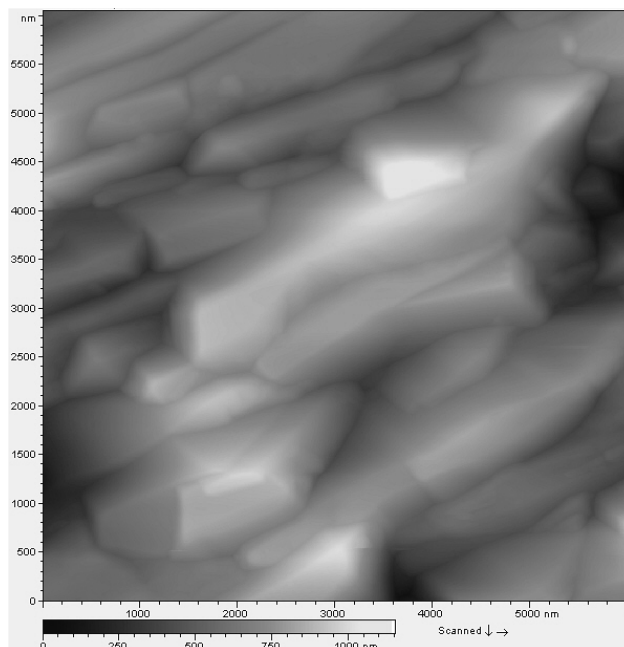
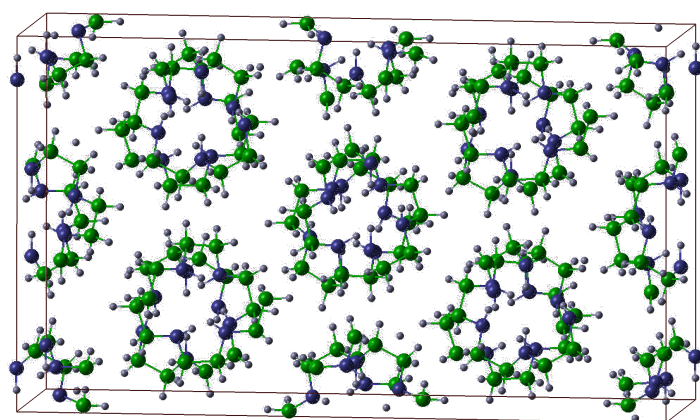


La polyéthylènimine obtenue par oxydation anodique de l'éthylènediamine, bien que greffée sur une surface, peut présenter différents états (solide ou amorphe) selon le taux d'humidité. La formation de cristaux sur les surfaces d'électrodes peut être observée au microscope AFM (Figure ci-dessous).

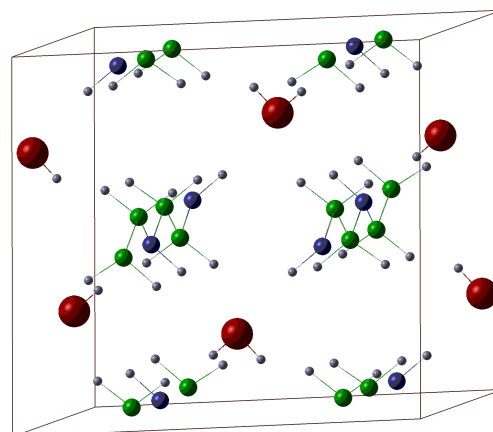


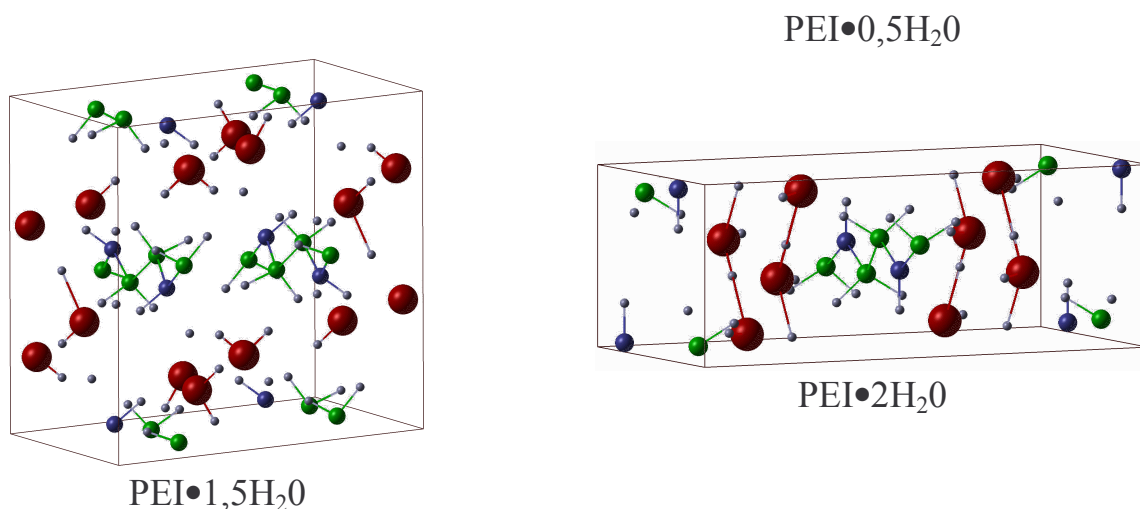
cristaux de PEI-L électropolymérisée sur Si de type p (100).

La structure cristalline de certaines polyéthylènimines existe soit sous forme anhydre soit sous forme hydratée. Certaines sont incomplètes (PEI anhydre) d'autres avec des coordonnées redondantes ce qui entraîne des structures erronées (formes hydratées). Ces structures (Figures ci-dessous) ont été étudiées par calculs *ab initio* périodiques afin de calculer certaines propriétés physico-chimiques une fois relaxées dans un niveau de théorie donné. En effet, il y a peu ou pas du tout de données concernant les propriétés électroniques de ces polymères alors qu'ils sont largement utilisés.



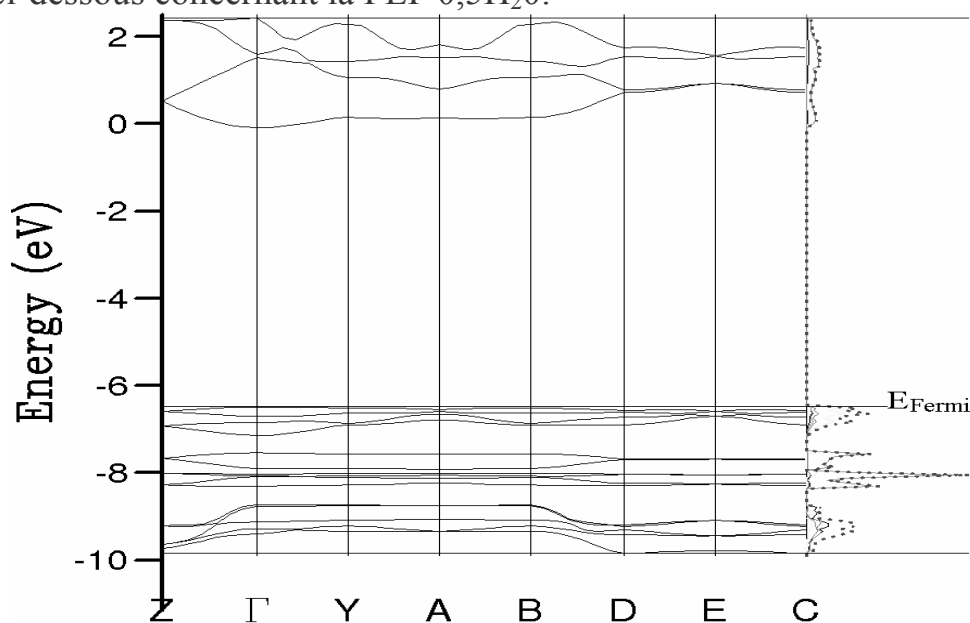
PEI anhydre





Structures cristallines des polyéthylénimes optimisées

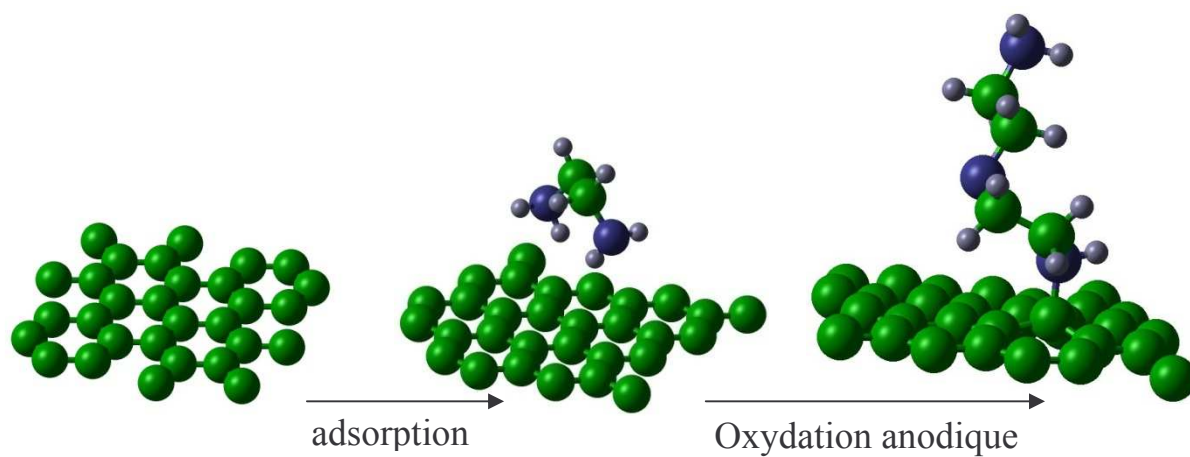
Parmi les résultats obtenus, on a vérifié du point de vue théorique qu'il s'agit de polymères isolants à grand gap, de l'ordre de 6 eV, comme illustré figure ci-dessous concernant la PEI•0,5H₂O.



Structure de bandes et DOS total de la PEI•0,5H₂O

La suite aux travaux décrits précédemment concerne la modélisation d'une surface d'électrode (graphite pour l'instant) modifiées par une espèce électroactive bifonctionnelle (diamine primaire) dans la première étape de la réaction électrochimique : adsorption, oxydation anodique et dimérisation (figures ci-dessous).

Cela constitue un travail émergent qui repose surtout sur des mesures de spectroscopies (IR, Raman et XPS) qui serviront de comparaison avec les résultats théoriques.



Modélisation des premières étapes du mécanisme d'oxydation anodique de l'EDA sur graphène conduisant au dimère par calculs *ab initio* périodiques (B3LYP/6-21G).