

## Diffusion de la lumière

par J. FRANÇOIS,

*Centre de recherches sur les macromolécules*  
6, rue Boussaingault - 67083 Strasbourg Cedex.

Depuis que DEBYE (1945) a imaginé d'adapter le principe de diffusion de la lumière à la mesure des masses moléculaires des macromolécules en solution, cette technique a connu un développement considérable. Non seulement, elle permet d'atteindre des masses moléculaires élevées inaccessibles par des méthodes sensibles à la masse en nombre (cryométrie, tonométrie), mais encore elle fournit des renseignements sur la forme et la dimension des particules, sur les interactions thermodynamiques avec le solvant et même sur la polydispersité des échantillons.

Après avoir rappelé le principe de la diffusion de la lumière par de petites particules, nous montrerons comment le phénomène se modifie quand il s'agit de particules dont les dimensions sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de la lumière incidente et qu'intervient alors l'effet des interférences entre les vibrations dues aux différents centres diffusants d'une même molécule.

Nous nous limiterons au cas d'une lumière polarisée rectilignement, ce qui devient le cas général avec le développement des lasers.

### I. PRINCIPE.

#### A) Particules de dimensions petites par rapport à la longueur d'onde de la lumière incidente.

##### 1) DIFFUSION PAR UN GAZ PARFAIT.

C'est le cas le plus simple traité par Lord RAYLEIGH. Lorsqu'on soumet une particule (fig. 1) à un champ électrique, (molécule, association de molécules) sinusoïdal  $\vec{E}_z$ , d'amplitude  $E_z$ , elle acquiert un moment dipolaire :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E}_z \quad (1)$$

(on se limite au cas où  $\alpha$ , polarisabilité de la particule est un scalaire, c'est-à-dire le cas des particules isotropes).

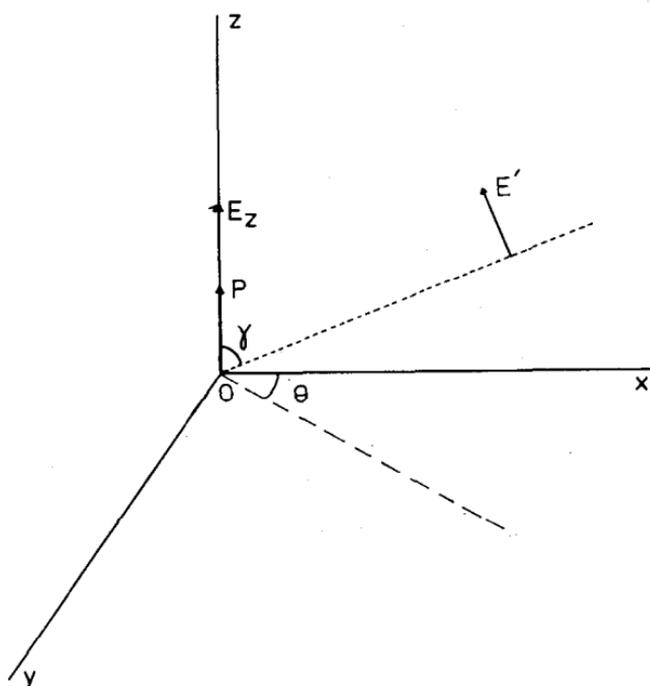


Fig. 1

Le dipôle créé rayonne dans tout l'espace un champ électrique  $\vec{E}$ , contenu dans le plan (OM, Oz) (voir fig. 1) perpendiculaire à la direction de propagation OM. Pour  $OM = r \gg \lambda_0$  (longueur d'onde de la lumière dans le vide).

$$E' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 c^2} \cdot \frac{\sin \gamma}{r} \cdot \frac{d^2 p}{dt^2} \left( t - \frac{r}{c} \right) \quad (2)$$

( $c$  = vitesse de la lumière dans le vide).

On mesure dans la direction OM et pour un angle solide  $d\Omega$  une puissance rayonnée :

$$d\mathcal{E} = \frac{1}{16\pi^2\epsilon_0 c^3} \left[ \frac{d^2 p}{dt^2} \left( t - \frac{r}{c} \right) \right]^2 \sin^2 \gamma d\Omega$$

$c$  qui correspond à un éclairement en M.

$$\mathcal{E} = \frac{d\mathcal{E}}{r^2 d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2\epsilon_0 c^3 r^2} \left[ \frac{d^2 p}{dt^2} \left( t - \frac{r}{c} \right) \right]^2 \sin^2 \gamma d\Omega$$

Pour une onde sinusoïdale, l'éclairement mesuré est l'éclairement moyen  $\langle \mathcal{E} \rangle$  :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{p_o \pi^2 c}{2 \varepsilon_o r^2 \lambda_o^4} \sin^2 \gamma = \frac{\alpha^2 E_z^2 \pi^2 c}{2 \varepsilon_o r^2 \lambda_o^4} \sin^2 \gamma \quad (3)$$

(avec  $p_o = \alpha E_z$ ).

Cette expression montre que l'éclairement est maximal dans le plan  $(x Oy)$   $\left[ \gamma = \frac{\pi}{2} \right]$  et que l'on choisit généralement comme plan d'observation et est indépendant de  $\theta$  (voir fig. 1). On considèrera désormais  $\sin \gamma = 1$ .

Si l'on a  $N$  particules dans le volume unité, l'éclairement dû à ces  $N$  particules est :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\alpha^2 E_z^2 \pi^2 c}{2 \varepsilon_o r^2 \lambda_o^4} \cdot N = \frac{\mathcal{E}_o \pi^2 \alpha^2}{\varepsilon_o^2 r^2 \lambda_o^4} N \quad (4)$$

en posant  $\mathcal{E}_o = c E_z^2 \varepsilon_o / 2$ .

Pour un gaz parfait de masse molaire  $M$ , d'indice  $n$ , de masse volumique  $d$ , on peut écrire :

$$N \alpha = (n^2 - 1) \varepsilon_o \quad \text{avec} \quad N = \frac{\mathcal{N} d}{M}$$

( $\mathcal{N}$  : nombre d'Avogadro), d'où l'on tire :

$$\langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\mathcal{E}_o \pi^2}{r^2 \lambda_o^4} \cdot (n^2 - 1)^2 \cdot \frac{M}{\mathcal{N} d} \quad (5)$$

A partir de cette démonstration de base, on peut dériver le traitement de cas plus complexes.

## 2) DIFFUSION PAR UN LIQUIDE PUR ET UNE SOLUTION.

Les différences fondamentales par rapport au système idéal sont les suivantes :

— ce n'est plus au champ appliqué  $E_z$  que les molécules sont soumises mais à un champ local  $E_l$  égal à la somme du champ appliqué et du champ rayonné par l'ensemble de dipôle. Dans la théorie de LORENTZ, on admet :

$$E_l = E_z, \quad \frac{2 + n^2}{3} \quad (6)$$

valeur qui doit être introduite dans la formule de  $\vec{P}$  (1);

— les corrélations en position des particules ne sont plus aléatoires ; l'intensité totale ne peut plus être considérée comme

la somme des contributions de chaque particule indépendante. Un raisonnement simple permet de comprendre que la diffusion de la lumière par un liquide est due aux fluctuations locales de densité : soient deux éléments, de même volume  $v$ , de dimensions suffisamment petites devant  $\lambda_0$  pour se comporter comme sources uniques, et placés à une distance telle que les champs qu'ils rayonnent soient en opposition de phase ; si le nombre de molécules est toujours le même, la diffusion est nulle (c'est le cas d'un cristal), en réalité le nombre de molécules fluctue toujours d'un volume à l'autre et par conséquent, les intensités des champs diffusés ne sont plus égales et l'extinction n'est plus totale.

Donc, pour le calcul de l'intensité diffusée, on fera intervenir la différence de polarisabilité,  $\Delta\alpha_v$ , d'un volume  $v$  par rapport à la valeur moyenne. On remplacera  $\vec{p}$  (1) utilisé dans le cas du gaz parfait par l'écart  $\vec{\Delta p}$  du moment induit dans  $v$  par rapport à la moyenne, en écrivant :

$$\vec{\Delta p} = \Delta\alpha_v \vec{E}_z = \epsilon_0 \Delta\epsilon_r v \vec{E}_z \quad (7)$$

$\Delta\epsilon_r$  étant l'écart de la constante diélectrique à sa valeur moyenne. En sommant sur  $N$  éléments contenus dans un volume

unité  $\left( v = \frac{1}{N} \right)$ , on obtient  $\langle \mathcal{G} \rangle$ , par remplacement de  $N\alpha^2$

par  $\sum_1^N \epsilon_0^2 \Delta\epsilon_r^2 v^2$ , dans la formule (4) :

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \frac{\mathcal{G}_0 \pi^2}{\epsilon_0^2 r^2 \lambda_0^4} \sum_1^N \epsilon_0^2 \Delta\epsilon_r^2 v^2 = \frac{\mathcal{G}_0 \pi^2}{r^2 \lambda_0^4} v \left( \frac{1}{N} \sum \Delta\epsilon_r^2 \right)$$

où l'on voit apparaître la fluctuation quadratique moyenne de  $\epsilon_r$ ,

$$\overline{\Delta\epsilon_r^2} = \frac{1}{N} \sum \Delta\epsilon_r^2 ; \text{ donc :}$$

$$\langle \mathcal{G} \rangle = \frac{\mathcal{G}_0 \pi^2}{r^2 \lambda_0^4} v \cdot \overline{\Delta\epsilon_r^2}. \quad (8)$$

Dans le cas d'une solution binaire, les fluctuations de  $\epsilon$  sont dues à la fois aux variations de masse volumique et à celles de la concentration en soluté,

$$\Delta\epsilon_r = \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial d} \right) \Delta d + \left( \frac{\partial \epsilon_r}{\partial c} \right) \Delta c \quad (9)$$

et la valeur quadratique moyenne :

$$\overline{\Delta \varepsilon_r^2} = \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial d} \right) \overline{\Delta d^2} + \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial c} \right) \overline{\Delta c^2} \quad (10)$$

le double produit en  $\Delta d \Delta c$  est nul à cause de l'indépendance des fluctuations de densité et de concentration. Comme dans ce cas, on s'intéresse à la différence  $\Delta I_z$  des intensités diffusées par la solution et le solvant, et en admettant que le premier terme

$\left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial d} \right)^2 \overline{\Delta d^2}$  est identique dans les deux cas :

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\mathcal{E}_0 \pi^2 v}{r^2 \lambda_0^4} \cdot \left( \frac{\partial \varepsilon_r}{\partial c} \right) \overline{\Delta c^2} \quad (11)$$

$\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial c}$  se déduit de la relation  $\varepsilon_r = n^2$  :

$$\frac{\partial \varepsilon_r}{\partial c} = 2n \left( \frac{dn}{dc} \right) \quad (12)$$

$\overline{\Delta c^2}$  s'écrit selon la théorie des fluctuations d'EINSTEIN :

$$\overline{\Delta c^2} = \frac{kT}{\frac{\partial^2 A}{\partial c^2}}$$

A étant la fonction énergie libre du mélange. On montre ensuite que :

$$\overline{\Delta c^2} = - \frac{kT}{\left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right)} \frac{c \bar{v}_1}{v}$$

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\mathcal{E}_0 \pi^2}{r^2 \lambda_0^4} 4 \frac{n_1^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right) c}{\left( - \frac{1}{kT \bar{v}_1} \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial c} \right) \right)} \quad (13)$$

$v_1$  étant le volume molaire partiel du solvant,  $n_1$  l'indice du solvant. On peut considérer que l'indice  $n$  de la solution très diluée est égal à l'indice  $n_1$  du solvant.

La dérivée du potentiel chimique du solvant par rapport à la concentration est donnée par la relation :

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial c} = - \bar{v}_1 RT \left( \frac{1}{M_2} + A_2 c + A_3 c^2 \right) \quad (14)$$

$M_2$  étant la masse molaire et  $A_2, A_3$  les termes de coefficients du viriel.

En définitive, on obtient :

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle = \frac{\mathcal{E}_0 \pi^2}{r^2 \lambda_0^4 \mathcal{O} \zeta} 4 n_1^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right) \frac{C}{\left( \frac{1}{M_2} + A_2 c + A_3 c^2 \right)}. \quad (15)$$

**B) Particules de dimensions comparables à celle de la longueur d'onde de la lumière.**

On considère qu'une particule rentre dans cette catégorie quand au moins l'une de ses dimensions est supérieure au  $1/20^e$  de la longueur d'onde donc supérieure à  $200 \text{ \AA}$  (pour  $\lambda \sim 4000$ ). Jusqu'à présent, nous avons traité le cas d'objets assez petits pour être considérés comme des sources diffusantes individuelles. Si la particule est plus importante, elle comprendra plusieurs sources diffusantes et des interférences se produiront entre les rayons diffusés par ces différentes sources. C'est ce qu'illustre la fig. 2.

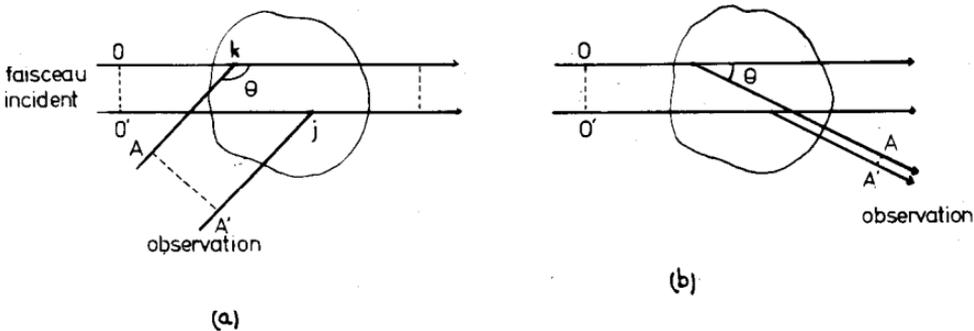


Fig. 2

Considérons deux centres diffusants  $k$  et  $j$ ; pour un observateur dans la direction  $\theta$ , la différence de marche entre les rayons diffusés par  $k$  et par  $j$  est  $0'kA - 0'jA'$ . La comparaison de  $a$ ) et  $b$ ) correspondant à deux angles d'observation différents montre clairement que cet effet d'interférence disparaît quand  $\theta \rightarrow 0$ . Donc, on peut s'attendre à ce que l'intensité diffusée aux grands angles soit plus faible qu'aux petits et que cette différence s'accroît quand la taille de la particule, donc la distance entre les centres diffusants augmente. Ce comportement distingue les grandes particules des petites pour lesquelles le diagramme admet  $oz$  comme axe de symétrie. Le rapport des intensités  $\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_{45} / \Delta \langle \mathcal{E} \rangle_{135}$  à  $45^\circ$  et  $135^\circ$  appelé coefficient de dissymétrie est d'ailleurs utilisé pour donner des renseignements qualitatifs sur la taille de la particule diffusante.

Si ce rapport est voisin de 1, des mesures à  $\theta = 90^\circ$  suffiront pour la détermination de la masse.

S'il en est supérieur, l'étude de la variation de l'intensité diffusée avec l'angle d'observation  $\theta$  et l'extrapolation des mesures à  $\theta$  nul, (où les effets d'interférence s'annulent) s'avèrera nécessaire.

Par ailleurs, la dépendance angulaire de l'intensité diffusée fournit des renseignements sur la taille et la forme des particules. On va montrer dans la suite comment elle peut être reliée à la conformation des macromolécules en solution.

— Fonction  $P(\theta)$ .

Le calcul effectué par DEBYE en 1945 repose sur les hypothèses suivantes :

- l'indice du polymère est voisin de celui du solvant,
- tous les points de la chaîne sont soumis au même champ électrique et se comportent comme des dipôles élémentaires équivalents, émettant des vibrations d'amplitude,  $f$ , égale,
- les molécules de polymères sont identiques et suffisamment éloignées les unes des autres pour être indépendantes.

Considérons (fig. 3) sur une chaîne macromoléculaire comportant  $N$  centres diffusants, deux centres  $k$  et  $j$ , distants de  $r_j$ , la direction  $kj$  faisant un angle  $\phi_j$  avec la bissectrice extérieure de l'angle d'observation  $\theta$ .

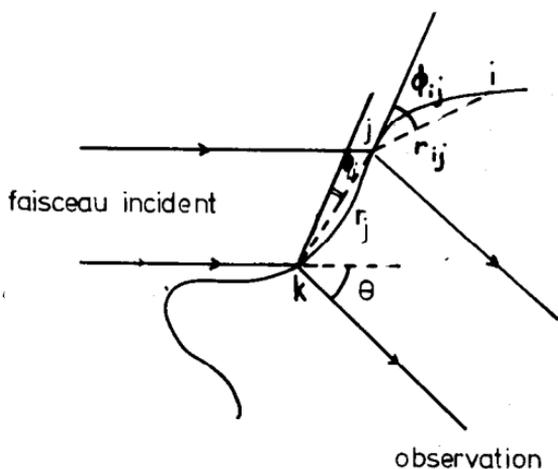


Fig. 3

La différence de marche dans la direction  $\theta$  des vibrations émises en  $k$  et  $j$  est :

$$\delta_j = r_j 2 \sin \frac{\theta}{2} \cos \phi_j \quad (16)$$

et leur différence de phase :

$$\psi_j = \frac{4 \pi r_j \sin \frac{\theta}{2}}{\lambda} \cos \phi_j. \quad (17)$$

L'origine des phases étant celle de la vibration correspondant à  $k$ , l'amplitude de la vibration correspondant à  $j$  sera de la forme :

$$A_j = f \cos (wt - \psi_j) \quad (18)$$

et pour les  $N$  centres diffusants  $j$  :

$$A = f \sum_j \cos (wt - \psi_j). \quad (19)$$

L'éclairement dû au rayonnement diffusé par une macromolécule est, à une constante multiplicative près :

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta = A^2 = f^2 \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \cos (h r_{ij} \cos \phi_{ij})$$

$r_{ij}$  distance entre deux centres diffusants quelconques  $i$  et  $j$ ,

$\phi_i$  = angle de  $ij$  avec la bissectrice extrême de  $\theta$ ,

$h$  = appelé couramment vecteur de diffusion  $4\pi/\lambda \sin \theta/2$ .

Cette expression est valable pour une conformation donnée de la macromolécule mais il faut une moyenne sur toutes les conformations et orientations possibles pour obtenir l'intensité réelle :

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta = f^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \cos (h r_{ij} \cos \phi_{ij}) \right\rangle \quad (21)$$

Dans une solution isotrope, les orientations des molécules sont aléatoires, et la moyenne sur toutes les orientations, à conformation donnée, est :

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta = f^2 \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}}$$

et en moyennant sur toutes les conformations :

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta = f^2 \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}} \right\rangle. \quad (22)$$

La fonction  $P(\theta)$  est définie comme le rapport entre l'éclairement  $\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta$  du rayonnement diffusé dans la direction  $\theta$  et de celui du rayonnement diffusé à angle nul  $\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_0$  :

$$P(\theta) = \frac{\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta}{N^2 f^2} \quad (23)$$

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \frac{\sin h r_{ij}}{h r_{ij}} \right\rangle. \quad (24)$$

Elle ne contient que des paramètres géométriques et permet d'obtenir des renseignements sur la taille et la forme des macromolécules en solution. C'est une fonction complexe dont on utilise essentiellement le développement limité pour les faibles valeurs

$$\text{de } \sin \frac{\theta}{2}.$$

En effet, dans ce cas :

$$P(\theta)_{\theta \rightarrow 0} = \left\langle \frac{1}{N^2} \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{h^2 r_{ij}^2}{3!} + \frac{h^4 r_{ij}^4}{5!} \dots \right) \right\rangle \quad (25)$$

En se limitant aux deux premiers termes ( $h$  petit) :

$$P(\theta)_{\theta \rightarrow 0} = 1 - \frac{h^2}{3} \underbrace{\frac{1}{2N^2} \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^N r_{ij}^2 \right\rangle}_{\langle q^2 \rangle} \dots$$

$$\dots = 1 - \frac{h^2}{3} \langle q^2 \rangle. \quad (26)$$

Cette expression nous montre que le carré moyen du rayon de giration d'une macromolécule en solution peut être obtenue à partir de la pente de la tangente à la courbe  $P(\theta) = f(h^2)$  pour  $\theta = 0$ . Dans la pratique, on utilise plus couramment la fonction  $P^{-1}(\theta) = 1 + (h^2/3) \langle q^2 \rangle$ .

D'autre part, l'étude de la dépendance angulaire de  $P(\theta)$  dans tout le domaine d'angles permet d'accéder à la forme de la particule (bâtonnets, pelotes statistiques, sphères compactes).

Il est important de remarquer que, par souci de simplification, nous n'avons pas tenu compte de l'influence de la polydispersité présentée par tous les échantillons étudiés. En fait, toutes les grandeurs obtenues sont des moyennes, les masses molaires obtenues par extrapolation à  $c$  et  $\theta \rightarrow 0$  sont les moyennes en poids  $M_w$ , les

rayons de giration mesurés à partir du comportement de  $P(\theta)$  aux petits angles est une moyenne  $Z$ . Enfin, BENOÎT a montré que l'études du comportement asymptotique pour  $\theta \rightarrow 180^\circ$  permet d'obtenir la moyenne en nombre de  $M$  et du rayon de giration.

En conclusion,

$$\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_\theta = \Delta \langle \mathcal{E} \rangle \cdot P(\theta) = \dots$$

$$\dots \frac{\mathcal{E}_0 \pi^2}{r^2 \lambda_0^4 \mathcal{N}} 4 n_1^2 \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \frac{c}{\left( \frac{1}{M} + A_2 c + A_3 c^2 \dots \right)} \cdot \left( 1 + \frac{h^2}{3} \langle \varrho^2 \rangle \right)^{-1} \quad (27)$$

où l'on retrouve l'éclairement  $\Delta \langle \mathcal{E} \rangle$  sans interférences, donné par la formule (15).

## II. APPAREILLAGE ET MISE EN ŒUVRE D'UNE EXPERIENCE.

### 1) Appareillage.

L'expression (3) montre que l'éclairement  $\langle \mathcal{E} \rangle$  dû au faisceau diffusé est lié à l'éclairement que donnerait le faisceau incident  $\langle \mathcal{E} \rangle_0$  et à la distance  $r$ . Pour s'affranchir de ces paramètres, on utilise le rapport de RAYLEIGH, défini, à un angle  $\theta$  donné comme :

$$R_\theta = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle_\theta r^2}{\langle \mathcal{E} \rangle_0} \quad (28)$$

qui ne dépend plus que des propriétés du liquide étudié. Dans la plupart des appareils, on mesure seulement l'éclairement du rayonnement diffusé,  $\langle \mathcal{E} \rangle_\theta$ , le rapport  $r^2/\langle \mathcal{E} \rangle_0$  étant donné par un étalonnage avec une substance de référence (par exemple le benzène) dont le rapport de RAYLEIGH est bien connu ; on a :

$$\frac{\langle \mathcal{E} \rangle_0}{r^2} = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle_\theta}{R_\theta} = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle_{B\theta}}{R_B} \quad (29)$$

$\langle \mathcal{E} \rangle_{B\theta}$ , et  $R_B$  étant respectivement l'éclairement du faisceau diffusé à l'angle  $\theta$  par le benzène et son rapport de RAYLEIGH.

La fig. 4 schématise un appareil encore récemment commercialisé par FICA et conçu par WIPPLER et SCHEIBLING :

- la source lumineuse étant une lampe à vapeur de mercure ( $\lambda = 4\,358 \text{ \AA}$  et  $5\,461 \text{ \AA}$ ) mais est généralement remplacée par des lasers He-Ne ( $\lambda = 6\,320 \text{ \AA}$ ),
- la cellule de mesure en verre, cylindrique est située au centre d'une cuve thermostatée contenant un liquide d'indice proche

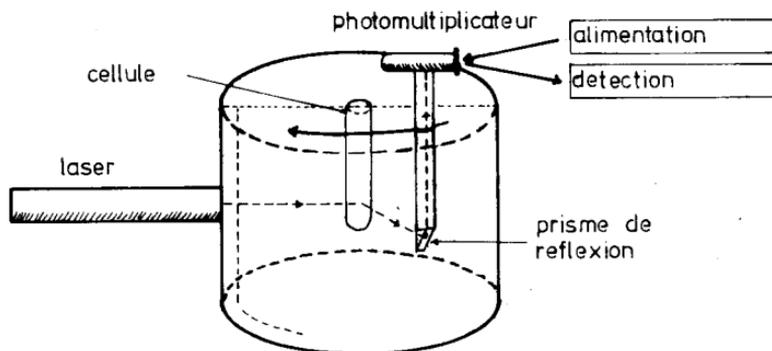


Fig. 4

de celui du verre (souvent le xylène) pour éviter tous les problèmes dus aux réflexions et réfractions parasites sur les faces de la cellule,

- par rotation du prisme de réflexion et du photomultiplicateur, on obtient les mesures de l'intensité diffusée à différents angles compris entre 30 et 150°.

### 2) Choix du solvant et préparation des solutions.

L'incrément d'indice de réfraction  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  intervient dans la relation entre  $\Delta I_z$  et  $M$ , il convient donc de choisir pour un polymère donné un solvant dans lequel son  $\left(\frac{\partial n}{\partial c}\right)$  soit le plus élevé possible et déterminé avec le maximum de précision.

On comprend aisément que la solution doit être exempte de toute particule étrangère de dimensions comparables à celles de la molécule de polymère et un soin particulier doit être pris pour son dépoussiérage. On procède soit par centrifugation, soit par ultrafiltration.

Les concentrations doivent être assez faibles pour que l'hypothèse de l'indépendance des molécules de polymère reste justifiée, la limite supérieure de concentration diminuant quand la masse augmente.

### 3) Exemple d'expérience.

Une expérience type procède par les étapes suivantes :

- Mesure à 90° de l'éclairement du rayonnement diffusé  $\langle \mathcal{E} \rangle_B$  par le benzène étalon de rapport de RAYLEIGH.

- Mesure de la dépendance angulaire de l'éclairement du rayonnement diffusé par le solvant,  $\langle \mathcal{E} \rangle_{\theta}$  et par les différentes solutions  $\langle \mathcal{E} \rangle_{\theta}$ .
- Traitement des résultats.

L'expression utilisée en pratique pour le traitement des résultats expérimentaux est facilement obtenue à partir des relations 27 et 29 :

$$K' \langle \mathcal{E} \rangle_B \left( \frac{\partial n}{\partial c} \right)^2 \frac{c}{\Delta \langle \mathcal{E} \rangle_{\theta} \sin \theta} = \dots$$

$$\dots \left( \frac{1}{M} + A_2 c \right) \cdot \left( 1 + \frac{16 \pi^2}{3 \lambda^2} \langle Q^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} \right)$$

(valable pour  $\theta$  petit) avec :  $K' = \frac{4 \pi^2 n_B^2}{R_B \lambda_o^4 \omega}$  et  $\lambda = \frac{\lambda_o}{n_1}$ .

L'expression (27) subit en fait deux corrections :

- l'une due à la section non négligeable du faisceau de lumière : le volume de solution auquel correspondent les mesures dépend de l'angle d'observation ( $\langle \mathcal{E} \rangle_{\theta}$  doit être corrigée de  $\sin \theta$ ) et de l'indice des liquides qui provoque une plus ou moins grande convergence du faisceau, en sorte que l'expression (29) vient :

$$\frac{\langle \mathcal{E} \rangle_{\theta}}{R_{\theta}} = \frac{\langle \mathcal{E} \rangle_B n_B^2}{R_B n_1^2}$$

Le terme  $\langle \mathcal{E} \rangle_B (\partial n / \partial c)^2 c / \Delta \langle \mathcal{E} \rangle_{\theta} \sin \theta = V$  est donc une fonction linéaire de  $c$ , à  $\theta$  constant, et de  $\sin^2 \theta / 2$  à  $c$  constant.

On obtiendra donc :

- la valeur de  $M$  par son extrapolation linéaire à la fois pour  $c$  et  $\sin^2 \theta / 2 \rightarrow 0$ ,
- la valeur de  $A_2$  par la pente de  $V = f(\theta)$  à l'angle nul,
- le rayon de giration par la pente de  $V = f(\sin^2 \theta / 2)$  à concentration nulle pour diminuer l'effet des interactions intermoléculaires. ZIMM a imaginé une méthode astucieuse pour réaliser sur un même graphique ces doubles extrapolations. Un exemple de diagramme de ZIMM, correspondant à un polyacrylamide de haut poids moléculaire dans l'eau, est donné sur la fig. 5. En ordonnée, on porte les valeurs expérimentales de  $V$ , en abscisse  $\sin^2 \theta / 2 + c$ , en choisissant des rapports d'échelle pour  $\sin^2 \theta / 2$  et  $c$  telles que les courbes correspondant à  $c$  constant,  $\theta$  variable et  $c$  variable,  $\theta$  constant, soient bien distinctes les unes des autres.

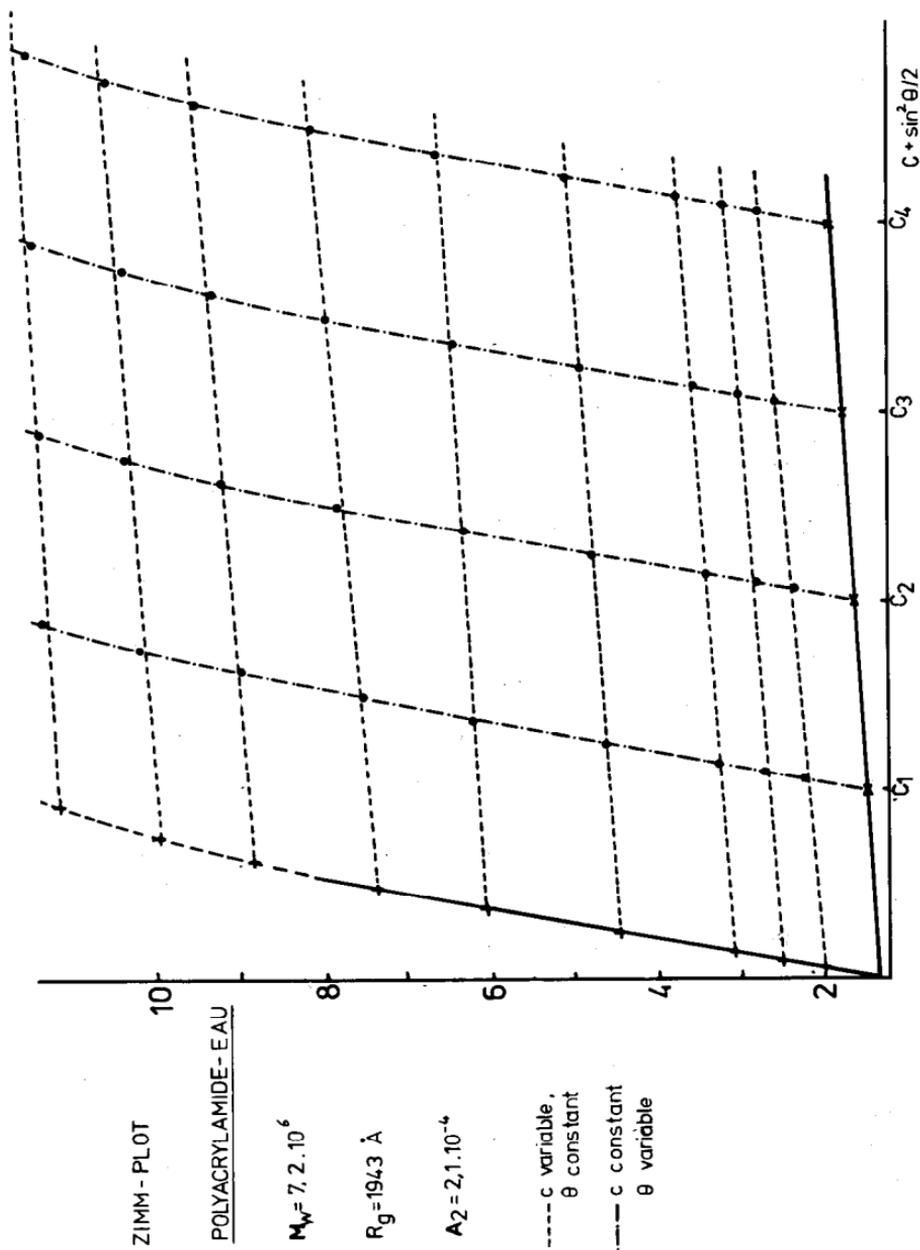


Fig. 5

Le domaine d'utilisation de la diffusion de la lumière élastique est sans limite pour la détermination des masses molaires (dans la mesure d'un incrément d'indice de réfraction non nul). Par contre, elle ne permet d'atteindre que des rayons de giration compris entre 200 Å et 3 000 Å, ce qui correspond en moyenne à des masses molaires supérieures à 300 000. Une technique plus récente, la diffusion des neutrons dont la longueur d'onde est de l'ordre de 1,5 Å, dans le domaine des petits angles (1/100 rad) permet d'obtenir des informations sur des molécules beaucoup plus petites et aussi sur la statistique à courte distance de chaînes longues.

Nous avons supposé dans tout cet exposé, que les longueurs d'onde des lumières incidente et diffusée sont identiques. Le développement de la technologie des lasers et des moyens de détection a permis l'étude de la distribution des fréquences de la lumière diffusée à un angle donné (diffusion RAYLEIGH ou diffusion quasi élastique) liée au mouvement brownien des particules. Cette technique permet en particulier de déterminer les coefficients de diffusion de translation et de rotation des macromolécules en solution.

---