

PHYSIQUE DES SURFACES ET DES INTERFACES. — *Transitions de monocou-
ches à molécules polaires.* Note de **David Andelman, Françoise Brochard, Pierre-Gilles de
Gennes**, Membre de l'Académie, et **Jean-François Joanny**.

Lors d'une transition (par ex. liquide L/gaz G) dans une monocouche de Langmuir, la phase la plus concentrée (L) a un moment dipolaire moyen (vertical) assez élevé, et révélé par les mesures de potentiel de contact. Nous montrons que les interactions entre dipôles (faibles, mais à longue portée) doivent bouleverser l'interprétation du diagramme de phase : il apparaît une phase « supercristal » avec un arrangement périodique des régions L et G, et des mailles très variables selon la température et la force des dipôles.

SURFACE AND INTERPHASE PHYSICS. — Monolayer transitions with polar molecules.

At a transition (e.g. liquid L/Gas G) in a Langmuir monolayer, the more concentrated phase (L) has a non zero average dipole moment (along the vertical direction) which is commonly detected by measurements of the contact potential. We show here that the weak, long range (r^{-3}) interactions between dipoles change drastically the interpretation of the phase diagram: in a significant part of the traditional coexistence region, we expect a supercrystal phase, where the L and G regions build a spatially periodic arrangement, with periods $\sim 10^3$ Å.

I. DIPÔLES ET ÉNERGIES. — Les molécules amphiphiles qui forment une monocouche à la surface de l'eau [1] portent en général un moment dipolaire μ non nul. La moyenne de ces moments est dirigée verticalement (Oz) et donne une densité de polarisation à deux dimensions :

$$(1) \quad m = \Sigma^{-1} \langle \mu_z \rangle \quad (\Sigma = \text{surface par tête}).$$

Le moment dépend fortement de la concentration φ :

$$(2) \quad \varphi = \Sigma_0 / \Sigma \quad (\Sigma_0 = \text{surface compacte}).$$

On détermine classiquement $m(\varphi)$ par l'intermédiaire du potentiel de contact $V(2)$. Par exemple, si les moments μ sont immergés dans la partie aqueuse, et si celle-ci a partout la constante diélectrique macroscopique ϵ , on a :

$$(3) \quad V = 4 \pi m \epsilon^{-1}.$$

Gardons ce modèle et considérons maintenant une situation où la concentration φ varie de point en point dans le plan de la couche :

$$(4) \quad \varphi = \varphi_0 + \sum_q \delta\varphi_q e^{iq \cdot r}, \quad r = (x, y).$$

Alors un calcul électrostatique montre que, à q petit, l'énergie dipolaire D est modifiée par :

$$(5) \quad \delta D = - \frac{8 \pi}{\epsilon(\epsilon+1)} [m'(\varphi_0)]^2 \sum_q |q| \cdot |\delta\varphi_q|^2 = - \frac{\epsilon}{16 \pi(\epsilon+1)} \left[\frac{m'}{m} \right]^2 V^2(\varphi_0) \sum_q |q| \cdot |\delta\varphi_q|^2,$$

$$(6) \quad = -k \text{TK}(\varphi) \sum_q |q| \delta\varphi_q^2,$$

δD est négatif, et linéaire en q , ce qui caractérise une interaction répulsive en r^{-3} . Le coefficient K se relie assez directement au potentiel de contact $V(\varphi)$. En général K est petit, mais la forme singulière de (6) doit néanmoins avoir des effets que nous analyserons ci-dessous.

II. STATISTIQUE DES TRANSITIONS. — Pour fixer les idées, nous décrivons une transition liquide-gaz, à l'approximation des solutions régulières, avec une énergie libre de mélange

par « site » (de surface Σ_0) $F(\varphi)$:

$$(7) \quad \frac{F(\varphi)}{kT} = \frac{1}{N} \varphi \ln \varphi + (1-\varphi) \ln(1-\varphi) + \chi \varphi(1-\varphi).$$

La facture N^{-1} dans le premier terme est réminiscent de la théorie de Flory Huggins [3] pour les systèmes polymère solvant : $N (> 1)$ serait le nombre de sites Σ_0 occupés par un amphiphile couché sur l'interface. L'usage de cette forme est ici imparfait, puisque les molécules se redressent en phase liquide, mais le facteur N permet de rendre compte, à l'ordre 0, de la forte dissymétrie des courbes de coexistence ([4], [5]). Le paramètre $\chi > 0$ décrit l'enthalpie de mélange; il incorpore les interactions attractives (dominantes) entre molécules, et aussi l'effet moyen des répulsions dipoles-dipoles.

Plaçons-nous au voisinage du point critique (φ_c, χ_c) :

$$\varphi = \varphi_c + \Psi(\mathbf{r}),$$

$$\chi = \chi_c + \frac{1}{2} \Delta.$$

L'énergie libre (7) se développe sous la forme :

$$(8) \quad \frac{F - F_c}{kT} = -\Delta/2 \Psi^2(\mathbf{r}) + \frac{1}{4} \mathbf{B} \Psi^4(\mathbf{r}).$$

(Il n'y a pas de termes en Ψ^3 lorsque χ est indépendant de φ .) Il faut ajouter à (8) les termes de variation spatiale F_g :

$$(9) \quad \frac{F_g}{kT} = \Sigma_0 \sum_q \left[-\mathbf{K}(\varphi) q + \frac{1}{2} \mathbf{L}(\varphi) q^2 \right] |\Psi_q|^2.$$

Ici $\mathbf{L}(\varphi)$ provient des interactions attractives entre proches voisins. La fonctionnelle (9) fait apparaître un vecteur d'onde optimal :

$$(10) \quad q^* = \mathbf{K}(\varphi) / \mathbf{L}(\varphi).$$

Une équation analogue à (10) a été obtenue en premier par Garel et Doniach [6] à propos d'un problème similaire : film ferromagnétique avec moments normaux au plan du film, et incorporation des interactions dipolaires.

En prenant $V = 0,1 \text{ V}$, les équations (5), (6), (11) donnent $(q^*)^{-1} \sim 1000 \text{ \AA}$. La période spatiale est donc assez grande. Ceci est lié à la faiblesse des interactions dipolaires, mesurées par le paramètre sans dimension :

$$(11) \quad \eta = q^*(\varphi_c) \Sigma_0^{1/2} = \mathbf{K} \mathbf{L}^{-1} \Sigma_0^{1/2}.$$

(a) *Près du point critique*, la monocouche tend à réaliser une phase spatialement modulée, de maille $2\pi/q^*$, que nous appellerons un *super cristal*. L'ordre peut-être smectique (un seul vecteur q^*) triangulaire (trois vecteurs q^*), etc. La stabilité comparée des solutions smectique et triangulaire est discutée dans la référence [6]. Près de l'axe du domaine de coexistence ($\Psi = 0$) c'est la phase smectique qui est stable. Près de la courbe de coexistence, c'est une phase triangulaire formée d'un réseau régulier d'îlots (à peu près circulaires).

(b) *A plus basse température*, le calcul à une composante q^* n'est plus valable : on peut raisonner en termes de *domains* L ou G , séparés par des interfaces minces (d'épaisseur ξ). Pour le cas d'une structure « zébrée » (smectique : bandes L et G alternées) on trouve par sommation de Poisson sur l'équation (7), un gain d'énergie

dipolaire par centimètre carré :

$$(12) \quad D = \frac{4}{\pi M} k T K (\varphi_L - \varphi_G)^2 \log_e (M/\xi)$$

(où M est la période des zébrures, et où on a pris $\bar{\varphi} = \varphi_c$ exactement).

On sacrifie par contre une énergie interfaciale :

$$(13) \quad F_{\text{int}} = \frac{2\gamma}{M},$$

où γ est l'énergie de 1 cm d'interface L/G. En optimisant (12 + 13) on arrive à :

$$(14) \quad M \cong \xi \exp \left| \frac{\pi\gamma}{2kTK(\varphi_L - \varphi_G)^2} \right|,$$

M devient exponentiellement grand dès que :

$$(15) \quad \gamma \Sigma_0 \gtrsim k T \eta (\varphi_L - \varphi_G)^2.$$

Dans l'approximation de champ moyen des équations (8) et (9) ceci correspond à $\eta \gtrsim \Delta^{1/2}$.

III. CONCLUSIONS. — 1. Toute transition de monocouches formées avec des molécules polaires doit faire intervenir une phase *super cristal*, formées d'îlots qui se repoussent par interactions dipolaires.

2. L'importance de l'effet dépend de la valeur de η [équation (11)] : η est sans doute petit dans les cas usuels ($\eta < 10^{-2}$) mais il augmente si : (a) les dipôles sont forts (ex : lécithines) et peu immergés; (b) le liquide support a une constante diélectrique ϵ moins élevée que celle de l'eau (en gros $\eta \sim \epsilon^{-2}$). Par contre, pour les surfactants non ioniques, η doit être très faible.

3. L'échelle de taille des îlots est $\Sigma_0^{1/2} \eta^{-1}$ près du point critique, mais augmente exponentiellement à basse température. Il faut rapprocher ceci de certaines observations sur les figures de croissance de films de phosphatidyl-choline à la transition liquide-solide [7] = on y voit des structures périodiques à l'échelle de quelques dizaines de microns. Notons toutefois qu'il ne s'agit pas d'un état d'équilibre (les tailles croissent dans le temps) et que les anisotropies spécifiques de la phase solide peuvent peut-être jouer aussi un rôle [8].

4. Les détails du diagramme de phase sont sûrement plus complexes que notre discussion ne le suggère. Par exemple, Garel et Doniach discutent la *fusion* éventuelle du super cristal [6]. Ceci n'est probablement pas observable à l'équilibre thermique à petit (ou les îlots sont gros et leur interactions fortes, $\sim \eta^{-1}$). Mais des bruits non thermiques (mécaniques...) peuvent détruire l'arrangement périodique.

5. Mais, indépendamment de ces détails, il est clair que les effets dipolaires doivent être inclus dans la discussion de la plupart des transitions de monocouches. Il est même peut-être possible que certaines transitions « expansé/condensé » puissent s'interpréter par ce mécanisme : en effet, dans les régions où existe un super cristal, la dérivée de la pression de Langmuir par rapport à la surface $\partial\Pi/\partial\Sigma$ n'est pas nulle.

Nous avons bénéficié de discussions sur ces questions avec D. Canell, M. W. Kim, W. Helfrich et H. McConnell.

Remise le 17 juin 1985.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Voir par exemple : G. GAINES, *Insoluble monolayers at liquid gas interface*, Wiley, N.Y., 1966.
- [2] M. PLAISANCE et L. SARAGA, *Comptes rendus*, 270, série C, 1970, p. 1269-1272.
- [3] P. FLORY, *Principles of polymer chemistry*, Cornell University Press, 1971.
- [4] G. A. HAWKINS et G. BENEDEK, *Phys. Rev. Lett.*, 32, 1974, p. 524.
- [5] M. W. KIM et D. CANELL, *Phys. Rev. Lett.*, 35, 1975, p. 885.
- [6] T. GAREL et S. DONIACH, *Phys. Rev.*, B 26, 1982, p. 325.
- [7] R. M. WEIS et H. MCCONNELL, *Nature*, 310, 1984, p. 5972; H. MCCONNELL, L. TAMM et R. M. WEIS, *Proc. Nat. Acad. Sc. U.S.A.*, 81, 1984, p. 3249.
- [8] M. MARDER, H. L. FRISCH, J. S. LANGER et H. MCCONNELL, *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 81, 1984, p. 6559.
- [9] L. LANDAU et I. M. LIFSHITZ, *Statistical physics*, Pergamon, 1958.

*Collège de France, Laboratoire de Physique de la Matière condensée,
75231 Paris Cedex 05.*