque distincte de l'existence de la loi d'échelle sous la forme d'une, résonance. Après des prédictions théoriques, nous avons utilisé cette méthode sur un mélange binaire (méthanol/cyclohexane D12) pour mettre en évidence expérimentalement une pseudo-discontinuité de réflectivité et donc l'existence de la loi de puissance dans le profil d'adsorption critique.

Mots clés

Réflectivité

Neutrons

Adsorption critique

Phénomènes critiques

Mélange binaire

Polymère en solution

Intégrales de chemin

Physique statistique