Méthodes optiques de détermination de la grandeur de la diffusion des particules *

Par H. Benoit

Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg

Résumé

Parmi les méthodes optiques utilisées pour étudier les macromolécules en suspension dans un liquide, la diffusion de la lumière est celle qui a pris, ces dernières années, le plus d'importance. Les mesures absolues d'intensité diffusée permettent de mesurer des poids moléculaires dans un domaine allant de quelques centaines à plusieurs millions. L'étude de la répartition angulaire de la lumière diffusée permet de mesurer les dimensions moléculaires par la détermination du rayon de giration. Quand les molécules sont très grandes il est possible d'avoir des informations sur le type de configurations qu'elles présentent et la polydispersité du système.

Quelques applications de cette méthode à l'étude des polymères sont présentées.

On donne aussi quelques résultats sur l'étude de l'anisotropie moléculaire qui permet de préciser certaines configurations.

Enfin dans une dernière partie on montre que l'étude de la diffusion de la lumière dans des systèmes orientés, soit par champ électrique soit par un écoulement, permet de mesurer leur constante de diffusion de rotation et de ce fait d'obtenir des informations sur leur structure.

1. Méthodes expérimentales

Le problème qui se pose à l'expérimentateur consiste à étudier la lumière que diffuse une solution et à caractériser l'intensité et dans certains cas l'état de polarisation du faisceau diffusé. Ce problème est maintenant résolu de façon satisfaisante et il existe de nombreux appareils commerciaux qui permettent des mesures tout-à-fait correctes. Une des difficultés majeures est due à la petitesse de l'intensité diffusée par rapport à l'intensité du faisceau incident (elle peut être de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5}) ce qui exige d'éliminer toute lumière parasite. En particulier les réflections qui se produisent à la traversée de la cellule contenant la solution à étudier peuvent être très gênants, aussi utilisons-nous à Strasbourg un appareil dans lequel cette cellule est immergée dans du benzène ou un liquide à point d'ébulliton élevé[1,2] dont l'indice est très voisin de celui du verre. La figure 1 donne un schéma du dispositif utilisé: le photomultiplicateur peut tourner autour de l'axe de la cellule ce qui permet de mesurer l'intensité diffusé pour des angles compris entre 30° et 150°.

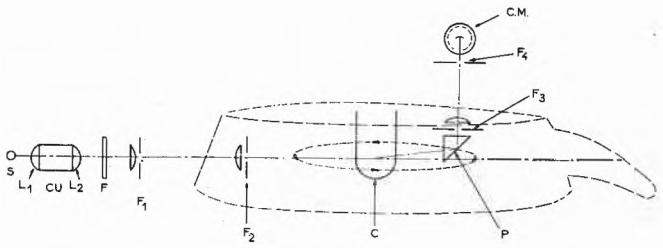


Fig. 1. Schéma du photogoniodiffusomètre d'après Wippler et Scheibling[1]. – *S* lampe à vapeur de mercure, F_1 F_2 F_3 F_4 fentes de définition des faisceaux, $L_1 L_2$ Ca condenseur formant cuve à sulfate du cuivre, *F* filtre, *c* cellule de mesure, *C.M.* Photomulplicateur (R.C.A., 931A), *P* prisme renvoyant le faisceau diffusé ver le haut

La mesure de l'intensité absolue est effectuée en remplaçant le produit à étudier par un tube scellé conenantt du benzène pur dont la constante de Rayleigh a été déterminée par de nombreux expérimentateurs[3]. Enfin un thermostat permet de maintenir la température du système à une valeur bien déterminée.

Quand les molécules sont petites devant la longueur d'onde λ de la lumière utilisée c'est-à-dire quand leurs dimensions sont inférieures à $\lambda/20$, elles peuvent être considérées comme ponctuelles. L'intensité dépend de

* Presenté aux journées scientifique à l'occasion du 2e salon international de la technique de laboratoire, de la technique de mesure et de l'automatique en chimie, du 15 au 20 octobre 1962, à Bâle.

[1] C. Wippler et G. Scheibling, *J. Chim. Physique 51* (1954) 201.
[2] M. Gubler, C. Reiss et H. Benoit, *J. Chim. Physique 59* (1962) 42.
[3] K. A. Stacey, *Light Scattering in Physical Chemistry*, Butterworth, Londres 1956.

l'angle d'observation, selon des lois simples. Quand au contraire les molécules sont grandes devant la longueur d'onde, il se forme des interférences entre les vibrations émises par différents centres diffusants et il devient intéressant d'étudier, à côté de la valeur absolue de l'intensité diffusée, sa variation avec l'angle d'observation. Nous traiterons donc les deux problèmes successivement en montrant le type d'informations que cette technique a permis d'obtenir.

2. Etude de la valeur absolue de l'intensité diffusée

J. CABANNES[4] en 1916 a montré que l'on pouvait déterminer le nombre d'Avogadro en mesurant l'intensité diffusée par un gaz. En effet, appelons α la polarisabilité d'une molécule supposée isotrope (α est le rapport du moment induit dans les molécules au champ excitateur E). Chaque molécule rayonne comme un dipole de Hertz et l'intensité diffusée dans une direction qui fait l'angle θ avec le rayonnement incident est donnée par la formule[5]:

$$I = \frac{8\pi^4}{\lambda^4} N\alpha^2 E^2 (1+\cos^2\theta), \qquad (1)$$

où λ est la longueur d'onde dans le vide de la lumière utilisée, N le nombre de centres diffusants. La quantité α est liée à l'indice de réfraction n du milieu et si l'on appelle R_θ la constante de Rayleigh du milieu c'est-à-dire le rapport de l'intensité diffusée par un volume unité à l'éclairement produit par le faisceau incident, on peut écrire:

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} \frac{(n-1)^2}{N\varrho} M \qquad (2)$$

en appelant M la masse moléculaire du corps dissous, ϱ son poids spécifique et N le nombre d'Avogadro. Quand on a affaire à une solution, il faut, pour mettre en évidence la contribution du soluté à la diffusion, introduire une polarisabilité apparente α^* liée à la différence entre l'indice du soluté et celui du solvant. Cette quantité est déterminée par l'étude de la différence entre l'indice n de la solution et celui n_0 du solvant, différence qui est proportionnelle à la concentration c et que l'on met sous la forme:

$$n - n_0 = c \frac{dn}{dc}.$$

Avec ces notations la difference R_θ entre la constante de Rayleigh de la solution et celle du solvant prend la forme[6]

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{Mc}{N} (1+\cos^2\theta). \qquad (3)$$

Cette formule qui permet de calculer la masse moléculaire du soluté ne s'applique qu'aux solutions infiniment diluées. Elle montre comment on peut calculer la masse moléculaire à partir des mesures de R_θ et de c; elle montre aussi que l'effet est d'autant plus grand que la masse moléculaire est plus grande et que de ce fait cette technique est très adaptée à la mesure des poids moléculaires importants. On peut montrer facilement que quand le milieu est polydispersé c'est la masse moyenne en poids $\sum c_i M_i / \sum c_i$ que l'on mesure, ce qui fait que les résultats sont faussés dès qu'il y a des agrégats dans la solution et qu'il faut avoir soin d'éliminer les poussières avant les mesures car leur présence fausse complètement les résultats.

La théorie que nous venons de présenter est très simple, on peut la généraliser de plusieurs façons.

a) On peut tout d'abord montrer en utilisant la théorie d'Einstein[7] basée sur l'étude des fluctuations que si la concentration devient plus élevée R peut se mettre sous la forme

$$R = R_\theta \frac{1}{1 + 2A_2 c/M + 3A_3 c^2/M} \qquad (4)$$

où R_θ est donné par l'équation (2) et ou $A_2 \cdot A_3$ sont les différents coefficients du viriel. On a donc là une méthode commode pour déterminer les propriétés thermodynamiques des solutions.

b) On peut enfin essayer de l'appliquer au cas ou l'on utilise pour solvant, non plus un liquide pur mais un mélange de solvants ou une solution d'un corps micromoléculaire. Du fait de l'existence d'une absorption préférentielle la composition du solvant est modifiée au voisinage de la macromolécule et la formule (3) n'est plus applicable. On peut la généraliser soit en utilisant les procédés de la mécanique statistique[8,9] soit en utilisant un modèle moléculaire simple[10]. On montre ainsi que la diffusion de la lumière fournit une mesure de l'adsorption d'un des solvants et qu'une méthode qui élimine cet effet consiste à utiliser comme solvant de référence, aussi bien pour les mesures de constantes de Rayleigh que pour les mesures d'indice, le solvant qui est en équilibre de dialyse avec la solution[11].

c) Enfin un problème intéressant est celui qui est fournit par l'étude des copolymères formés par l'addition de deux types de monomères A et B. Les méthodes chimiques ne permettent que de déterminer la composition pondérale globale de l'échantillon x_0 mais ne fournissent aucune indication sur l'hétérogénéité en composition des molécules présentes dans l'échantillon. On constate expérimentalement que quand les indices de réfraction des deux monomères sont différents la masse moléculaire déterminée par application de la formule (3) dépend de l'indice du solvant et devient infinie quand la différence entre l'indice moyen du polymère et celui du solvant tend vers zéro (fig. 2). Ce fait est lié aux hétérogénéités

[4] J. CABANNES, *La diffusion moléculaire de la lumière*, Presses Universitaire, Paris 1929.
[5] Lord RAYLEIGH, *Phil. Mag. 47* (1899) 375.
[6] P. DEBYE, *J. Physic. Chem. 51* (1947) 18.
[7] A. EINSTEIN, *Ann. Physik 33* (1910) 1275.
[8] J. G. KIRKWOOD et R. J. GOLDBERG, *J. Chem. Physics 18* (1950) 54.
[9] W. H. STOCKMAYER, *J. Chem. Physics 18* (1950) 58.
[10] C. STRAZIELLE et H. BENOIT, *J. Chim. Physique 58* (1961) 675.
[11] H. EISENBERG et F. CASASSA, *J. Physic. Chem. 69* (1960) 753.

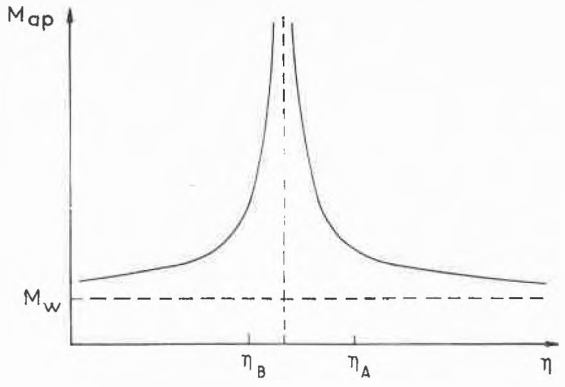


Fig. 2. Variation de la masse M_{ap} d'un copolymère en fonction de l'indice n du solvant. η_A et η_B représentent les indices des homopolymères A et B, la verticale en pointillé l'indice du copolymère

de l'échantillon. En appelant ϑ_A la quantité $\frac{dn}{dc}$ qui correspond au polymère A pur, ϑ_B la même quantité pour le polymère B et ϑ celle qui correspond à l'échantillon on peut montrer que la masse apparente M_{ap} est liée à ces quantités par la relation[12] :

$$M_{ap} = M_w + P\left(\frac{\vartheta_A - \vartheta_B}{\vartheta}\right) + Q\left(\frac{\vartheta_A - \vartheta_B}{\vartheta}\right)^2 \qquad (5)$$

où M_w est le poids moléculaire moyen en poids de l'échantillon et P et Q deux paramètres qui caractérisent l'hétérogénéité de l'échantillon et sont définis par les relations :

$$\begin{aligned} P &= \sum \gamma_i M_i (x_i - x_0) \\ Q &= \sum \gamma_i M_i (x_i - x_0)^2 \end{aligned} \qquad (6)$$

où γ_i est la concentration relative de l'espace de concentration pondérale x_i, la concentration pondérale globale étant x_0.

Cette relation montre que si l'on porte M_{ap} en fonction de $\frac{\vartheta_A - \vartheta_B}{\vartheta}$ les points se placent sur une parabole dont la construction permet de déterminer M_w P et Q et les masses en poids des parties A et B M_{wA} et M_{wB} (fig. 3).

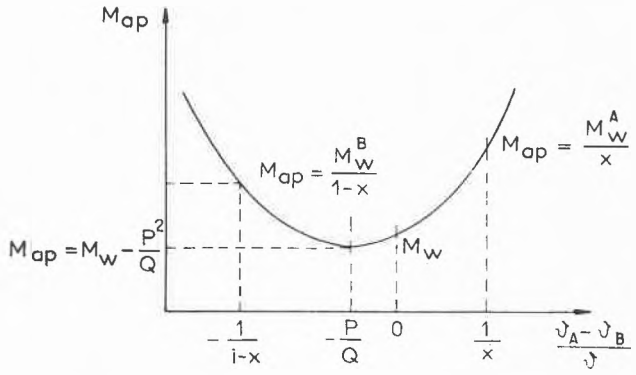


Fig. 3. Variation de M_{ap} en fonction de $(\vartheta_A - \vartheta_B)/\vartheta$ et mise en évidence des différentes valeurs que peut prendre M_{ap}

[12] W. Bushuk et H. Benoit, *Can. J. Chem. 38* (1958) 1616.

A titre d'exemple la figure 4 montre les résultats obtenus sur un copolymère polystyrène polymethacrylate de méthyle préparé par polymérisation anionique[13].

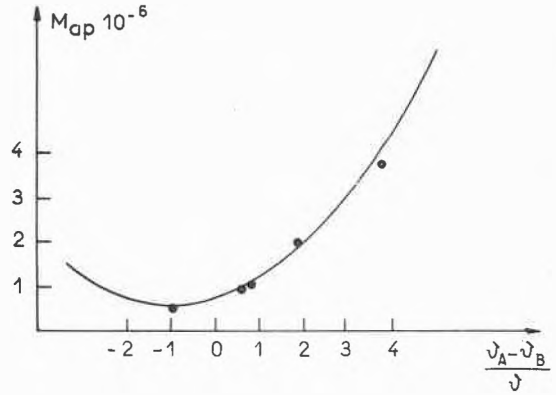


Fig. 4. Résultats expérimentaux obtenus sur un copolymère Polystyrène Polymethacrylate de méthyle

3. Etude de la répartition angulaire de la lumière diffusée

Quand l'indice des particules n'est pas très éloigné de celui du solvant, ce qui est pratiquement toujours réalisé dans le cas des macromolécules, on peut donner une formule générale très simple qui a été proposée par P. Debye et écrire à la place de la formule (3) :

$$R_\theta = \frac{2\pi^2}{\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2 \frac{Mc}{N} (1 + \cos^2\theta)\, P(\theta) \qquad (7)$$

où la quantité $P(\theta)$ n'est pas autre chose que la transformée de Fourier de la fonction de distribution des paires à l'intérieur de la molécule[14].

Debye[6] a montré que $P(\theta)$ pouvait se mettre sous la forme

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_i \sum_j \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}} \qquad (8)$$

où la double somme est étendue aux N^2 couples de centres diffusants; r_{ij} est la distance entre deux de ces centres diffusants et h la quantité $\frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2}$.

a) Détermination des rayons de giration

Une des propriétés importantes de cette expression est que l'on peut en obtenir un développement simple en fonction de h et écrire :

$$P(\theta) = 1 - \frac{\overline{R^2}}{3}\left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta\right)^2 \qquad (9)$$

en appelant $\overline{R^2}$ le carré moyen du rayon de giration de la particule autour de son centre de gravité. On voit donc qu'en traçant la courbe expérimentale $\frac{R(\theta)}{R(0)}$ en

[13] M. Leng et H. Benoit, *J. Polymer Sci. 57* (1962) 263.

[14] A. Guinier et G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-Rays*, John Wiley, New-York 1955.

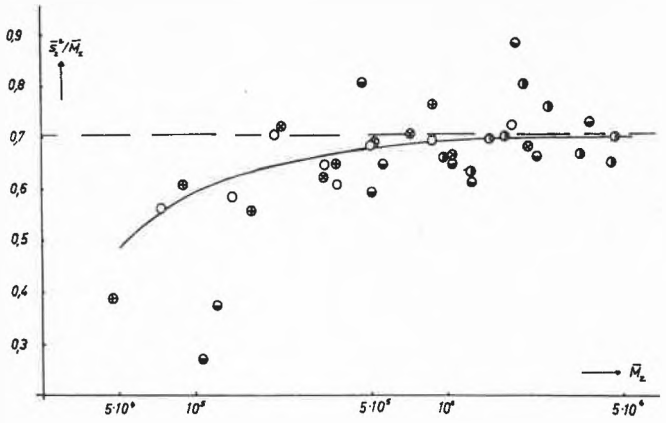


Fig. 5. Variation du rapport du carré du rayon de giration à la masse moléculaire en fonction de la masse moléculaire d'après A. MUNSTER[16] pour des nitrocelluloses en solution dans l'acétone. Les différents types de points correspondent aux résultats de différents experimentateurs. La courbe est une courbe théorique

fonction de $\sin^2 \theta/2$ on obtient une courbe dont la pente initiale renseigne sur les dimensions moléculaires et ceci indépendemment de tout modèle. Quand le système est polydispersé les dimensions moyennes que l'on détermine ainsi ne sont pas celles qui correspondent aux molécules ayant pour poids moléculaire la moyenne en poids : elles sont plus élevées ce qui nécessite un fractionnement soigné des produits avant la mesure de leurs dimensions. Nous donnerons deux exemples d'application de ce type de mesure.

On sait que quand une chaîne est gaussienne le carré de son rayon de giration est proportionnel à son poids moléculaire. Si elle est peu flexible ceci ne devient vrai que pour des masses moléculaires élevées. Pour les masses moléculaires faibles R^2/M est une fonction croissante de la masse et des courbes théoriques ont pu être tracées pour les chaînes aliphatiques en tenant compte

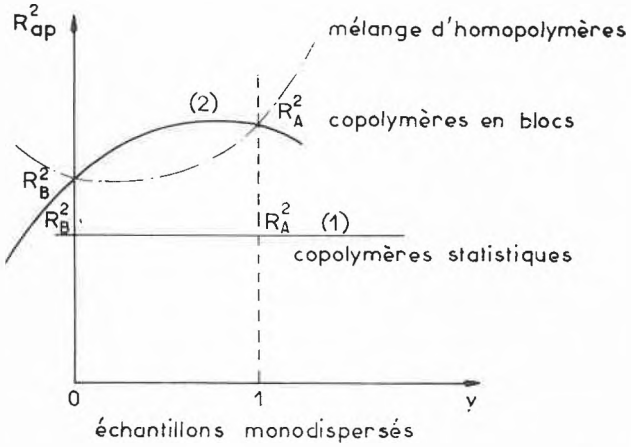


Fig. 6. Les différents types de courbes que l'on peut obtenir lorsqu'on étudie les variations du rayon de giration apparent en fonction de l'indice du solvant

des limitations de rotation[15], la figure 5 montre les résultats de mesures effectuées sur des nitrocelluloses par différents expérimentateurs[16].

Bien que la dispersion des points soit considérable, il y a un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience ce qui a permis de caractériser de façon précise la rigidité des chaînes de nitrocellulose.

L'étude du rayon de giration permet aussi de caractériser un copolymère à deux types de séquences. On peut en effet démontrer[17] que si R^2_A est le rayon de giration de la partie A, R^2_B celui de la partie B, le rayon de giration apparent mesuré dans un solvant d'indice donné se met sous la forme

$$\overline{R^2} = \frac{1}{\vartheta^2}\left(x^2 \vartheta_A^2 R_A^2 + (1-x)^2 \vartheta_B^2 R_B^2 + 2x(1-x)\vartheta_A \vartheta_B R_{AB}^2\right) \qquad (10)$$

en gardant les notations précédentes et en appelant R^2_{AB} la quantité

$$R^2_{AB} = \tfrac{1}{2}[R^2_A + R^2_B + \overline{D^2}] \qquad (11)$$

où $\overline{D^2}$ est le carré moyen de la distance des centres de gravité des partis du polymère correspondant aux monomères de type A et de type B.

Cette formule montre que si l'on utilise comme variable $y = x\,\frac{\vartheta_A}{\vartheta}$ les différentes valeurs de R^2 se placent sur une parabole dont la concavité est tournée vers le bas. La figure 6 donne un diagramme théorique qui permet de comparer les résultats que l'on peut obtenir sur un copolymère en blocs, un copolymère statistique et un mélange d'homopolymères. Plus le nombre de séquence est élevé plus l'on se rapproche du polymère statistique et plus la parabole s'aplatit.

Ce diagramme montre aussi que, pour les valeurs élevées de y c'est-à-dire quand l'indice du copolymère est voisin de celui du solvant R^2 peut être négatif. C'est ce que nous avons verifié avec MM. LENG et STRAZIELLE et la figure 7 montre l'ensemble des valeurs de I en fonction de $\sin^2 \theta/2$ obtenues sur un copolymère séquencé Polystyrène-Polyméthacrylate de méthyle en solution dans le styrène[18].

b) Etude de la courbe $P(\theta)$

Jusqu'à présent nous nous sommes limités à l'étude de la partie initiale de la courbe $I(\theta)$ car ce procédé avait l'avantage de ne pas exiger l'utilisation d'un modèle. Cependant lorsqu'on a affaire à des molécules de grandes dimensions on obtient expériementalement une courbe qu'il s'agit d'exploiter le mieux possible.

[15] H. BENOIT et P. DOTY, *J. Physic. Chem.* 57 (1958) 1953.
[16] A. MUNSTER et H. DIENER, *Symposium sur les Macromolécules de Wiesbaden II*, A 2 (1959).
[17] H. BENOIT et C. WIPPLER, *J. Chim. Physique* 57 (1960) 524.
[18] M. LENG, C. STRAZIELLE et H. BENOIT, *J. Chim. Physique* (à paraître).

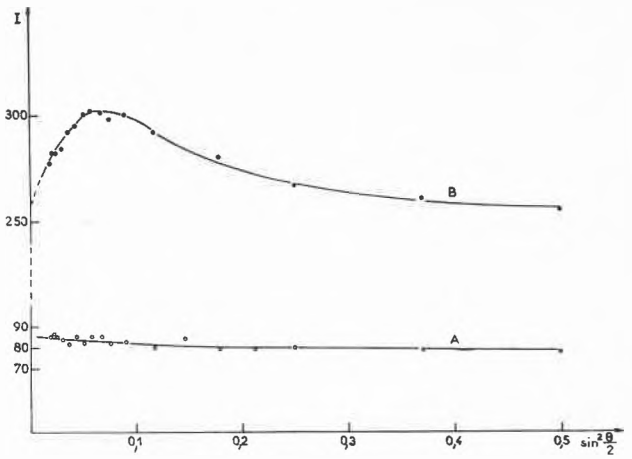


Fig. 7. Intensité diffusée en fonction de $\sin^2 \theta/2$ en utilisant comme solvant le styrène. ○ Polystyrène, ● copolymère Polystyrène Polymethacrylate de méthyle (les mesures ont été effectuées sur un appareil permettant de descendre jusqu'à $\theta = 16°$)

On a pu calculer $P(\theta)$ pour différents modèles simples la sphère, le bâtonnet rigide de dimensions transversales négligeables et la chaîne de Gauss. Dans ce dernier cas on peut écrire :

$$P(\theta) = \frac{2}{u^2} (u - 1 + \exp - u)$$

en posant $u = h^2 R^2$ où R^2 est le carré du rayon de giration de la chaîne. Si l'on porte $P^{-1}(\theta)$ en fonction de h^2, on obtient une courbe qui se confond rapidement avec son asymptote du moins dans le domaine expérimentalement observable (fig. 8).

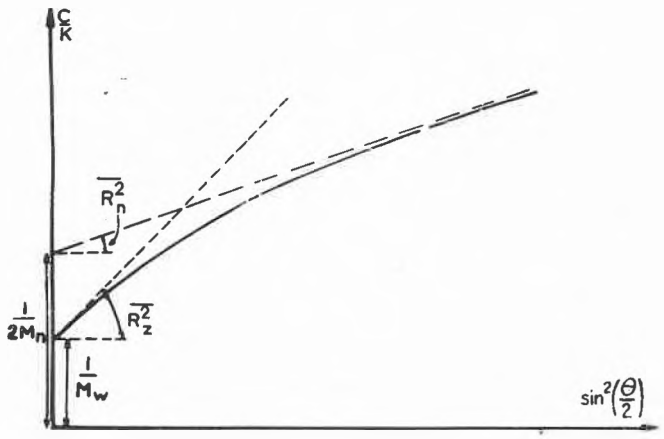


Fig. 8. Les informations que fournit l'étude de $\frac{c}{R(\theta)}$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ pour un système polydispersé de chaînes de Gauss. M_w et M_n masses moyennes en poids et en nombre, R^2_n R^2_z moyennes en nombre et de type z du carré du rayon de giration

L'étude de cette asymptote fournit des renseignements intéressants sur la polydispersité d'un système, et permet d'obtenir la masse moyenne en nombre et le rayon de giration moyen en nombre. La figure 8 montre tous les renseignements que l'on peut en principe obtenir si l'on a pu déterminer $R(\theta)$ dans un domaine d'angles suffisamment étendu pour pouvoir connaître la tangente initiale et l'asymptote[19].

Il faut ajouter que la pente de l'asymptote n'est pas modifiée par les ramifications, boucles et autres accidents que comporteraient les chaînes, elle ne dépend que de la longueur de l'élément statistique.

Des considérations tout à fait similaires ont pu être développées dans le cas des molécules en forme de bâtonnet pour lesquelles on obtient un comportement asymptotique linéaire en portant $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin \frac{\theta}{2}$.

Les résultats que nous venons d'obtenir pour les chaînes ne sont malheureusement valables que quand elles sont des chaînes de Gauss c'est-à-dire suffisamment longues et dans un solvant ou l'on peut négliger les interactions.

De nombreux efforts ont été tentés pour généraliser le calcul de Debye aux chaînes plus ou moins rigides et pour calculer dans ce cas la fonction $P(\theta)$. Un calcul rigoureux étant impossible il faut utiliser des méthodes approchées, ou des calculateurs électroniques ce qui complique singulièrement le problème. Parmi les travaux effectués dans ce domaine, nous citerons tout d'abord ceux de PETERLIN qui a calculé la courbe $P(h)$ pour un système monodisperse de chaînes de différentes

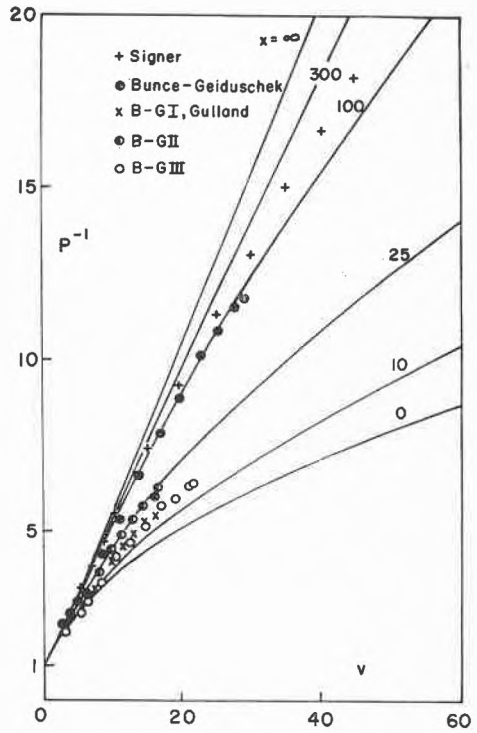


Fig. 9. Variation de la quantité $1/I$ en fonction de la quantité $v = \left(\frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}\right)^2 R^2$ pour différentes valeurs de la flexibilité des chaînes (A. PETERLIN[20]). Les points correspondent à des valeurs mesurées sur différents échantillons d'acide desoxyribonucléique

[19] H. BENOIT, *J. Polymer Sci. 11* (1953) 507.

flexibilités. Sur la figure 9 sont représentées les courbes $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ pour différentes valeurs d'un paramètre x qui caractérise la flexibilité des chaînes[20]. $x = \infty$ correspond à la chaîne gaussienne tandis que le cas $x = 0$ se rapproche du bâtonnet rigide. Les points expérimentaux sont relatifs à des expériences sur l'acide désoxyribonucléique et il semble exister un accord satisfaisant entre la théorie et l'expérience.

Si les calculs de PETERLIN rendent compte de l'effet de la rigidité des chaînes sur la répartition angulaire de la lumière diffusée, cet effet n'est pas le seul à introduire des écarts entre la statistique des chaînes réelles et la loi de Gauss. On sait en effet que quand une chaîne est en solution dans un bon solvant, l'affinité des unités monomères pour le solvant se traduit par des forces de répulsions entre ces éléments qui augmentent les dimensions de la chaîne[21]. Pour rendre compte des mesures de viscosité on peut écrire que le rayon de giration n'est plus proportionnel au degré de polymérisation N mais peut se mettre sous la forme empirique :

$$R^2 = K N^{1+\varepsilon}$$

où ε est un nombre positif petit. Nous avons pu montrer que si l'on porte $P^{-1}(\theta)$ en fonction non plus de $\sin^2 \theta/2$ mais de $(\sin^2 \theta/2)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}$ on peut se ramener au cas des chaînes de Gauss c'est-à-dire retrouver un comportement asymptotique linéaire dont la détermination permet de caractériser les dimensions moléculaires indépendamment de toute polydispersité[22].

Tout ce que nous venons de dire se rapporte au cas où les solutions sont assez diluées pour qu'il soit possible de négliger les interactions entre molécules. On est donc obligé d'extrapoler à concentration nulle les résultats expérimentaux avant de songer à les interpréter. Peu d'auteurs par contre se sont attachés à l'étude des effets de concentration sur les dimensions moléculaires. Le problème semble compliqué ; les expériences sont difficiles et leur interprétation est loin d'être complète.

4. Etude de la dépolarisation de la lumière diffusée

Jusqu'à présent nous sommes préoccupés uniquement de la mesure de l'intensité diffusée sans tenir compte de l'état de polarisation du faisceau.

Cela revenait à supposer les molécules isotropes, ou à négliger l'effet de leur anisotropie. Dans la plupart des expériences cette approximation est justifiée car les macromolécules de grandes masses moléculaires sont suffisamment pelotonnées pour qu'elles soient pratiquement isotropes. Cependant dans certains cas, il peut être intéressant d'étudier cet effet de façon détaillée. Pour ceci nous rappellerons qu'à côté de l'intensité diffusée par les fluctuations de concentration qui est celle que nous venons d'étudier il existe, quand les molécules sont assez anisotropes, une certaine quantité de lumière diffusée par les fluctuations en orientation des molécules.

Pratiquement cette diffusion se manifeste par le fait que, lorsqu'on polarise le faisceau incident verticalement et qu'on observe la composante horizontale de la lumière diffusée à 90 degrés cette dernière n'est pas nulle. Cette composante que l'on a l'habitude d'appeler V_h est donc une mesure de l'anisotropie moléculaire. Elle a pu être calculée pour une molécule formée de N sous unités anisotropes identiques et de révolution, le résultat s'exprimant par la formule[23] :

$$V_h = \frac{3}{5} \frac{8\pi^4}{4} \left(\frac{n^2+2}{3}\right)^2 (\alpha-\beta)^2 \sum_i \sum_j \frac{3\cos^2 \varphi_{ij} - 1}{2} \frac{N_c}{M}$$

où $\alpha-\beta$ est la différence des polarisabilités principales apparentes des sous-unités dans le solvant considéré, N le nombre d'Avogadro et $\cos^2 \varphi_{ij}$ la valeur moyenne du cosinus de l'angle formé par les axes de révolution des sous-unités les i et j.

Quand la chaîne est gaussienne V_h doit être indépendant de la masse si l'on néglige les effets de champ interne. Cette quantité est au contraire proprotionnelle à M si toutes les sous-unités ont même orientation comme dans le cas d'un bâtonnet. On a donc là une méthode qui permet en principe d'avoir des idées sur la statistique des chaînes courtes ; nous donnerons deux exemples de ces possibilités d'utilisation.

Nous disposions d'une série de paraoligophénylènes formés par l'accouplement en *para* de cycles benzéni-

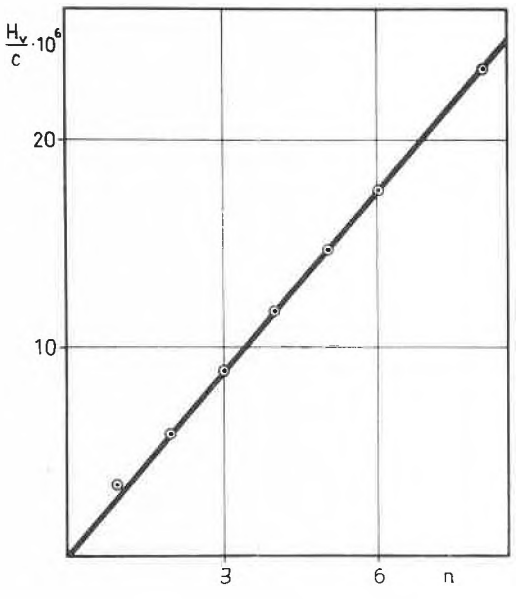


Fig. 10. Variation de la quantité $\frac{1}{c} V_h = \frac{1}{c} H_v$ en fonction du nombre de groupes phényle dans la molécule (1 correspond au toluène)

[20] A. PETERLIN, *J. Polymer Sci. 10* (1953) 425.
[21] P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, 1953.
[22] C. LOUCHEUX, G. WEILL et H. BENOIT, *J. Chim. Physique 55* (1958) 540.
[23] G. WEILL, *Ann. Physique 6* (1961) 1063.

ques portant chacun un substituant CH_3 qui assurait sa solubilité[24].

Des mesures de la quantité $H_{v/c}$ effectuées dans le toluène en fonction du nombre de cycles contenu dans la molécule ont conduit aux résultats rassemblés sur la figure 10 qui montre sans ambiguité qu'il s'agit de molécules rigides dans lesquelles tous les cycles sont disposés le long d'une axe.

Un deuxième résultat est celui qui fournit l'étude de la quantité V_h mesurée sur un polystyrène de faible masse en fonction de la température[25]. Il y a une diminution brusque de cette quantité aux environs de 70 degrés ce qui semble indiquer un changement de la structure de la molécule à cette température (fig. 11). Ce phénomène a été interprété comme la rupture d'une structure héliocoïdale qui existerait en dessous de 70° sur un petit nombre d'unités monomères. D'autres expériences semblent être en faveur de cette explication mais il n'existe pas encore de preuve décisive de la validité de cette hypothèse.

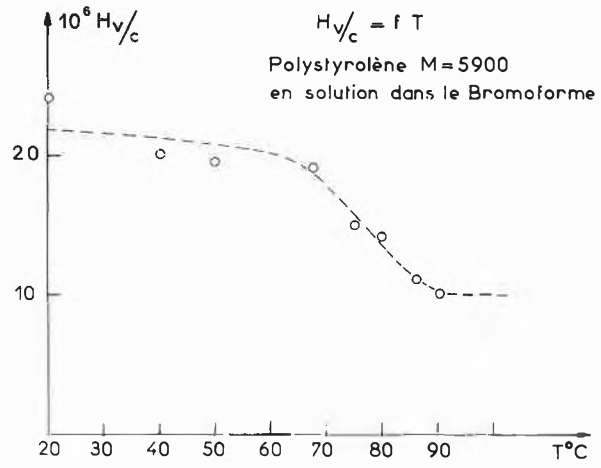


Fig. 11. $H_{v/c}$ en fonction de la température pour un polystyrène de faible poids moléculaire en solution dans le chloroforme

[24] I. Ziegler, L. Freund, H. Benoit et W. Kern, *Makromol. Chem. 37* (1960) 217.
[25] G. Weill, résultats non publiés.

Conclusion

Dans ce trop court résumé nous avons rassemblé quelques résultats qui nous paraissent fondamentaux, sur les possibilités d'utilisation de la diffusion de la lumière comme méthode de caractérisation des masses des molécules ainsi que de leurs formes et de leurs dimensions. Il est évident que cet exposé est loin d'être complet et que nous avons laissé systématiquement de côté un grand nombre d'applications de cette technique. En particulier nous n'avons pas discuté les expériences effectuées en présence d'un champ d'orientation[26, 27] ni toutes les applications de la diffusion de la lumière aux problèmes biologiques et aux mesures de cinétique de réactions[28] et à l'étude des particules qui ont un indice très différent de celui du solvant[29]. Il nous semble pourtant que les quelques indications que nous avons données justifient pleinement l'emploi systématique de cette méthode par tous les laboratoires intéressés par la caractérisation de particules ou molécules de grandes tailles.

[26] M. Wallach et H. Benoit, *J. Polymer Sci. 57* (1962) 41.
[27] W. Heller, E. Wada et L. A. Papazian, *J. Polymer Sci. 47* (1960) 481.
[28] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, New York 1961.
[29] H. C. Van de Hulst, *Light Scattering by Small Particules*, John Wiley, New-York 1957.