

De l'intensité à la structure en physico-chimie des polymères

M. Rawiso

Institut Charles Sadron, CNRS-U LP, 6 rue Boussingault, 67083 Strasbourg cedex, France

1. INTRODUCTION

2. FONCTIONS DE STRUCTURE

2.1. Section efficace différentielle de diffusion cohérente et fonctions de structure

2.2. Grandeurs permettant de définir la forme d'une particule statistique : facteur de forme et rayon de giration

2.3. Influence de la polymolécularité

2.4. Structure diélectrique des polyélectrolytes : fonction de structure de charge

3. PARTICULES SANS INTÉRACTION : FACTEURS DE FORME

3.1. Domaine de Guinier et domaine asymptotique

3.2. Particules homogènes

3.3. Particules hétérogènes : facteurs de forme apparents

ANNEXES

Annexe I : Polymolécularité

Annexe II : Chaînes à longueur de persistance

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

Ce cours propose une présentation des méthodes et des modèles qui permettent, à partir de l'intensité diffusée aux petits angles, de remonter à la structure en physico-chimie des polymères. Il s'intéresse plus particulièrement aux systèmes macromoléculaires à l'équilibre thermodynamique et les techniques de diffusion cohérente statique (lumière, rayons X et neutrons) constituent le cadre expérimental¹⁻¹⁴. Ces techniques négligent les transferts d'énergie rayonnement-matière et mesurent des distances moyennes comprises entre 10 et 1000Å.

Dans ce cadre, la structure d'un système correspond à la description de la forme et de l'organisation des particules qui le constituent à l'échelle moléculaire. Ces caractéristiques, qui reflètent la nature des interactions au sein du système, s'expriment sous la forme de distributions de distances. Elles sont définies de façon précise dans les ouvrages généraux ou les cours cités dans les références. Dans cette introduction, il nous semble utile de souligner les particularités des systèmes macromoléculaires par rapport aux systèmes plus classiques comme les liquides simples, ou les liquides d'agrégats colloïdaux avec une interface^{10,15}.

- *Forme*- Les polymères sont des agrégats linéaires de faible compacité, qui présentent de grandes fluctuations de forme. Ce sont des particules statistiques, ou des colloïdes mous^{1,16,20}, pour lesquelles il est impossible de définir une surface. La notion de volume perd donc de son importance, au bénéfice du degré de polymérisation N ou de la masse moléculaire M . Pour caractériser leur taille, on utilise la notion de rayon de giration R_g . Mais, cette grandeur correspond à une moyenne sur l'ensemble des conformations accessibles, d'énergies égales ou voisines à l'échelle de $k_B T$. Pour une particule de géométrie bien définie, la situation est évidemment différente. Le rayon de giration est relié à des grandeurs géométriques ($R_g = \sqrt{3/5}R$, pour une sphère de rayon R), et la seule moyenne qu'il faut considérer est celle faite sur les orientations des particules, lorsque celles-ci sont anisotropes (disques ou cylindres). La structure interne des polymères est caractérisée par un facteur de forme qui correspond à la moyenne à l'équilibre thermodynamique du carré de l'amplitude diffusée par la particule $\langle f(\bar{q}) \rangle^2 >^{-1,3,10}$. Cette grandeur est évidemment différente de $\langle f(\bar{q}) \rangle^2$, puisque les fluctuations de forme sont importantes¹. On peut donner une idée de la faible compacité de ces particules, ou encore de leur caractère ténu, en considérant le cas extrême d'une macromolécule linéaire. Elle s'étend dans un volume qui est de l'ordre de $R_g^3 \cong N^{3\nu}$, où N est le degré de polymérisation et ν , l'exposant de volume exclu (1/2, pour une chaîne dans un fondu de chaînes identiques ou dans un mauvais solvant à la température θ du couple polymère-solvant ; $0.588 \approx 3/5$, pour une chaîne en bon solvant lorsque $d=3$ ^{17,18}). Elle n'occupe cependant qu'une fraction de ce volume, environ $N/R_g^3 \cong N^{(1-3\nu)}$, d'autant plus faible que le degré de polymérisation est plus grand et que la qualité du solvant augmente. Le reste est disponible pour le solvant ou d'autres chaînes. Ces particules peuvent donc s'interpénétrer. Cette caractéristique est très importante en ce qui concerne l'état de dispersion.

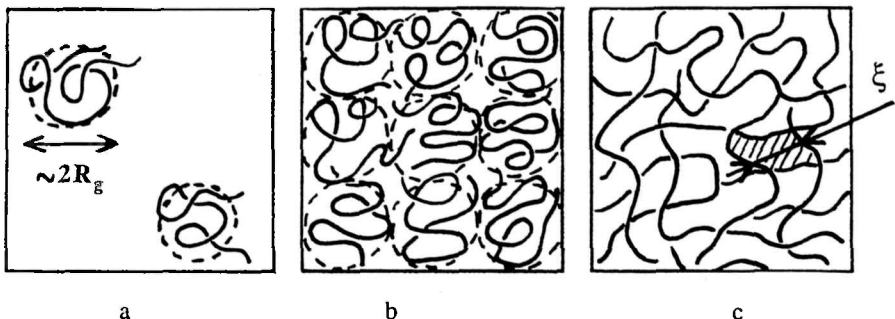


Fig. 1 : Représentations (2d) des solutions de macromolécules linéaires en fonction de c - a/ solution diluée ($c < c^*$), les fluctuations de concentration sont très importantes b/ concentration critique de recouvrement ($c = c^*$) c/ solution semi-diluée ($c > c^*$), les fluctuations de concentration diminuent au fur et à mesure que la concentration augmente et pratiquement s'annulent lorsque l'on atteint le fondu (absence de solvant)

- *Organisation*- Les différences que l'on observe par rapport aux colloïdes durs, proviennent essentiellement de cette possibilité d'interpénétration. Pour des particules denses, on définit l'état de dispersion par la fonction de distribution radiale $g(r)$, ou sa transformée de Fourier mesurée par diffusion

de rayonnement^{1,10,15}. En considérant n particules dans un volume V et en plaçant l'une d'entre elles à l'origine des coordonnées, $(n/V)g(r)dr$ représente alors le nombre moyen de particules qui se trouvent à une distance r , à dr près. Cette fonction $g(r)$ mesure le degré de désordre et est reliée aux interactions. On a : $g(r) = \exp(-V(r)/k_B T)$, où $V(r)$ est l'énergie potentielle d'interaction entre deux particules (qui comprend le terme d'interaction directe mais aussi tous les termes entre ces particules et leurs voisines), et $g(r) \rightarrow 1$ lorsque $r \rightarrow \infty$, en absence d'ordre translationnel. Les interactions dépendent de la forme des particules et, lorsqu'elles sont denses et de rayon r_0 , il existe au moins une répulsion de coeur dur telle que : $g(r)=0$ pour $r < 2r_0$. Pour les polymères, le désordre conformationnel conduit à un désordre plus grand dans l'organisation entre particules. Mais c'est surtout la faible compacité autorisant l'interpénétration qui modifie la façon d'aborder le problème des corrélations intermoléculaires. On est amené à introduire la notion de concentration critique de recouvrement c^* , qui partage le diagramme de phases en deux régimes : dilué et semi-dilué (Fig 1). c^* est la concentration à partir de laquelle les particules s'interpénètrent.

Dans le régime dilué, l'état de dispersion des macromolécules se décrit pratiquement de la même manière que celui des particules denses, sauf que la répulsion de coeur dur est remplacée par la notion de trou de corrélation^{17,19}. Par contre, dans le régime semi-dilué, c'est tout à fait différent car les macromolécules s'interpénètrent et forment un réseau temporaire. Pour des distances plus grandes que la taille moyenne de la maille de ce réseau ξ ^{17,20}, on ne peut plus les considérer comme des particules individuelles bien séparées, et la fonction de distribution radiale $g(r)$ perd toute signification. La séparation des corrélations suivant la nature des paires : intramoléculaires ou intermoléculaires^{1,21}, perd donc de son importance. En particulier, pour un fondu de chaînes identiques, ces deux types de corrélations contiennent la même information et la fonction de structure intermoléculaire devient proportionnelle au facteur de forme^{1,22-24}. Cette interpénétration implique aussi qu'une macromolécule interagit simultanément avec un grand nombre d'autres macromolécules. Chaque interaction est alors indépendante des autres et on peut sommer les effets. Ainsi, à la différence des liquides simples ou des liquides d'agrégats colloïdaux denses, les théories de champ moyen s'appliquent de mieux en mieux au fur et à mesure que la concentration augmente.

- *Polymolécularité* La polymolécularité modifie les interactions et a donc une influence sur la structure. Pour les particules colloïdales avec une interface, elle est représentée par une distribution de taille et/ou de forme. Pour les macromolécules, on considère plutôt une distribution en masse moléculaire (Annexe I).

Ces différences de comportement entre particules statistiques et particules denses de géométrie bien définie, conduisent à des méthodes d'analyse de l'intensité diffusée aux petits angles distinctes. La normalisation des données et les modèles de structure sont différents. Certains systèmes macromoléculaires peuvent toutefois présenter simultanément les deux facettes de colloïdes mous et durs. Ce sont les systèmes mixtes, pour lesquels on observe en particulier de l'agrégation ou des séparations en microphases (polymères associatifs, copolymères statistiques ou multiblocs). L'espace est alors divisé en parties dures et molles. Pour aborder la structure de tels systèmes, c'est souvent l'approche de type colloïdes qui est utilisée. Mais ce n'est évidemment pas satisfaisant. Pour illustrer cela, on peut considérer le cas des macromolécules branchées en étoile. En augmentant le nombre de branches ou la fonctionnalité, on augmente la densité interne et l'on passe progressivement d'un agrégat linéaire à une particule de géométrie mieux définie²⁵⁻²⁸. De même, à fonctionnalité constante, le comportement quasi colloïdal que l'on observe pour les solutions diluées et qui provient d'une répulsion osmotique (les étoiles s'interpénètrent plus difficilement que les linéaires), disparaît dans le régime semi-dilué au fur et à mesure que la concentration augmente, au bénéfice d'un comportement de particule statistique (d'un point de vue statique, les solutions concentrées de polymères en étoile et celles de polymères linéaires sont analogues). Dans ce cours, nous nous limitons aux systèmes macromoléculaires les plus simples, en nous intéressant principalement à la structure intramoléculaire. Les problèmes relatifs à l'étude des particules en interaction et à l'étude de la structure des systèmes mixtes ne sont pas abordés.

2. FONCTIONS DE STRUCTURE

2.1. Section efficace différentielle de diffusion cohérente et fonctions de structure

2.1.1. Section efficace différentielle de diffusion cohérente

Pour un polymère dispersé dans un milieu continu (matrice ou solvant repéré par l'indice 1) de volume V , les relations fondamentales de la diffusion statique aux petits angles sont^{1,2} :

$$\Sigma(\bar{q}) = \frac{1}{V} \sigma_{\Omega}(\bar{q}) = K^2 S(\bar{q}) \quad (1)$$

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2)$$

$$S(\bar{q}) = \frac{1}{V} \langle n(\bar{q})n(-\bar{q}) \rangle = \frac{1}{V} \sum_{i,j} \langle \exp[i\bar{q}(\bar{r}_i - \bar{r}_j)] \rangle \quad (3)$$

et, pour $q \neq 0$:

$$S(\bar{q}) = \frac{1}{V} \langle \delta n(\bar{q}) \delta n(-\bar{q}) \rangle$$

$$K = a - a_1 \frac{v}{v_1} = \frac{v}{N_a} (\rho - \rho_1) \quad \text{avec} \quad \rho = \frac{a}{v} N_a \quad \text{et} \quad \rho_1 = \frac{a_1}{v_1} N_a \quad (4)$$

$\Sigma(\bar{q})$ (cm^{-1}) représente la section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume. \bar{q} est le vecteur de diffusion ; θ , l'angle de diffusion ; λ , la longueur d'onde du rayonnement incident. La relation (2), qui suppose un indice de réfraction $n = 1$ (rayons X et neutrons), reste valable pour la diffusion de lumière si l'on remplace λ par (λ/n) . $S(\bar{q})$ (cm^{-3}) est la fonction de structure du polymère, reliée à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de l'opérateur densité habituel :

$$n(\bar{r}) = \sum_i \delta(\bar{r} - \bar{r}_i)$$

où δ est la distribution de Dirac. Les sommes portent sur l'ensemble des diffuseurs élémentaires relatifs au polymère. K (cm) est la longueur de contraste du polymère pour la matrice considérée. Ce coefficient dépend du potentiel d'interaction rayonnement-matière et est relié aux longueurs de diffusion cohérentes a , ou aux densités de longueurs de diffusion cohérente ρ , des diffuseurs élémentaires de volumes molaires v . N_a (mol^{-1}) est le nombre d'Avogadro. A la résolution spatiale des expériences de diffusion aux petits angles (10 \AA , c'est-à-dire $q < 0.6 \text{ \AA}^{-1}$), les diffuseurs élémentaires correspondent aux monomères et aux molécules de solvant. Les crochets $\langle \dots \rangle$ dénotent une moyenne d'ensemble, ou à l'équilibre thermodynamique.

La relation (1), qui se généralise aux systèmes à plus de deux constituants^{1,2}, résulte d'un formalisme de réponse linéaire et de l'introduction de la notion de contraste^{1,41}. C'est une approximation qui néglige en particulier les fluctuations de densité (incompressibilité : $\delta n(\bar{r}) + \delta n_1(\bar{r}) = 0$) et qui n'est donc valable que dans le domaine des petits angles. Finalement, pour des particules non orientées, la fonction de structure correspond à une moyenne sur toutes les orientations et ne dépend que du module du vecteur de diffusion. $S(q)$ est alors donné par la relation de Debye⁴²:

$$S(q) = 4\pi \int_0^{\infty} dr r^2 \langle n(r)n(0) \rangle \frac{\sin(qr)}{qr}$$

2.1.2. Corrélations intramoléculaires et intermoléculaires

Une fonction de structure est une combinaison linéaire d'une fonction de corrélation intramoléculaire (forme des particules) et d'une fonction de corrélation intermoléculaire (organisation des particules). Un des problèmes majeurs des expériences de diffusion est de séparer ces deux termes¹. Leur importance relative dépend : de la portée des interactions ; du domaine de vecteurs de diffusion ; de la concentration. Avec des interactions à courte portée, les corrélations intermoléculaires deviennent négligeables lorsque la résolution spatiale augmente (grandes valeurs de q) ou lorsque la concentration diminue.

- *Cas général.* On considère n particules identiques (polymères), dispersées dans une matrice (solvant) de volume V . Chaque particule est constituée de N diffuseurs élémentaires (monomères). La concentration moyenne en nombre de monomères est alors $c = nN/V$.

En distinguant les paires de diffuseurs élémentaires appartenant à la même particule et les paires correspondant à deux particules différentes, la fonction de structure (3) devient^{1,21} :

$$S(\bar{q}) = cg(\bar{q}) = cg_1(\bar{q}) + c^2g_2(\bar{q}) \quad (5)$$

$g(\bar{q})$ est la fonction de corrélation de paires du formalisme de Van Hove⁴³ ; $g_1(\bar{q})$, un facteur de forme ; $g_2(\bar{q})$, une fonction de corrélation intermoléculaire. Les fonctions $g_1(\bar{q})$ et $g_2(\bar{q})$ sont définies par les expressions :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} \langle \exp[i\bar{q}(\bar{r}_i^1 - \bar{r}_j^1)] \rangle \quad (6)$$

$$g_2(\bar{q}) = \frac{V}{N^2} \sum_{i,j} \langle \exp[i\bar{q}(\bar{r}_i^1 - \bar{r}_j^2)] \rangle \quad (7)$$

où les indices i et j sont utilisés pour les monomères ; les indices 1 et 2 pour les polymères. Les sommes sur i et j sont donc implicitement faites de 1 à N .

On utilise également les fonctions normalisées à l'unité lorsque $q \rightarrow 0$:

$$P(\bar{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle \exp[i\bar{q}(\bar{r}_i^1 - \bar{r}_j^1)] \rangle = \frac{1}{N} g_1(\bar{q}) \quad (8)$$

$$Q(\bar{q}) = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j} \langle \exp[i\bar{q}(\bar{r}_i^1 - \bar{r}_j^2)] \rangle = \frac{1}{V} g_2(\bar{q}) \quad (9)$$

La fonction de structure s'écrit alors :

$$S(\bar{q}) = cg(\bar{q}) = cNP(\bar{q}) + c^2VQ(\bar{q}) \quad (10)$$

Lorsque les interactions entre particules sont répulsives, les fonctions $g_2(\bar{q})$ et $Q(\bar{q})$ sont négatives.

- *Cas particulier des particules à symétrie sphérique.* On peut démontrer que lorsque les particules sont à symétrie sphérique, et uniquement dans ce cas, la fonction de structure (3) s'écrit sous la forme d'un produit^{1,10} :

$$S(\bar{q}) = cg(\bar{q}) = c \cdot g_1(\bar{q}) \cdot S_G(\bar{q}) = c \cdot NP(\bar{q}) \cdot S_G(\bar{q}) \quad S_G(\bar{q}) = 1 + \frac{n}{V} \cdot g(\bar{q}) = 1 + \frac{n}{V} \int d^3r g(r) \cdot \exp(-i\bar{q}\bar{r}) \quad (11)$$

Cette relation définit le facteur de structure des particules $S_G(\bar{q})$. Il est relié à la transformée de Fourier $\hat{g}(\bar{q})$ de la fonction de distribution de paires, ou fonction de distribution radiale, $g(r)$ des centres de gravité des particules. Son comportement asymptotique est :

$$\lim_{q \rightarrow \infty} S_G(\bar{q}) = 1 \quad (12)$$

Ce qui indique que les corrélations intermoléculaires sont négligeables aux faibles distances. Le facteur de structure peut aussi s'exprimer en fonction de la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires $h(r) = g(r) - 1$ ($h(r) \rightarrow 0$ lorsque $r \rightarrow \infty$) :

$$S_G(\bar{q}) = 1 + (2\pi)^3 \frac{n}{V} \delta(\bar{q}) + \frac{n}{V} \hat{h}(\bar{q}) \quad \text{et, pour } q \neq 0 : \quad S_G(\bar{q}) = 1 + \frac{n}{V} \hat{h}(\bar{q}).$$

Pour les particules non sphériques, l'Eq. (11) ne constitue qu'une approximation. Cette approximation n'est valable que lorsque le potentiel d'interaction entre particules est à symétrie sphérique, c'est-à-dire pour les faibles concentrations. Pour les polymères linéaires, elle n'est pratiquement jamais utilisable. Pour les polymères branchés en étoile de fonctionnalité $f > 6$, elle permet de décrire les fonctions de structure des solutions diluées^{28,44}. On obtient alors :

$$S_G(\bar{q}) = \frac{S(\bar{q})}{cg_1(\bar{q})} = 1 + c \frac{g_2(\bar{q})}{g_1(\bar{q})} \quad (13)$$

Cette relation est aussi très souvent utilisée pour présenter les corrélations intermoléculaires des polyélectrolytes^{45,46}. Mais, pour les polyélectrolytes linéaires, le rapport $S(\bar{q})/cg_1(\bar{q})$ ne correspond plus à un facteur de structure car les interactions entre parties rigides des polyions n'ont pas la symétrie sphérique.

2.1.3. Normalisation des données expérimentales

Pour les polymères (particules statistiques), c'est la fonction $g(\bar{q})$ qui est utile pour l'analyse structurale. La normalisation de la section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume $\Sigma(\bar{q})$ (cm^{-1}) correspond à :

$$g(\bar{q}) = \frac{\Sigma(\bar{q})}{K^2 c N_a} = \frac{S(\bar{q})}{c N_a} = g_1(\bar{q}) + c N_a g_2(\bar{q}) \quad (14)$$

Dans l'Eq. (14), c ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) est la concentration molaire ; K^2 (cm^2), le facteur de contraste ; N_a (mol^{-1}), le nombre d'Avogadro. Lorsque les corrélations intermoléculaires sont négligeables (faibles concentrations ou grandes valeurs de q), cette mesure correspond au facteur de forme $g_1(\bar{q})$; c'est-à-dire à $NP(\bar{q})$, ou $(M/m)P(\bar{q})$ si l'on introduit la masse molaire des polymères M et celle des monomères m .

Pour les particules denses de géométrie bien définie, l'expérimentateur considère aussi très souvent la fonction $G(\bar{q})$ définie par la relation :

$$G(\bar{q}) = \frac{\Sigma(\bar{q})}{\Delta \rho^2 \phi} = V_P P(\bar{q}) S_G(\bar{q}) \quad (15)$$

où $\Delta\rho$ est la différence des densités de longueur de diffusion de la particule et du solvant ; ϕ , la fraction volumique des particules. Le facteur de forme est alors $G_1(\bar{q}) = V_p P(\bar{q})$, et $V_p = N v / N_a$ représente le volume (sec) de la particule⁷.

2.2. Grandeurs permettant de définir la forme d'une particule statistique : facteur de forme et rayon de giration

Nous souhaitons montrer que les notions de facteur de forme et de rayon de giration s'introduisent assez naturellement lorsque l'on adopte un point de vue statistique. Nous considérons une macromolécule linéaire et repérons un monomère le long de la séquence chimique par une abscisse curviligne s variant continûment de 0 à L . L est la longueur de la macromolécule, si l'on fixe la résolution spatiale à la taille du monomère (Fig 2).

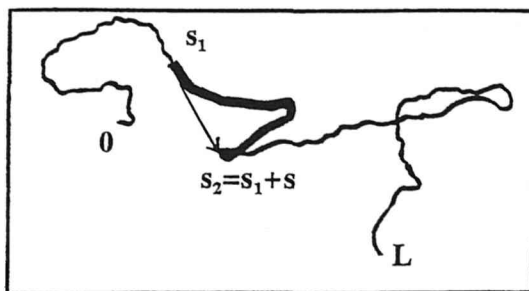


Fig. 2 : Représentation (2d) d'une conformation d'une macromolécule linéaire

La position du monomère est repérée par un vecteur $\vec{r}(s)$. Pour préciser une conformation, il faut donner l'ensemble des positions des monomères, ou l'ensemble des positions relatives $\{\{\vec{r}(s_1) - \vec{r}(s_2)\}\}$ si l'on veut éviter un référentiel particulier. Mais, il existe un très grand nombre de conformations d'énergies égales ou voisines à l'échelle de $k_B T$. Par agitation thermique, la conformation se renouvelle donc sans arrêt et les positions relatives $\{\{\vec{r}(s_1) - \vec{r}(s_2)\}\}$ constituent des variables aléatoires. Pour définir la conformation moyenne, il suffit alors de prendre l'ensemble des distributions de ces variables aléatoires $\{p_L(\vec{r}, s_1, s_2)\}$, ou encore l'ensemble des fonctions caractéristiques de ces variables aléatoires $\{\hat{p}_L(\bar{q}, s_1, s_2)\}$, qui sont les transformées de Fourier des distributions. La fonction caractéristique de la variable aléatoire $(\vec{r}(s_2) - \vec{r}(s_1))$ est donnée par l'expression :

$$\hat{p}_L(\bar{q}, s_1, s_2) = \langle \exp[i\bar{q}(\vec{r}(s_2) - \vec{r}(s_1))] \rangle \quad (16)$$

où les crochets $\langle \dots \rangle$ dénotent une moyenne sur l'ensemble des conformations, ou une moyenne sur le temps (système ergodique). Elle vérifie la propriété :

$$\hat{p}_L(\bar{q}, s_1, s_2) = \hat{p}_L(\bar{q}, s_2, s_1) \quad (17)$$

De plus, si la statistique est homogène le long de la séquence chimique, on a :

$$\hat{p}_L(\bar{q}, s_1, s_2) = \hat{p}(\bar{q}, |s_1 - s_2|) = \hat{p}(\bar{q}, s) \quad (18)$$

La fonction caractéristique ne dépend alors que de la position relative des monomères le long de la séquence chimique : $s = |s_1 - s_2|$, et $p(\vec{r}, s) d^3r$ est la probabilité de trouver le monomère d'abscisse curviligne s en \vec{r} , à d^3r près, lorsque le premier monomère est à l'origine des coordonnées. Il faut remarquer que la relation (18), à la différence de (17), n'est pas une propriété générale. Pour une chaîne qui présente des effets de volume exclu, elle n'est plus valable^{47,48} car la statistique dépend de la position des monomères dans la chaîne. Cependant, elle constitue une approximation raisonnable pour l'analyse des facteurs de forme expérimentaux^{9,49}. Pour des macromolécules non orientées, on a aussi :

$$\hat{p}(q, s) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 p(r, s) \frac{\sin(qr)}{qr}$$

2.2.1. Facteur de forme

En sommant l'ensemble des fonctions caractéristiques, on obtient la fonction de structure intramolécule $S_1(\bar{q})$ et les facteurs de forme $g_1(\bar{q})$ et $P(\bar{q})$:

$$S_1(\bar{q}) = \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 \langle \exp[i\bar{q}(\bar{r}(s_2) - \bar{r}(s_1))] \rangle \quad (19)$$

$$g_1(\bar{q}) = \frac{1}{L} S_1(\bar{q}) \quad (20)$$

$$P(\bar{q}) = \frac{1}{L^2} S_1(\bar{q}) = \frac{S_1(\bar{q})}{S_1(0)} \quad (21)$$

Compte tenu du fait que la résolution spatiale est fixée à la taille du monomère, les relations (20) et (21) correspondent bien aux relations (6) et (8). Par ailleurs, elles se simplifient lorsque la statistique est homogène. Avec les Eq. (17) et (18), on obtient en effet pour la fonction de structure intramoléculaire :

$$S_1(\bar{q}) = 2 \int_0^L ds (L-s) \hat{p}(\bar{q}, s) - L \quad (22)$$

Une macromolécule est une longue chaîne (N ou L grand), il est donc évident que le second terme de l'Eq. (22) est parfaitement négligeable. Pour une chaîne infiniment longue, on peut aussi remarquer que le facteur de forme $g_1(\bar{q})$ devient :

$$g_1(\bar{q}) = S_\infty(\bar{q}) = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{1}{L} S_1(\bar{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} ds \hat{p}(\bar{q}, s) \quad (23)$$

et, en introduisant la fonction $\bar{p}(\bar{r}) = \int_0^\infty ds p(\bar{r}, s)$, il s'écrit : $g_1(\bar{q}) = S_\infty(\bar{q}) = 2 \int d^3r \bar{p}(\bar{r}) \exp(i\bar{q}\bar{r})$ (24)

La fonction $2\bar{p}(\bar{r})$ est une fonction de distribution de paires. Elle caractérise la structure interne car les Eq. (23) et (24) sont de très bonnes approximations des facteurs de forme des chaînes de longueur finie, dans le domaine $qR_g \gg 1$.

2.2.2. Rayon de giration

Plutôt que de considérer l'ensemble des distributions ($\{\hat{p}_L(\bar{r}, s_1, s_2)\}$), on peut aussi caractériser la conformation moyenne par l'ensemble des moments de ces distributions. Les moments d'ordre impair étant nuls, le plus simple est d'utiliser les moments d'ordre 2. En sommant sur l'ensemble de ces moments d'ordre 2, on définit l'écart quadratique moyen du rayon de giration des particules $\langle R_g^2 \rangle$ ou

$$R_g^2 : \quad R_g^2 = \frac{1}{2L^2} \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 \langle (\bar{r}(s_2) - \bar{r}(s_1))^2 \rangle \quad (25)$$

En supposant une statistique homogène, l'Eq. (25) devient :

$$R_g^2 = \frac{1}{L^2} \int_0^L ds (L-s) \langle \bar{r}(s)^2 \rangle \quad (26)$$

Ces relations peuvent se généraliser en considérant les moments d'ordre supérieur. Cela conduit à :

$$\langle r^{2n} \rangle = \frac{1}{2L^2} \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 \langle (\bar{r}(s_2) - \bar{r}(s_1))^{2n} \rangle \quad (27)$$

$$\langle r^{2n} \rangle = \frac{1}{L^2} \int_0^L ds (L-s) \langle \bar{r}(s)^{2n} \rangle \quad (28)$$

On peut aussi introduire le rayon de giration de façon plus "géométrique". Il suffit pour cela de considérer le centre de gravité d'une conformation. Sa position est :

$$\bar{r}_G = \frac{1}{L} \int_0^L ds \bar{r}(s) \quad (29)$$

En prenant l'origine des coordonnées au centre de gravité, on repère les monomères par les vecteurs $\bar{u}(s) = \bar{r}(s) - \bar{r}_G$ et on a :

$$\int_0^L ds \bar{u}(s) = 0 \quad (30)$$

Le carré du rayon de giration d'une conformation est alors défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{L} \int_0^L ds \bar{u}(s)^2 \quad (31)$$

ce qui montre que R_g est une distance d'inertie par rapport au centre de gravité. En moyennant sur l'ensemble des conformations, on obtient :

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{L} \int_0^L ds \langle \bar{u}(s)^2 \rangle \quad (32)$$

Cette relation est parfaitement équivalente à la relation (25).

En pratique, on mesure R_g^2 en utilisant la diffusion statique. Il faut donc affecter à chaque monomère un scalaire qui correspond à sa longueur de contraste, ou sa densité de longueur de diffusion. Les relations présentées ici ne sont correctes que pour des homopolymères.

Finalement, le rayon de giration n'est pas la seule grandeur qui permette d'évaluer la taille des particules. Pour les macromolécules linéaires, on utilise très souvent l'écart quadratique moyen de la distance entre extrémités. En plaçant une des extrémités de la chaîne à l'origine des coordonnées, cette grandeur est définie par :

$$R^2 = \langle \bar{r}(L)^2 \rangle \quad (33)$$

Puisque $\langle R \rangle = 0$, $\sqrt{R^2}$ représente la fluctuation de la distance entre extrémités de la chaîne. Mais, pour des macromolécules branchées en étoile, cette grandeur perd toute signification (les étoiles ont plusieurs extrémités !).

2.3. Influence de la polymolécularité

Nous reportons dans l'annexe I les définitions et relations utiles pour le problème de la polymolécularité. Ici, nous considérons son influence sur les fonctions de structure. En considérant une population de chaînes de masses moléculaires différentes, les Eq. (1) et (5) conduisent à :

$$\Sigma(\bar{q}) = K^2 \sum_i c_i g(\bar{q}, c, M_i) \quad (34)$$

où c_i est la concentration, en nombre de monomères, relative aux macromolécules de masse M_i ($c = \sum_i c_i$). Avec la définition de la distribution en masse moléculaire $w(M_i)$ donnée dans l'annexe I (Eq. (I-2)), (34) devient :

$$\Sigma(\bar{q}) = K^2 c \sum_i g(\bar{q}, c, M_i) w(M_i) = K^2 c \langle g(\bar{q}, c) \rangle_w \quad (35)$$

L'expérimentateur mesure donc la moyenne w de la fonction de corrélation $g(\bar{q}, c)$.

Considérons maintenant explicitement les termes intramoléculaire et intermoléculaire. On a :

$$\Sigma(\bar{q}) = K^2 c [\langle g_1(\bar{q}) \rangle_w + \langle c g_2(\bar{q}) \rangle_w] \quad (36)$$

Pour le seul terme intramoléculaire, la mesure correspond à la moyenne w de la fonction $g_1(\bar{q})$. Pour faire apparaître la fonction $P(\bar{q})$, on utilise la relation (8), soit :

$$\langle g_1(\bar{q}) \rangle_w = \langle NP(\bar{q}) \rangle_w = \frac{1}{m} \langle MP(\bar{q}) \rangle_w \quad (37)$$

où m est la masse molaire des monomères et M la masse moléculaire des polymères. D'après l'Eq. (I-5), $M w(M) = M_w z(M)$, et (37) devient :

$$\langle g_1(\bar{q}) \rangle_w = N_w \langle P(\bar{q}) \rangle_z = \frac{1}{m} M_w \langle P(\bar{q}) \rangle_z \quad (38)$$

L'expérimentateur mesure donc le produit de la masse moléculaire moyenne en masse, avec la moyenne z du facteur de forme $P(\bar{q})$.

En ce qui concerne le terme intermoléculaire, il est impossible de faire apparaître des moyennes relatives aux fonctions $g_2(\bar{q})$ ou $Q(\bar{q})$. L'expérimentateur mesure la moyenne w du produit $c g_2(\bar{q})$ (ou $c VQ(\bar{q})$).

En considérant le rapport $S(\bar{q})/c g_1(\bar{q})$ (Eq. (13)), il mesure :

$$S_G(\bar{q}) = \frac{S(\bar{q})}{c \langle g_1(\bar{q}) \rangle_w} = 1 + \frac{\langle c g_2(\bar{q}) \rangle_w}{\langle g_1(\bar{q}) \rangle_w} \quad (39)$$

2.4. Structure diélectrique des polyélectrolytes : fonction de structure de charge

Un polyélectrolyte est une particule hétérogène, composée d'un polyion et de contreions. La section efficace différentielle de diffusion cohérente d'une solution de ce type de polymère est donc une

combinaison linéaire des fonctions de structure partielles associées aux corrélations monomère-monomère (monomères des polyions, $S_{mm}(\bar{q})$), contreion-contreion ($S_{cc}(\bar{q})$) et monomère-contreion ($S_{mc}(\bar{q}) = S_{cm}(\bar{q})$). En généralisant l'Eq. (1), on obtient^{16,43,50-52} :

$$\Sigma(\bar{q}) = K_m^2 S_{mm}(\bar{q}) + K_c^2 S_{cc}(\bar{q}) + 2K_m K_c S_{mc}(\bar{q}) \quad (40)$$

On peut extraire les trois fonctions de structure partielles, en faisant varier les longueurs de contraste^{1,16} sans perturber la structure. Lorsque les densités de longueurs de diffusion du polyion et du contreion sont suffisamment distinctes, il suffit pour cela de considérer plusieurs solvants. C'est la méthode de variation de contraste, qui correspond le plus souvent à l'utilisation de différents mélanges H_2O-D_2O avec la technique de diffusion de neutrons. A partir de ces fonctions de structure partielles, on peut déterminer les fonctions de structure de densité $S_{nn}(\bar{q})$, de charge $S_{zz}(\bar{q})$ ainsi que le terme croisé $S_{nz}(\bar{q})$ qui sont des fonctions de corrélation d'un grand intérêt puisqu'elles permettent d'étudier une relation éventuelle entre l'ordre moléculaire et l'ordre coulombien^{45,52-54}.

2.4.1. Fonctions de structure de densité S_{nn} et de charge S_{zz}

n étant l'opérateur densité, on a :

$$n(\bar{r}) = n_m(\bar{r}) + n_c(\bar{r}) \quad (41)$$

Si le polyion est un polyanion, on définit un opérateur densité de charge z par la relation :

$$z(\bar{r}) = -Z_m n_m(\bar{r}) + Z_c n_c(\bar{r}) \quad (42)$$

où Z_m est la valence d'un monomère du polyion ; Z_c , celle du contreion.

Les corrélations de la densité et de la charge sont ainsi caractérisées par trois fonctions de structure

$$\begin{aligned} S_{nn}(\bar{q}) &= \langle n(\bar{q})n(-\bar{q}) \rangle \\ S_{zz}(\bar{q}) &= \langle z(\bar{q})z(-\bar{q}) \rangle \\ S_{nz}(\bar{q}) &= \langle n(\bar{q})z(-\bar{q}) \rangle \end{aligned} \quad (43)$$

$S_{nn}(\bar{q})$ et $S_{zz}(\bar{q})$ sont positifs ou nuls ; par contre, le terme croisé $S_{nz}(\bar{q})$ peut être positif, négatif ou nul. Compte tenu des Eq. (41) et (42), ces fonctions sont des combinaisons linéaires des fonctions de structure partielles S_{mm} , S_{cc} et S_{mc} . En attribuant aux monomères du polyion une valence $Z_m = 1$ (polyion complètement chargé), la valence des contreions est $Z_c = 1$ et on obtient :

$$\begin{aligned} S_{nn}(\bar{q}) &= S_{mm}(\bar{q}) + S_{cc}(\bar{q}) + 2S_{mc}(\bar{q}) \\ S_{zz}(\bar{q}) &= S_{mm}(\bar{q}) + S_{cc}(\bar{q}) - 2S_{mc}(\bar{q}) \\ S_{nz}(\bar{q}) &= -S_{mm}(\bar{q}) + S_{cc}(\bar{q}) \end{aligned} \quad (44)$$

La fonction $S_{zz}(\bar{q})$ peut donc être déterminée directement, à partir d'une seule expérience. D'après les Eq. (40) et (44), il suffit en effet d'utiliser un solvant tel que $K_m = -K_c$. C'est la méthode du contraste moyen nul appliqué au couple polyion-contreion^{1,54}. Mais, cette approche expérimentale n'est valable que lorsque le polyion est complètement chargé.

2.4.2. Signification physique de S_{zz} et de S_{nz}

La fonction de structure de charge S_{zz} représente évidemment la distribution spatiale des charges, ou l'ordre relatif des charges dans le fluide. Dans le cadre de la théorie de la réponse linéaire⁵³, c'est aussi la fonction de réponse à l'application d'un champ électrique externe faible de vecteur d'onde \bar{q} . En envisageant un champ électrique produit par une densité de charge de composante de Fourier $e \delta n_{ext}(\bar{q})$, le potentiel électrostatique est donné par l'équation de Poisson :

$$\delta \phi_{ext}(\bar{q}) = \frac{1}{\epsilon q^2} e \delta n_{ext}(\bar{q}) \quad (45)$$

Cette perturbation induit une fluctuation de charge totale dans le fluide $\delta z(\bar{q})$, proportionnelle à l'énergie d'interaction $e \delta \phi_{ext}(\bar{q})$. On a :

$$\delta z(\bar{q}) = \chi_{zz}(\bar{q}) e \delta \phi_{ext}(\bar{q}) \quad (46)$$

où $\chi_{zz}(\bar{q})$ est la susceptibilité ou fonction de réponse du fluide pour la charge, due aux fluctuations thermiques à l'équilibre. Elle décrit la relaxation ou la dissipation de l'énergie d'excitation - $\delta z(\bar{q})$ et $e \delta \phi_{ext}(\bar{q})$ et est reliée à la fonction de corrélation $S_{zz}(\bar{q})$ par le théorème fluctuation-dissipation⁵³ :

$$S_{zz}(\bar{q}) = -k_b T \chi_{zz}(\bar{q}) \quad (47)$$

La réponse d'un fluide ionique à un potentiel électrostatique externe peut également être décrite par une fonction diélectrique $\epsilon(\bar{q})$, définie par (milieu isotrope) : $\epsilon(\bar{q}) \bar{q} \bar{E} = \bar{q} \bar{D}$, où \bar{E} et \bar{D} sont les vecteurs champ électrique et déplacement. En reliant les champs \bar{E} et \bar{D} aux densités de la charge totale et de la charge externe par les équations de Maxwell, et en tenant compte des relations précédentes, on obtient⁵³⁻⁵⁵

$$\frac{1}{\varepsilon(q)} = 1 + \frac{e^2}{q^2 \varepsilon} \chi_{zz}(\bar{q}) = 1 - \frac{e^2}{q^2 \varepsilon k_B T} S_{zz}(\bar{q}) \quad (48)$$

ce qui indique que $1/\varepsilon(q) \leq 1$, puisque $S_{zz}(\bar{q}) \geq 0$.

En introduisant la longueur d'écran de Debye κ_D^{-1} ($\kappa_D^2 = 4\pi l_B I$; l_B est la longueur de Bjerrum ($l_B = e^2 / 4\pi \varepsilon k_B T$); I , la force ionique ($I = \sum_{\alpha} Z_{\alpha}^2 c_{\alpha}$)), l'Eq. (48) devient :

$$\frac{1}{\varepsilon(q)} = 1 - \frac{\kappa_D^2}{q^2 I} S_{zz}(q) \quad (49)$$

Le terme croisé S_{nz} représente le couplage, lorsqu'il existe, entre l'ordre moléculaire et l'ordre coulombien. C'est aussi une fonction de réponse, et la susceptibilité ou admittance associée est définie par une relation analogue à (46) :

$$\delta n(\bar{q}) = \chi_{nz}(\bar{q}) e \delta \phi_{ext}(\bar{q}) \quad (50)$$

2.4.3. Conditions de Stillinger-Lovett

Dans la limite thermodynamique ($q \rightarrow 0$), les fonctions de structure S_{zz} et S_{nz} vérifient certaines conditions qui correspondent aux règles de somme établies par Stillinger-Lovett pour les fluides ioniques⁵⁶. Ces conditions sont reliées à l'électroneutralité globale des solutions et à la notion d'écrantage. A $q = 0$, l'électroneutralité globale impose :

$$z(q = 0) = \int d^3 r z(\bar{r}) = 0 \quad (51)$$

ce qui conduit à :

$$S_{zz}(q=0) = S_{nz}(q=0) = 0 \quad (52)$$

En reportant (52) dans le système (44), on dérive facilement une condition équivalente pour les fonctions de structure partielles (cas d'un polyion complètement chargé) :

$$S_{mm}(q = 0) = S_{mc}(q = 0) = S_{cc}(q = 0) \quad (53)$$

Les Eq. (52) et (53) constituent la première condition de Stillinger-Lovett, et traduisent le fait que la charge d'un ion est complètement écrantée par tous les autres de la solution.

La seconde condition de Stillinger-Lovett porte sur l'écrantage à des distances finies mais néanmoins suffisamment grandes ($q \rightarrow 0$). Pour la dériver, on peut utiliser une propriété générale de tous les systèmes chargés (métaux y compris)^{53,55} :

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{\varepsilon(q)} = 0 \quad (54)$$

qui équivaut à : $\lim_{q \rightarrow 0} \{ \delta \rho_{ext}(q) + \alpha z(q) \} = 0$ (54')

et qui est une formulation différente de l'écrantage. En reportant (54) dans (49), on obtient :

$$\lim_{q \rightarrow 0} S_{zz}(q) = \frac{q^2}{\kappa_D^2} I \quad (55)$$

Pour la fonction sans dimension S_{zz}/cN_a , où c est la concentration molaire, on a donc :

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{S_{zz}(q)}{cN_a} = 2 \frac{q^2}{\kappa_D^2} \quad (55')$$

ou, en tenant compte de la condensation de Manning⁵⁷ et en notant τ_c la fraction de contreions condensés :

$$\lim_{q \rightarrow 0} \frac{S_{zz}(q)}{cN_a} = 2(1 - \tau_c) \frac{q^2}{\kappa_D^2} \quad (55'')$$

Ces relations (55), qui conduisent à 2 règles de somme pour les fonctions de distribution de paires partielles⁵⁶, ne sont observables que dans le domaine de vecteurs de diffusion $q\kappa_D^{-1} < 1$. Dans ce domaine, le même comportement en q^2 est obtenu pour le terme croisé $S_{nz}(q)$. Ceci indique que les fluctuations de charge et de densité sont indépendantes, pour une échelle spatiale suffisamment grande.

Au-delà, soit pour $q\kappa_D^{-1} > 1$, il n'y a plus de condition universelle ou de règle de somme, car il faut tenir compte des interactions non coulombiennes (à plus courte portée). Pour les électrolytes, différents calculs ont été proposés^{53,58,59} ; pour les polyélectrolytes, une approche de champ moyen a été utilisée qui permet

de relier la fonction de structure de charge au facteur de forme du polyion^{52,54}. Elle n'est correcte que dans la limite d'une condensation des contreions faible (couplage faible).

2.4.4. Fluctuation de charge $\langle Z_V^2 \rangle$ et fonction de structure de charge $S_{zz}(q)$

Les propriétés de la fonction de structure de charge S_{zz} , ont été étudiées par les théoriciens de la physique des plasmas⁵⁹. A l'équilibre thermodynamique, la valeur moyenne de la charge dans un volume V donné $\langle Z_V \rangle$ est nulle. Son écart quadratique moyen $\langle Z_V^2 \rangle$ est non nul et, ce qui est remarquable et différent des fluctuations de densité $\langle N_V^2 \rangle$, c'est que cette quantité n'est pas extensive. En effet, $\langle Z_V^2 \rangle$ est proportionnel à la surface S qui délimite le volume V , alors que $\langle N_V^2 \rangle$ est proportionnel à V . Par ailleurs, les fluctuations de charge sont reliées à $S_{zz}(q)$, par la relation^{54,60} :

$$\frac{\langle Z_V^2 \rangle}{S} = \int d^3q \frac{S_{zz}(\vec{q})}{q^4} \quad (56)$$

ce qui, pour un milieu isotrope, devient :

$$\frac{\langle Z_V^2 \rangle}{S} = 4\pi \int_0^\infty dq \frac{S_{zz}(q)}{q^2} \quad (56')$$

L'intégrale de la fonction $S_{zz}(q)/q^2$ est donc une mesure des fluctuations de charge.

2.4.5. Usage des fonctions S_{nn} , S_{zz} et S_{nz}

Ces fonctions permettent d'aborder les problèmes suivant :

1-Corrélation entre l'ordre moléculaire et l'ordre coulombien- Il suffit d'étudier la fonction S_{nz} , ou de comparer S_{nn} avec S_{zz} . Lorsqu'il y a corrélation entre l'ordre moléculaire et l'ordre coulombien, la fonction S_{nz} est non nulle pour $q > 0$. On peut remarquer qu'une telle corrélation n'existe pas forcément. Ainsi, la fonction $S_{nz}(q)$ est nulle quelle que soit la valeur de q pour certains sels fondus⁵³. Par ailleurs, l'observation de comportements analogues pour les fonctions $S_{nn}(q)$ et $S_{zz}(q)$ constitue en soi une preuve d'une corrélation entre les fluctuations de densité et les fluctuations de charge

2-Condensation des contreions- Une méthode, pour aborder ce problème, est d'utiliser les conditions de Stillinger-Lovett. Cela nécessite des mesures délicates aux faibles valeurs de q . Toutefois, lorsque ces conditions sont satisfaites, on peut mesurer une longueur d'écran de Debye effective (Eq. (55)) et obtenir une information directe sur la condensation de Manning

3-Comparaison des fluctuations de charge avec les fluctuations de densité- On peut rappeler que dans certains sels fondus, on observe $S_{zz}(q) > S_{nn}(q)$ et des oscillations caractéristiques de $S_{zz}(q)$. Dans le cas des polyélectrolytes, ce comportement est assez rare. Mais, cela dépend de la conformation des polyions et de la concentration. Ainsi des résultats similaires ont été obtenus avec des fragments d'ADN⁶⁰. Aux faibles concentrations, S_{nn} domine, mais à plus forte concentration, lorsque la structure est cholestérique, S_{zz} est plus important. Une telle inversion n'est pas observée avec les polyélectrolytes linéaires plus flexibles

4-Evaluation des fluctuations de charge- D'après l'Eq. (56'), il suffit de déterminer S_{zz} et de mesurer la surface délimitée par la fonction $S_{zz}(q)/q^2$ et l'axe q . De cette manière, on obtient aussi une information indirecte sur la condensation de Manning.

3. PARTICULES SANS INTÉRACTION : FACTEURS DE FORME

Dans cette partie, nous supposons que les solutions sont idéales, c'est-à-dire que les corrélations intermoléculaires sont négligeables, ou que l'expérimentateur a réussi à extraire de sa mesure les corrélations intramoléculaires. On peut rappeler qu'il existe deux situations :

1-l'expérimentateur dispose d'un modèle pour le terme intermoléculaire. Cela recouvre : la méthode d'extrapolation à concentration nulle de Zimm³⁴ ; les approches de champ moyen^{2,17,19,61-65} ; la méthode de Hayter-Penfold^{66,67}, pour les colloïdes durs

2-il ne dispose d'aucun modèle. Dans ce cas, il marque une partie des particules et utilise la méthode d'extrapolation à fraction de particules marquées nulle^{1,10,21}, ou la variante du contraste moyen

nul^{1,68,69}. La technique de diffusion de neutrons associée au marquage isotopique hydrogène-deutérium est alors essentielle¹.

En principe, à partir de la fonction de structure intramoléculaire, on peut remonter à la fonction d'autocorrélation de la densité (fonction de Patterson) qui décrit la forme moyenne de la particule dans l'espace réel. Il suffit en effet de réaliser une transformation intégrale de Fourier. Cela implique toutefois une exploration de tout l'espace réciproque. En pratique, cela n'est jamais réalisé et il faut extrapoler le facteur de forme pour $q \rightarrow \infty$, et éventuellement aussi pour $q \rightarrow 0$, de façon à ne pas tronquer la transformation de Fourier^{10,14}. Avec les polymères, l'extrapolation à $q \rightarrow \infty$ est malheureusement impossible (la structure locale n'est pas universelle). On procède donc différemment. On calcule les fonctions de structure à partir de modèles que l'on compare ensuite à la mesure faite dans un intervalle de valeurs de q . Nous allons décrire les principaux modèles qui permettent de faire ce type d'analyse.

3.1. Domaine de Guinier et domaine asymptotique

On peut considérer deux échelles spatiales, suivant que l'on mesure des distances moyennes supérieures ou inférieures au rayon de giration R_g . Dans l'espace réciproque, cela correspond au domaine de Guinier ($qR_g < 1$) et au domaine asymptotique ($qR_g > 1$).

3.1.1. Domaine de Guinier ($qR_g < 1$)

Lorsque la résolution spatiale est faible, c'est-à-dire dans la limite $qR_g < 1$, on peut utiliser un développement du facteur de forme limité aux deux ou trois premiers termes. D'après les Eq. (19) et (20), pour des particules non orientées à 3 dimensions, on a :

$$g_1(\bar{q}) = N \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \frac{2}{(2n+1)!} q^{2n} \langle r^{2n} \rangle \right] \quad (57)$$

où $\langle r^{2n} \rangle$ est le moment d'ordre $2n$ défini par les relations (27) et (28). Si on ne sait rien a priori sur la forme des particules, il est illusoire de considérer un développement à un ordre $2n > 4$. Le nombre de paramètres ajustables devient en effet trop grand. A l'ordre $2n=2$, le développement (57) donne une relation bien connue, valable quelle que soit la forme des particules¹ :

$$g_1(\bar{q}) = N \left[1 - \frac{q^2 R_g^2}{3} + o(q^2) \right]$$

A l'ordre $2n=4$, (57) devient :

$$g_1(\bar{q}) = N [1 - y + \zeta y^2 + o(y^2)] \quad (58)$$

$$\text{avec } y = \frac{q^2 R_g^2}{3} \quad (59)$$

$$\text{et } \zeta = \frac{3 \langle r^4 \rangle}{20 (R_g^2)^2} \quad (60)$$

ζ est un paramètre structural qui caractérise la forme de la particule^{70,71}. Pour les macromolécules linéaires, on considère le plus souvent la représentation de Zimm³⁴, ou celle de Berry⁷². L'Eq. (58) est alors remplacée par :

$$\text{(Zimm)} \quad \frac{1}{g_1(\bar{q})} = \frac{1}{N} [1 + y - (\zeta - 1)y^2 + o(y^2)] \quad (61)$$

$$\text{(Berry)} \quad \frac{1}{\sqrt{g_1(\bar{q})}} = \frac{1}{\sqrt{N}} \left[1 + \frac{y}{2} - \frac{1}{2} \left(\zeta - \frac{3}{4} \right) y^2 + o(y^2) \right] \quad (62)$$

La représentation de Guinier³ ($\text{Log}[g_1(\bar{q})]$ en fonction de q^2) est rarement utilisée car, au moins pour les polymères linéaires, l'approximation $g_1(\bar{q}) = \exp[-q^2 R_g^2 / 3]$ n'est valable que pour $qR_g \ll 1$. On peut montrer que le choix d'une représentation dépend de l'ordre du développement que l'on considère. Pour une chaîne idéale, il est préférable de prendre la représentation de Berry si l'on considère l'ordre $2n=2$.

Par contre, à l'ordre $2n=4$, les représentations de Zimm et de Berry sont équivalentes. Finalement, il faut aussi tenir compte de la polymolécularité. En considérant la représentation de Zimm, l'Eq. (61) devient :

$$\frac{1}{g_1(\bar{q})} = \frac{1}{N_w} [1 + \bar{y} - (\zeta_p - 1)\bar{y}^2 + o(\bar{y}^2)] \quad (63)$$

avec
$$\bar{y} = \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle_z}{3} \quad (64)$$

et
$$\zeta_p = \frac{3 \langle r^4 \rangle_z}{20 \langle R_g^2 \rangle_z^2} \quad (65)$$

où $\langle \dots \rangle_z$ dénote une moyenne z sur la distribution en masse moléculaire (Annexe I).

Les expériences réalisées dans le domaine de Guinier permettent de mesurer un rayon de giration R_g , un paramètre de structure interne ζ et, par extrapolation à $q=0$, un degré de polymérisation N , ou une masse $M=Nm$, si l'expérimentateur a pris soin de faire des mesures absolues⁷³. En pratique, ζ donne une information structurale relativement pauvre. Pour connaître la conformation moyenne, il faut donc réaliser plusieurs expériences et établir une loi $R_g=f(M)$. Pour les macromolécules linéaires ou branchées en forme d'étoile, on observe : $R_g \propto M^v$, avec $v=1/2$ pour une statistique gaussienne et $v=0.588 \approx 3/5$ si l'on tient compte d'un effet de volume exclu^{2,17,28}. Cela requiert des échantillons bien caractérisés sur un large domaine de masses moléculaires. Il faut alors souligner le fait qu'il est difficile d'accéder au domaine de Guinier des polymères de grandes masses avec les rayons-X et les neutrons.

3.1.2. Domaine asymptotique ($qR_g > 1$)

On augmente la résolution spatiale et on mesure les corrélations internes. La polymolécularité ne joue plus qu'un rôle mineur et on obtient une information sur la structure à partir d'une seule masse moléculaire. Cette information s'obtient en comparant les facteurs de forme expérimentaux aux facteurs de forme de modèles, en utilisant différentes représentations (log-log, représentation de Kratky, représentation de Holtzer...). Lorsque l'un d'entre eux convient, la difficulté majeure est de démontrer qu'il est unique. De ce point de vue, les mesures absolues sont essentielles. Nous décrivons les modèles qui sont couramment utilisés pour les macromolécules linéaires et les macromolécules branchées en étoile. On peut aussi remarquer que pour les polymères flexibles, il est d'usage de diviser le domaine asymptotique en deux parties, suivant que l'on considère des distances plus grandes ou plus faibles que la longueur statistique b , ou la longueur de persistance l_p (Annexe II). A faible résolution, la structure locale ne joue aucun rôle et on parle de domaine intermédiaire : $1/R_g < q < 1/b$. Le domaine asymptotique correspond alors à : $qb > 1$.

3.2. Particules homogènes

3.2.1. Fractales

La plupart des courbes que l'on rencontre dans la nature ne sont pas continues rectifiables et la géométrie différentielle élémentaire ne permet pas de les décrire. Ce sont des objets fractals de forme irrégulière ou chaotique⁸¹. Ces courbes ont des propriétés géométriques invariantes d'échelle, c'est-à-dire qu'elles présentent une symétrie de dilatation. Toute partie est statistiquement invariante au tout. La trajectoire d'une particule brownienne est un exemple de fractale. Quelle que soit l'échelle spatiale à laquelle on l'observe, elle offre un aspect identique. Pour définir le contenu d'un objet fractal, ou la compacité de sa structure, on introduit la dimension fractale D . Elle quantifie la manière avec laquelle la masse M , ou le nombre d'unités structurales, augmente avec la taille de l'objet R :

$$M \propto R^D \quad (66)$$

Les polymères linéaires sont des exemples d'objets fractals et leur symétrie de dilatation permet de les décrire par des lois d'échelle^{11,82,83}. Pour une chaîne gaussienne, on a $D=2$, et pour une chaîne avec volume exclu, $D=1/v=1.7 \approx 5/3$ (pour $d=3$). Plus généralement, les objets fractals sont générés par différents processus de croissance. Une mesure de D permet alors de caractériser ce processus. Pour ce type d'objets, il est possible de formuler une loi générale pour la fonction de structure intramoléculaire $S_1(q)$.

La propriété d'invariance d'échelle conduit à une fonction de distribution de paires homogène, qui implique une loi de puissance pour des distances $r < R^{84}$:

$$\langle n(r)n(0) \rangle \propto r^{-(d-D)} \quad (67)$$

où d est la dimensionnalité d'espace ; D , la dimension fractale. La transformée de Fourier de cette fonction de corrélation conduit à :

pour $qR > 1$
$$S_1(q) \propto q^{-D} \quad (68)$$

Une décroissance de ce type peut être mise en évidence en utilisant la représentation logarithmique et, de façon encore plus précise, en utilisant la représentation $q^D S_1(q)$ en fonction de q . Le préfacteur de cette loi de puissance est aussi un paramètre important. Il permet de distinguer entre deux modèles correspondant à une même valeur de D . Pour les macromolécules linéaires, on définit ainsi un paramètre universel P_∞

par la relation ^{11,85} :

$$P(qR) = \frac{P_\infty}{(q^2 R^2 / 6)^{D/2}} \quad (69)$$

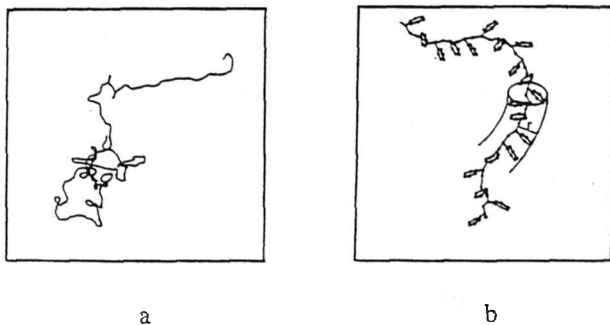
où R^2 représente l'écart quadratique moyen de la distance entre extrémités de la chaîne. Evidemment cette approche néglige la structure locale. Elle n'a de sens que dans le domaine intermédiaire.

3.2.2. Macromolécules linéaires

Les modèles qui permettent de décrire la conformation moyenne se classent naturellement en fonction de la résolution spatiale (Fig. 3).

A faible résolution, le monomère est quasi ponctuel et une conformation de la chaîne peut être représentée par un modèle de filament. Si la chaîne est rigide, ce filament correspond à une courbe analytique. Par contre, pour une chaîne souple ou flexible, il s'agit plutôt de la trajectoire d'une particule brownienne avec ou sans effet mémoire. Il est alors impossible de définir une tangente en un point du filament (fractale).

Fig. 3 : Représentation (2d) d'une conformation du polystyrène atactique a/ pour une échelle spatiale plus grande que la taille du monomère, une conformation nous apparaît comme un filament ou la trajectoire d'une particule brownienne b/ à une échelle locale, les groupements phényles sont responsables d'une extension latérale r qui est de l'ordre de 4 Å. En première approximation, on peut représenter une conformation par un modèle de cylindre courbé.



A haute résolution, ce modèle de filament n'est plus correct car les détails de la structure du monomère se révèlent. On peut alors décrire une conformation en énumérant la succession des conformères (dimère, trimère, tétramère...; ttg*, g'ttg*...). C'est l'approche du modèle des isomères de rotation. Mais on peut aussi représenter une conformation par un modèle de cylindre avec des fluctuations de courbure. Ce modèle a l'avantage de décrire la structure locale de la chaîne par un petit nombre de paramètres.

Considérons le modèle de filament. Localement, les caractéristiques intrinsèques sont sa courbure $1/R$ et sa torsion $1/T$. Ces grandeurs ne dépendent pas du système de coordonnées et permettent de remonter à la géométrie d'une conformation (formules de Frenet). La structure de la chaîne est alors la moyenne à l'équilibre thermodynamique de ces géométries. Elle dépend des interactions entre monomères et deux types d'interactions sont à considérer.

* Interactions à longue distance le long de la séquence chimique

Pour les macromolécules neutres, elles sont représentées par un potentiel à symétrie sphérique de type Lennard-Jones, avec une partie répulsive de coeur dur et une partie attractive de type London-Van der Waals. La partie répulsive est liée au volume d'un monomère. Comme la partie attractive peut s'annuler par la présence d'un solvant, cette interaction typiquement macromoléculaire est appelée effet de volume exclu. Lorsque l'on confine ce potentiel le long de l'axe de la chaîne, on le remplace par un

pseudo-potentiel^{17,86} $V(r) = k_B T v \delta(r)$, où v est le paramètre de volume exclu. Ce paramètre dépend de la structure chimique et de la température. D'un point de vue thermodynamique, il correspond à un covolume, ou un second coefficient du viriel :

$$v(T) = \int d^3r (1 - \exp(-\frac{V(r)}{k_B T})) \quad (70)$$

Il a deux contributions : une première, d'origine entropique, qui assure la solubilité ; une seconde, d'origine enthalpique, qui est associée à une répulsion monomère-solvant, et donc une attraction effective monomère-monomère^{11,17,20}. Suivant que v est nul, positif ou négatif, on obtient trois structures différentes.

Pour $v=0$, il n'y a aucune interaction à deux corps et on peut, en première approximation, négliger les interactions à trois corps. La chaîne est idéale et une conformation correspond à la trajectoire d'une particule brownienne sans effet mémoire. C'est le modèle de la marche au hasard. Inscrite sur un réseau, cette marche se fait en N pas de longueur b . N est proportionnel au degré de polymérisation N et b est la longueur statistique de Kuhn (le lien entre cette grandeur et la longueur de persistance, qui représente la rigidité locale de la chaîne, est donné dans l'Annexe II). Ce modèle de marche au hasard décrit une chaîne réelle dans un fondu de chaînes identiques ($d=3$), ou dans un mauvais solvant à la température θ du couple polymère-solvant.

Le cas $v>0$ correspond à la chaîne avec volume exclu. Les interactions répulsives dominent et une conformation du filament représente la trajectoire d'une particule brownienne qui évite les endroits par lesquels elle est déjà passée. C'est le modèle de la marche au hasard avec exclusion (auto-évitante) qui conduit à une statistique reliée à la théorie des phénomènes critiques, et au groupe de renormalisation^{17,87}. Il décrit une chaîne réelle dans un bon solvant.

Le cas $v<0$ correspond à une interaction attractive entre monomères et donc à un collapse des chaînes. Il ne sera pas envisagé par la suite.

La classification que nous venons d'énoncer en utilisant le paramètre de volume exclu $v(T)$ peut également se faire avec l'aide du paramètre d'interaction de Flory-Huggins $\chi(T)$, lorsque l'on considère un modèle de réseau^{11,17,20}. Le cas de la chaîne idéale correspond à $\chi=1/2$; celui de la chaîne avec volume exclu, à $\chi=0$. On a en effet la relation :

$$v = b^3(1-2\chi)$$

χ représente la contribution enthalpique au paramètre de volume exclu.

* Interactions à courte distance le long de la séquence chimique

Elles ne sont plus typiquement macromoléculaires et on les retrouve en particulier dans le cas des oligomères. Pour les macromolécules flexibles, elles résultent essentiellement d'un effet stérique qui est la restriction à la rotation autour des liaisons carbone-carbone de la chaîne principale. Cet empêchement à la rotation interne, dû à l'interaction entre orbitales électroniques des atomes voisins le long de la séquence chimique, correspond au phénomène d'isomérisme de rotation⁸⁸. Pour des distances curvilignes (s) entre monomères assez grande, ces interactions peuvent évidemment être ignorées. Dans le modèle du filament, elles conduisent à envisager une courbure $1/R$ et une torsion $1/T$. A chaque conformation est alors associée une énergie élastique qui dépend de ces deux grandeurs. La forme analytique que l'on choisit, fixe le modèle de structure.

En négligeant la torsion et en considérant une énergie élastique locale de la forme (loi de Hooke) :

$$V(s) = \frac{1}{2} K_R \left(\frac{1}{R(s)} \right)^2 \quad (71)$$

où K_R désigne un module d'élasticité représentant la résistance à la flexion, on définit le modèle de chaîne à longueur de persistance de Porod-Kratky (Annexe II). Dans ce modèle, la courbure à l'équilibre thermodynamique est nulle et les fluctuations d'orientation des tangentes au filament sont caractérisées par la fonction de corrélation :

$$\langle \bar{u}(s)\bar{u}(0) \rangle = \exp(-\frac{s}{l_p}) \quad (72)$$

où l_p représente la longueur de persistance. On a :

$$l_p = \frac{K_R}{k_B T} \quad (73)$$

Pour $s > l_p$, on retrouve un problème de marche au hasard et $b = 2l_p$ (Annexe II). Une conformation du filament est alors la trajectoire d'une particule brownienne dont l'orientation de la vitesse change graduellement. Il y a une analogie entre la longueur de persistance et le temps de collision du modèle de Langevin du mouvement brownien. La longueur de persistance permet aussi de distinguer les polymères rigides des polymères flexibles. La classification se fait à l'aide du rapport l_p/L , où L est la longueur de contour du filament. Une chaîne flexible correspond à $l_p/L \ll 1$ et une chaîne rigide, à $l_p/L \gg 1$. Ce modèle de Porod-Kratky décrit la structure locale des chaînes flexibles mais aussi la conformation globale des chaînes rigides. En particulier, il s'applique aux polymères conjugués^{89,90}, aux polyélectrolytes^{46,69,91,92} et aux macromolécules naturelles qui sont sous forme d'hélices à l'état natif⁹³. La rigidité est alors principalement reliée à la structure électronique des électrons π ^{94,95}, aux répulsions électrostatiques⁹⁶ et aux liaisons hydrogènes⁹⁷.

En introduisant une courbure à l'équilibre thermodynamique $1/R_0 > 0$, l'énergie élastique locale devient :

$$V(s) = \frac{1}{2} K_R \left(\frac{1}{R(s)} - \frac{1}{R_0} \right)^2 \quad (74)$$

C'est une extension du modèle de Porod-Kratky qui a été proposée par Kirste⁷⁸, pour laquelle la relation (73) reste valable. C'est le modèle de la chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure. Il permet, en particulier, de décrire la conformation moyenne du polyméthacrylate de méthyle syndiotactique (PMMA).

Finalement, la forme la plus générale de l'énergie élastique locale est⁷⁵ :

$$V(s) = \frac{1}{2} K_R \left(\frac{1}{R(s)} - \frac{1}{R_0} \right)^2 + \frac{1}{2} K_T \left(\frac{1}{T(s)} - \frac{1}{T_0} \right)^2 \quad (75)$$

où K_R et K_T sont les modules d'élasticité associés à la courbure et à la torsion (K_R contrôle les fluctuations de la tangente au filament ; K_T , celles de la normale principale ou rayon de courbure); $1/R_0$ et $1/T_0$, la courbure et la torsion à l'équilibre thermodynamique qui définissent une hélice droite ou gauche suivant le signe de $1/T_0$. La torsion est introduite indépendamment de la courbure car ces grandeurs constituent les axes principaux du tenseur d'élasticité locale. Cette extension du modèle de Porod-Kratky a été initiée par Kirste⁷⁸ et étudiée en détail par Yamakawa et ses collaborateurs⁷⁹. C'est le modèle de chaîne à longueur de persistance en hélice. Les moyennes qui décrivent la structure dépendent théoriquement de quatre paramètres. Cependant, le rapport K_R/K_T est compris entre 1 et 1.5. Son influence sur les diverses moyennes est donc faible. En pratique, on prend $K_R/K_T = 1$ et trois paramètres suffisent pour caractériser la structure de la chaîne : la longueur de persistance du modèle de Porod-Kratky (Eq. (73)), le rayon ρ et le pas h de l'hélice définis par :

$$\rho = \frac{1}{R_0} \frac{1}{(R_0^{-2} + T_0^{-2})} \quad h = \frac{2\pi}{T_0} \frac{1}{(R_0^{-2} + T_0^{-2})} \quad (76)$$

Il faut remarquer que ce modèle est un peu artificiel. Pour les polymères flexibles, une persistance de courbure permet déjà de décrire les cas spécifiques comme le PMMA. Pour les polymères naturels qui constituent des hélices à l'état natif, à la résolution spatiale de la plupart des expériences, on peut se contenter d'un modèle de filament avec épaisseur.

- Modèle de la chaîne idéale (chaîne de Gauss)

La distribution $p(r,s)$ est solution d'une équation de diffusion^{17,20,98}. Si l'on considère une marche de N pas de longueur b (longueur statistique) sur un réseau cubique, cette équation prend la forme :

$$\frac{\partial p(\vec{r},s)}{\partial s} = \frac{b}{6} \bar{\nabla}_{\vec{r}}^2 p(\vec{r},s) \quad (77)$$

et, en plaçant une extrémité du filament ($s=0$) à l'origine des coordonnées, $p(\vec{r},0) = \delta(\vec{r})$. L'Eq. (77) suppose $s \gg b$ et on retrouve les relations connues pour les variables aléatoires gaussiennes :

$$p(\vec{r},s) = \left(\frac{1}{2\pi \langle \vec{r}(s)^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{3\vec{r}^2}{2 \langle \vec{r}(s)^2 \rangle} \right); \quad p(\vec{q},s) = \exp \left(-\frac{q^2 \langle \vec{r}(s)^2 \rangle}{6} \right); \quad \langle \vec{r}(s)^2 \rangle = sb \quad (78)$$

avec une fonction de distribution de paires ($2\tilde{p}(\vec{r})$) de forme coulombienne. On a en effet :

$$\tilde{p}(\vec{r}) = \int_0^\infty ds p(\vec{r},s) = \frac{3}{2\pi b} \frac{1}{r}$$

solution de l'équation de Laplace : $-\delta(\bar{r}) = (b/6)\bar{\nabla}_r^2 \bar{p}(\bar{r})$, obtenue en sommant par rapport à l'abscisse curviligne s les deux membres de l'Eq. (77).

Ces relations conduisent aux paramètres structuraux suivants :

$$R_g^2 = \frac{R^2}{6} = \frac{Lb}{6} = \frac{Nb^2}{6} \quad (79)$$

$$\zeta = \frac{3}{4} \quad (80)$$

$$g_1(\bar{q}) = NP_D(x) = N \frac{2}{x^2} [x - 1 + \exp(-x)] \quad (81)$$

avec $x = q^2 R_g^2$. La valeur obtenue pour le paramètre ζ est franchement différente de celle qui prévaut pour une sphère $(3/7 \approx 0.43)^{2,3,99}$. Elle est proche de la valeur relative au modèle de bâtonnet $(18/25 \approx 0.72)^{2,100}$. Cela montre indirectement que la conformation moyenne d'une macromolécule linéaire n'a absolument rien à voir avec une sphère. En première approximation, elle ne peut être représentée que par un volume anisotrope. Le facteur de forme a été calculé par Debye¹⁰¹ et on peut aussi, avec une assez bonne précision (<10%), remplacer $P_D(x)$ par l'approximant lorentzien¹⁰² :

$$P_D(x) \approx \left(1 + \frac{x}{2}\right)^{-1} \quad (82)$$

Pour $qR_g \ll 1$, on retrouve le développement (58), avec la relation (80). Pour $qR_g \gg 1$, on obtient :

$$P(x) = \frac{2}{x} \left(1 - \frac{1}{x}\right) \approx \frac{2}{x} \quad (83)$$

Si la chaîne est infiniment longue, le second terme de cette expression est nul. Pour une chaîne de longueur finie, il permet en principe de déterminer une masse moléculaire. Mais, ce terme ne joue un rôle que dans un domaine de vecteurs de diffusion où les corrélations locales deviennent importantes. En conséquence, l'expérimentateur le néglige et utilise la relation :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{M_L g_\infty}{m q^2} = \frac{12M_L}{mb} \frac{1}{q^2} \quad (84)$$

où b est la longueur statistique ; $M_L = M/L$, la masse par unité de longueur de la chaîne ; m , la masse molaire d'un monomère. Cette relation s'obtient aussi en utilisant l'Eq. (24), ou encore en considérant la transformée de Fourier de l'équation de Laplace relative à $\bar{p}(\bar{r})$: $-1 = -\frac{b}{6} q^2 \frac{S_\infty(\bar{q})}{2}$ ($g_1(\bar{q}) = S_\infty(\bar{q})$), lorsque la résolution spatiale est fixée à la taille du monomère. Dans le domaine intermédiaire, on retrouve le comportement d'un objet fractal ($D=2$, $P_\infty=2$) et $g_1(\bar{q})$ ne dépend plus de N , ou de M .

* En pratique, si la chaîne est gaussienne (solvant θ ou fondu de chaînes identiques) :

1-la mesure du rayon de giration faite dans le domaine de Guinier, permet de déterminer la longueur statistique, ou la longueur de persistance. On a en effet, à partir de (79) :

$$R_g^2 = \frac{b}{6M_L} M = \frac{l_p}{3M_L} M \quad (85)$$

2-le préfacteur de la loi d'échelle relative à $g_1(\bar{q})$ dans le domaine intermédiaire ne dépend aussi que de la structure locale. Les mesures absolues permettent une détermination de $b=2l_p$. Par ailleurs, on observe la loi d'échelle (84) pour $qR_g > 5$. Cette limite vaut pour des chaînes monodisperses. Une forte polymolécularité l'augmente sensiblement.

* Influence de la polymolécularité :

1-dans le domaine de Guinier, on détermine la moyenne z du carré du rayon de giration et le terme ζ reste identique (Eq. (80)). En considérant une distribution de Schulz-Zimm (Annexe I), on peut remonter à la moyenne w , avec l'expression :

$$\langle R_g^2 \rangle_w = \frac{1+U}{1+2U} \langle R_g^2 \rangle_z \quad (86)$$

2-plus généralement, on mesure¹⁰³ :

$$\langle g_1(\bar{q}) \rangle_w = N_w \langle P_D(\bar{q}) \rangle_z \text{ avec}$$

$$\langle P_D(\bar{q}) \rangle_Z = \frac{2}{\eta^2(1+U)} [\eta - 1 + (1+U)\eta] \frac{1}{U} \quad ; \quad \eta = \frac{q^2 \langle R_g^2 \rangle_w}{1+U} \quad (87)$$

Le comportement asymptotique correspond alors à :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{12M_L}{mb} \frac{1}{q^2} \left(1 - \frac{6M_L}{q^2 M_N b} \right)$$

On retrouve une relation proposée initialement par Benoît¹⁰⁴. Le premier terme est identique à l'Eq. (84). Le second suggère que l'on peut aussi mesurer M_N , en utilisant la représentation de Zimm ou la représentation $q^4 g_1(\bar{q})$ en fonction de q^2 . Mais pour les raisons évoquées précédemment, cette mesure est délicate, voire impossible.

- *Modèle de la chaîne avec volume exclu (chaîne de Kuhn)*. L'effet de volume exclu conduit à une structure moins compacte que la chaîne idéale (gonflement). Il implique aussi une statistique inhomogène. La relation (18) n'est plus correcte et la conformation moyenne est décrite par des distributions $p_L(\bar{r}, s_1, s_2)$, ou des fonctions caractéristiques $\hat{p}_L(\bar{q}, s_1, s_2)$, qui dépendent des positions des monomères le long de la séquence chimique. Leur détermination est un problème difficile qui requiert les techniques du groupe de renormalisation ou les techniques numériques^{47,105,48}. On peut toutefois le simplifier en considérant une statistique homogène et en utilisant l'analogie avec les phénomènes critiques⁴⁹. Cette approche a l'avantage de conduire à des paramètres structuraux qui sont en accord avec les résultats expérimentaux^{9,49,106}.

Pour $d=3$, les distributions peuvent se mettre sous la forme¹⁰⁷ :

$$p_L^k(\bar{r}, s) = C \left(\frac{1}{\langle \bar{r}(s)^2 \rangle} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{\bar{r}^2}{\langle \bar{r}(s)^2 \rangle} \right)^{\frac{6_k}{2}} \exp \left[-D \left(\frac{\bar{r}^2}{\langle \bar{r}(s)^2 \rangle} \right)^{\frac{\delta}{2}} \right] \quad (88)$$

$$C = \frac{\delta}{4\pi} \frac{\left[\Gamma \left(\frac{\theta_k + 5}{\delta} \right) \right]^{\frac{(6_k + 3)}{2}}}{\left[\Gamma \left(\frac{\theta_k + 3}{\delta} \right) \right]^{\frac{(\theta_k + 5)}{2}}} \quad D = \left[\frac{\Gamma \left(\frac{\theta_k + 5}{\delta} \right)}{\Gamma \left(\frac{\theta_k + 3}{\delta} \right)} \right]^{\frac{\delta}{2}} \quad \langle \bar{r}(s)^2 \rangle = B_k s^{2\nu}$$

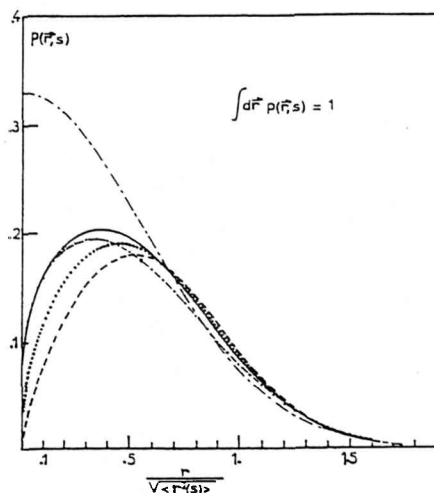
avec une fonction de distribution de paires ($2\bar{p}(\bar{r})$) :

$$\bar{p}(\bar{r}) = \frac{1}{\nu} \frac{\left[\Gamma \left(\frac{\theta_k + 5}{\delta} \right) \right]^{\frac{1}{2\nu}}}{\left[\Gamma \left(\frac{\theta_k + 3}{\delta} \right) \right]^{\frac{1}{1+1/2\nu}}} \Gamma \left(\frac{\nu(\theta_k + 3) - 1}{\nu\delta} \right) \frac{B_k^{-1/2\nu}}{4\pi} \frac{1}{\bar{r}^{3-1/\nu}}$$

L'expression (88) n'est qu'une approximation qui correspond au produit des comportements pour $r/R \ll 1$ et $r/R \gg 1$. Elle peut être justifiée par un certain nombre d'arguments. En particulier, elle décrit bien les résultats des études numériques^{48,108}. Elle a aussi l'avantage de redonner la distribution gaussienne lorsque $\nu=0.5$ et $\theta=0$ (ou $\gamma=1$). ν est l'exposant de volume exclu (0.588) ; $\delta=1/(1-\nu)$ (2.427) ; Γ , la fonction gamma complète définie par $\Gamma(\alpha) = \int_0^\infty dt t^{\alpha-1} \exp(-t)$. Les constantes C et D s'obtiennent à partir des conditions : $\int d^3r p_L^k(\bar{r}, s) = 1$ et $\int d^3r \bar{r}^2 p_L^k(\bar{r}, s) = \langle \bar{r}(s)^2 \rangle$. L'exposant de contact θ_k et le préfacteur B_k dépendent de la position des monomères le long de la séquence chimique, ce qui traduit l'inhomogénéité de la statistique. Trois cas limites sont envisagés sur la Fig. 4, correspondant aux situations $k=0, 1$ et 2 . Pour la distance entre extrémités d'une longue chaîne ($k=0$), on a : $\theta_0 = (-1)^\nu$ (0.275 puisque $\gamma=1.1615$)^{18,47}. Par contre, on ne dispose d'aucune relation entre les exposants θ_k , γ et ν lorsque les monomères ont des positions arbitraires le long de la chaîne. Pour la distance entre une extrémité et un point à l'intérieur du filament ($k=1$), on a : $\theta_1 = 0.459 \pm 0.003$. Pour la distance entre deux points à l'intérieur du filament ($k=2$), on a : $\theta_2 = 0.71 \pm 0.05$ ⁴⁷. Les distributions relatives à ces trois situations sont présentées sur la Fig. 4. On

situations sont présentées sur la Fig. 4. On peut aussi remarquer que le préfacteur B_k augmente lorsque l'on passe de la situation $k=0$ à la situation $k=2$ ($B_0 < B_1 < B_2$)¹⁰⁹. Ainsi, la dimension moyenne d'une sous-chaîne est plus grande que celle de la chaîne libre équivalente, et le gonflement, qui est plus important dans la partie centrale de la chaîne, décroît lorsque l'on se déplace vers une de ses extrémités.

Fig. 4 : Distributions de probabilité des distances entre deux monomères pour une chaîne de Gauss et une chaîne de Kuhn (d=3) ---, chaîne de Gauss ($\theta=0, \delta=2$) ; -----, k=0 distance entre extrémités d'une chaîne de Kuhn ($\theta_0=0.275, \delta=2.427$) ; ---, même situation d'après un calcul de renormalisation au premier ordre en $\epsilon=4-d$ ¹¹⁰ ;, k=1 distance entre une extrémité et un point à l'intérieur de la chaîne ($\theta_1=0.459, \delta=2.427$) ; -- --, k=2 distance entre deux points à l'intérieur de la chaîne ($\theta_2=0.71, \delta=2.427$)



La différence entre la statistique de Gauss et celle de Kuhn, porte essentiellement sur les comportements aux faibles distances des distributions, et en particulier à $r=0$. On s'attend donc à retrouver cette différence aux grandes valeurs de q sur les fonctions caractéristiques et le facteur de forme du filament. Le même raisonnement s'applique au facteur de forme d'une sous-chaîne de Kuhn, lorsque l'on étudie son évolution en fonction de sa position le long de la séquence chimique. Les différences, bien que plus faibles, sont davantage marquées aux grandes valeurs de q . La validité de l'hypothèse d'une statistique homogène pour la chaîne de Kuhn dépend donc de la résolution spatiale que l'on considère. Elle est d'autant plus correcte que la résolution est plus faible. Des calculs Monte Carlo confirment cette analyse¹¹¹. Dans tous les cas, la limite expérimentale est l'effet de la rigidité locale de la chaîne réelle. Les paramètres structuraux relatifs aux trois situations $k=0, 1$ et 2 , calculés en supposant une statistique homogène, sont présentés dans le tableau 1. Les différences sont faibles (<10%) et justifient a posteriori l'hypothèse d'une statistique homogène. On peut toutefois remarquer qu'elles sont plus importantes lorsque l'on considère le paramètre g_∞ .

Tableau 1 : Paramètres structuraux de la chaîne de Gauss et de la chaîne de Kuhn pour $d=3$.

	Chaîne de Gauss	Chaîne de Kuhn			
	2	1.7			
		Analogie avec les phénomènes critiques (statistique homogène)			Renormalisation (premier ordre en $\epsilon=4-d$)
		(k=0) $\theta=0.275$	(k=1) $\theta=0.459$	(k=2) $\theta=0.71$	cf. ¹¹³
ζ	0.750	0.740	0.727	0.711	cf. ^{70,85,109} 0.711
P_∞	2	1.58	1.50	1.42	0.89
g_∞	$\frac{12}{b}$	$\frac{7.25}{B_0^{0.85}}$	$\frac{6.88}{B_1^{0.85}}$	$\frac{6.52}{B_2^{0.85}}$	

En supposant une statistique homogène, il est légitime de prendre $\theta=0.71$ car la majorité des monomères sont à l'intérieur de la chaîne. Par ailleurs, une longue chaîne est analogue à un anneau. Dans ce cas, il n'y a qu'un seul exposant de contact qui correspond à $\theta=0.71$ ¹¹².

L'Eq. (88) conduit alors aux paramètres structuraux suivant :

$$R_g^2 = \frac{R^2}{2(1+\nu)(1+2\nu)} = \frac{L^{2\nu} B}{2(1+\nu)(1+2\nu)} \tag{89}$$

cette expression est à comparer à un développement au deuxième ordre en $\epsilon=4-d$ (renormalisation) :

$$R_g^2 = \frac{R^2}{6} \left(1 - \frac{\varepsilon}{6} - 0.0306\varepsilon^2 + o(\varepsilon^2) \right); \quad \zeta = 0.711 \quad (90)$$

cette valeur est proche de celles obtenues par les calculs de renormalisation (Tableau 1).

La forme asymptotique du facteur de forme, qui se calcule à partir de l'Eq. (24) lorsque la résolution spatiale est fixée à la taille du monomère, est :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{g_\infty}{q^{1/\nu}} \quad (91)$$

avec $g_\infty = 6.52/B^{1/2\nu}$. Pour une chaîne de longueur finie, il existe aussi un terme correctif¹⁴. Il est d'ailleurs plus compliqué que dans le cas gaussien car la statistique est inhomogène, et une détermination de la masse moléculaire n'est plus possible. Mais, compte tenu des remarques faites précédemment, ce terme est négligeable en pratique. Dans le domaine intermédiaire, on retrouve le comportement d'un objet fractal ($D=1/\nu$, $P_\infty=1.42$) et $g_1(\bar{q})$ ne dépend plus de N , ou de M .

*En pratique si la chaîne est à volume exclu (bon solvant) :

1-la mesure du rayon de giration faite dans le domaine de Guinier ne permet plus de déterminer facilement la longueur statistique, ou la longueur de persistance. En effet la quantité B qui intervient dans le préfacteur de la loi d'échelle (89) recouvre la rigidité locale et le paramètre de volume exclu $\nu(T)$.

2-le paramètre g_∞ , qui intervient dans la loi d'échelle relative à $g_1(\bar{q})$ dans le domaine intermédiaire, ne permet pas non plus de déterminer la rigidité locale de la chaîne. Il est toutefois relié à la constante universelle P_∞ définie par l'Eq. (69). On a : $g_\infty = P_\infty (6/B)^{1/2\nu}$. De plus, on observe la loi d'échelle (91) pour $qR_g > 3$. Pour $qR_g < 3$, on peut raisonnablement utiliser la fonction de Debye pour décrire les données expérimentales. Dans ce domaine de vecteurs de diffusion, le facteur de forme d'une chaîne avec volume exclu est en effet quasi identique à celui d'une chaîne gaussienne de même rayon de giration⁹, comme l'indique la Figure 5. En principe cela permet de mesurer un rayon de giration sans utiliser de développement, dans le domaine $qR_g < 3$. Mais ce n'est correct que lorsque les macromolécules ont une polymolécularité raisonnable.

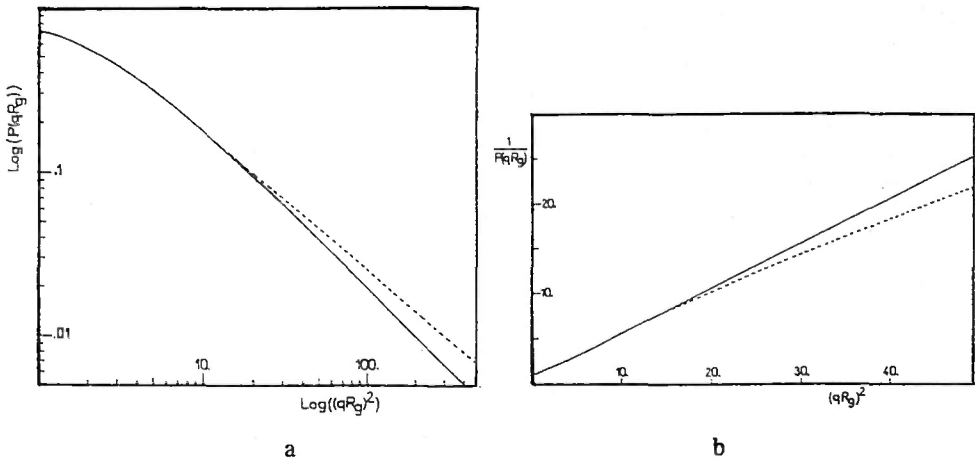


Fig. 5 : Comparaison des facteurs de forme d'une chaîne de Gauss (----) et d'une chaîne de Kuhn (....) de même rayon de giration a/ représentation logarithmique ; b/ représentation de Zimm

* Influence de la polymolécularité :

La polymolécularité ne joue un rôle que pour les faibles vecteurs de diffusion. En considérant une distribution de Schulz-Zimm (Annexe I), on a :

$$\zeta_P = 0.711 \frac{\Gamma\left(4\nu + \frac{1}{U} + 2\right) \Gamma\left(\frac{1}{U} + 1\right)}{\left[\Gamma\left(2\nu + \frac{1}{U} + 2\right)\right]^2} \left(\frac{1}{U} + 1\right) \quad (92)$$

ce qui est différent du cas gaussien, pour lequel $\zeta_P = \zeta$, et¹¹⁵

$$\langle R_g^2 \rangle_W = \frac{1+U}{1+(2\nu+1)U} \langle R_g^2 \rangle_Z \quad (93)$$

On retrouve l'Eq. (86) pour $\nu=1/2$.

Finalement, en régime semi-dilué ($c > c^*$), les chaînes s'interpénètrent et forment un réseau temporaire, avec une distance moyenne entre enchevêtrements ξ_{sd} qui ne dépend que de la concentration^{17,20,62} : $\xi_{sd}(c) \equiv b(b^3c)^{\nu/(1-3\nu)}$. A une échelle spatiale plus grande que ξ_{sd} , la solution semi-diluée est représentée par un empilement compact de volumes ξ_{sd}^3 , dénommés blobs. Ainsi, la conformation moyenne d'une chaîne apparaît comme un agrégat linéaire de ces blobs (la renormalisation directe introduit en fait des blobs de taille $\xi_b \equiv \xi_{sd}$, mais on peut identifier ces deux grandeurs en première approximation¹¹⁶). A l'intérieur de chaque blob, l'interaction entre monomères est de type volume exclu. Par contre, entre monomères appartenant à des blobs différents, l'interaction de volume exclu est écartée par la présence des autres chaînes, et l'on retrouve une statistique gaussienne. Le facteur de forme d'une chaîne en solution semi-diluée présente donc deux lois d'échelle dans le domaine intermédiaire^{62,117} : une décroissance en q^{-2} , pour $R_g^{-1} < q < \xi_{sd}^{-1}$; une décroissance en $q^{-1\nu}$, pour $\xi_{sd}^{-1} < q < b^{-1}$.

- *Modèle de la chaîne à longueur de persistance (chaîne de Porod-Kratky)*. La distribution $p(\bar{u}, s)$ de l'orientation de la tangente au filament en s est solution d'une équation de diffusion :

$$\frac{\partial p(\bar{u}, s)}{\partial s} = \frac{1}{b} \bar{\nabla}_{\bar{u}}^2 p(\bar{u}, s) \quad (94)$$

avec $p(\bar{u}, 0) = \delta(\bar{u} - \bar{u}_0)$, si la tangente à une des extrémités du filament ($s=0$) est fixée dans la direction \bar{u}_0 , et la contrainte $|\bar{u}| = 1$. Cela correspond à une marche au hasard sur une sphère de rayon unité. On peut résoudre cette équation différentielle en prenant les coordonnées sphériques et en utilisant un développement en harmoniques sphériques^{118,119}. Cependant cette distribution ne permet de calculer que les moyennes $\langle \bar{r}(s)^2 \rangle$, $\langle \bar{r}(s)^4 \rangle$. Le calcul de $\langle \bar{r}(s)^2 \rangle$ peut se faire plus simplement à partir de la fonction de corrélation de la tangente au filament (Annexe II) :

$$\langle \bar{r}(s)^2 \rangle = sb \left[1 - \frac{b}{2s} \left(1 - \exp\left(-\frac{b}{2s}\right) \right) \right] \quad (95)$$

Pour le facteur de forme, il faut considérer la distribution bivariée $p(\bar{r}, \bar{u}, s)$ pour qu'un point du filament s se trouve en \bar{r} , avec une tangente \bar{u} . Elle est solution d'une équation de Fokker-Planck¹²⁰⁻¹²² :

$$\frac{\partial p(\bar{r}, \bar{u}, s)}{\partial s} = \frac{1}{b} \bar{\nabla}_{\bar{u}}^2 p(\bar{r}, \bar{u}, s) - \bar{u} \bar{\nabla}_{\bar{r}} p(\bar{r}, \bar{u}, s) \quad (96)$$

avec $p(\bar{r}, \bar{u}, 0) = \delta(\bar{r}) \delta(\bar{u} - \bar{u}_0)$.

Cette équation différentielle n'a malheureusement pas de solution analytique. Les principales approximations correspondent à $s/b \ll 1$ ou $s/b \gg 1$. Muni d'une expression pour la distribution bivariée $p(\bar{r}, \bar{u}, s)$, le calcul de $p(\bar{r}, s)$ se fait alors en sommant sur toutes les orientations du vecteur \bar{u} :

$$p(\bar{r}, s) = \int d\Omega_{\bar{u}} p(\bar{r}, \bar{u}, s) \quad (97)$$

Il serait trop long de décrire l'ensemble des approches¹²³⁻¹²⁶. On peut toutefois présenter la distribution correspondant à la première approximation de Daniels ($s/b \gg 1$)¹²¹ :

$$p(\bar{r}, s) = \left(\frac{3}{2\pi sb} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{3r^2}{2sb}\right) \left[1 - \frac{5b}{8s} + \frac{2r^2}{s^2} - \frac{33r^4}{40s^3b} \right] \quad (98)$$

Le rayon de giration de la chaîne à longueur de persistance a été calculé par Benoît-Doty¹²⁷ :

$$R_g^2 = b^2 \left[\frac{y}{6} - \frac{1}{4} + \frac{1}{4y} - \frac{1}{8y^2} (1 - \exp(-2y)) \right]; \quad y = \frac{L}{b} = \frac{M}{bM_L} \quad (99)$$

où L est la longueur de contour de la chaîne ; M , la masse moléculaire ; M_L , la masse par unité de longueur.

On ne dispose pas d'une forme analytique simple du facteur de forme $g_1(\bar{q})$ qui soit valable pour toute valeur de q et toute valeur de L (ou L/b). Cependant, dans la limite d'une chaîne infiniment longue, des Cloizeaux a proposé une représentation en fraction continue et le comportement asymptotique ($\lim_{L/b \rightarrow \infty}$ et $\lim_{q \rightarrow \infty}$) correspond à¹²⁴ :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{\pi M_L}{m} \frac{1}{q} + \frac{4M_L}{3mb} \frac{1}{q^2} \quad (100)$$

on retrouve la décroissance caractéristique en q^{-1} d'un bâtonnet. Pour les modèles de bâtonnet et de chaînes brisées avec des segments de longueur constante ou statistique^{100,128,129}, les asymptotes sont différentes. De façon générale, on a¹³⁰ :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{\pi M_L}{m} \frac{1}{q} + A \frac{M_L}{mb} \frac{1}{q^2} \quad (101)$$

et A dépend du modèle que l'on considère :

A=4/3 pour une chaîne à longueur de persistance

A=-2b/L pour un bâtonnet

A=(\cdot^2 -4)/2 pour une chaîne brisée régulière

A=(\cdot^2 -4) pour une chaîne brisée statistique

Pour une chaîne de longueur finie, on peut utiliser le facteur de forme de Sharp-Bloomfield, calculé à partir de la première approximation de Daniels (Eq. 98)¹²³ :

$$g_1(\bar{q}) = NP_{SB}(\bar{q}) P_{SB}(x) = \frac{2}{x^2} [x - 1 + \exp(-x)] + \frac{b}{L} \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15x} - \left(\frac{11}{15} + \frac{7}{15} \right) \exp(-x) \right] \quad (102)$$

$$x = q^2 \frac{Lb}{6} = q^2 \frac{Nb^2}{6}$$

Cette expression n'est utilisable que pour $L/b > 10$ et $qb < 3$. Cependant, pour les plus grandes valeurs de q , on peut négliger l'influence de la masse moléculaire M (ou L) et considérer la représentation en fraction continue de des Cloizeaux¹²⁴. Cela revient à considérer la juxtaposition de trois expressions analytiques : Eq. (102), pour $qb < 3$; Eq. (100), pour $qb > 7$; finalement pour $3 < qb < 7$, on peut prendre^{1,9,131} :

$$g_1(\bar{q}) = N \frac{b}{L} \left[\frac{11.933}{(qb)^2} - \frac{0.01577}{(qb)} + 0.2988 - 0.00925(qb) \right] \quad (103)$$

On peut aussi remarquer que pour $qb < 10$ et $0.05 < L/b < 10^4$, Yoshizaki et Yamakawa ont proposé une formule d'interpolation fort utile¹²⁶. La Figure 6 présente ce facteur de forme et l'asymptote calculée par des Cloizeaux.

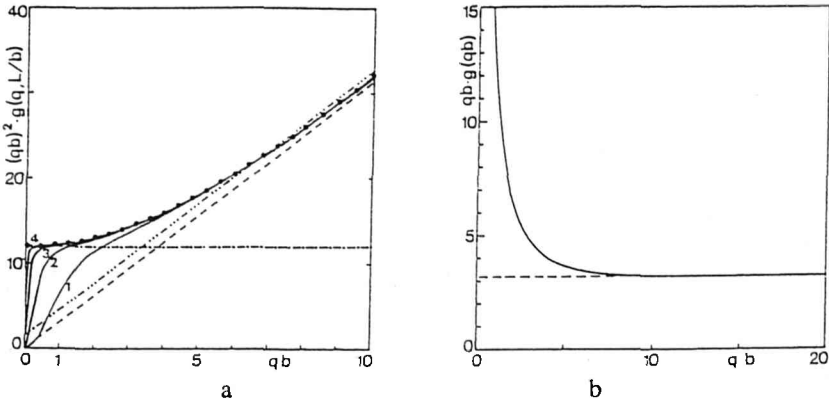


Figure 6 : Facteurs de forme des chaînes de Kratky-Porod a/ représentation de Kratky ($L/b=10$ (1), 100 (2), 1000 (3), 10000 (4), ∞ (.) ; asymptote (...)) ; facteur de forme d'un bâtonnet infiniment long (- - - -), facteur de forme d'une chaîne de Gauss (-.-.-). b/ représentation de Holtzer¹³¹ ($L/b=10000$).

*En pratique, si la chaîne est rigide ou semi rigide :

1-la mesure du rayon de giration faite dans le domaine de Guinier permet de déterminer la longueur statistique ou la longueur de persistance en utilisant la relation (99). Mais, cela suppose une polymolécularité faible et des effets de volume exclu négligeables (solvant θ). Si les effets de volume exclu ne sont pas négligeables, le domaine de validité de l'Eq. (99) est : $N = L/b < 150$ ⁹³.

2-la décroissance en q^{-1} du facteur de forme dans le domaine asymptotique (Eq. (100)), est observable pour $qb > 7$, ou $qL_p > 3.5$. Cette condition peut être utilisée pour déterminer la longueur de persistance⁸⁹. Cependant, dans de nombreux cas (particulièrement pour les polymères flexibles), la décroissance en q^{-1} est masquée par le terme de section de la chaîne (à cette échelle spatiale, les monomères ne peuvent plus être considérés comme ponctuels). Il faut alors réaliser un ajustement avec un facteur de forme qui tienne compte de ce terme (cf. modèle du filament avec épaisseur). Par ailleurs, une mesure absolue permet de déterminer la masse par unité de longueur de la chaîne. Cette grandeur pouvant être estimée à partir d'un modèle moléculaire, on vérifie ainsi que le modèle est adapté. Toutefois, lorsque la mesure de M_L ne correspond pas à la valeur à laquelle on s'attend, cela ne signifie pas forcément que le modèle de chaîne à longueur de persistance soit incorrect. En effet, un phénomène d'adsorption préférentielle ou l'existence de défauts chimiques sur la macromolécule peut modifier cette valeur. Dans

ce cas, il faut tenir compte d'un changement du facteur de contraste. Finalement, une faible persistance de courbure peut conduire à une valeur de masse par unité de longueur légèrement trop élevée si on analyse les données avec le modèle de Porod-Kratky (Fig. 8).

* Influence de la polymolécularité :

1-dans le domaine de Guinier, on détermine la moyenne z du carré du rayon de giration. En considérant la distribution de Schulz-Zimm (Annexe I), cette moyenne correspond à¹¹⁵ :

$$\langle R_g^2 \rangle_z = \frac{1+2U}{1+U} \frac{M_w}{M_L} \frac{b}{6} \left\{ 1 - \frac{1+U}{1+2U} \frac{M_L}{M_w} \frac{3b}{2} \left(1 - \frac{M_L}{M_w} \frac{b}{2} \right) - \frac{(1+U)^2}{1+2U} \left(\frac{M_L}{M_w} \right)^3 \frac{3b^3}{4} \left[1 - \left(1 + \frac{U}{1+U} \frac{M_w}{M_L} \frac{2}{b} \right)^{\frac{1}{U}} \right] \right\} \quad (104)$$

Pour obtenir de façon précise b ou l_p, à partir d'une mesure du rayon de giration, il faut donc connaître la polymolécularité. En oubliant la polymolécularité, on est amené à faire des erreurs importantes.

2-dans le domaine asymptotique, la polymolécularité ne joue plus un grand rôle. Néanmoins, en considérant la distribution de Schulz-Zimm, la fonction de Sharp-Bloomfield devient:

$$\langle g_1(\bar{q}) \rangle_w = N_w \langle P_{SB}(\bar{q}) \rangle_z$$

$$\langle P_{SB}(\bar{q}) \rangle_z = \langle P_D(\bar{q}) \rangle_z + \frac{b}{L_w} \left[\frac{4}{15} + \frac{7}{15} \frac{1}{\eta} - \frac{11}{15} \frac{1}{(U\eta+1)} \frac{1}{\left(\frac{1}{U}+1\right)} + \frac{7}{15} \frac{1}{\eta(U\eta+1)} \frac{1}{U} \right]; \quad \eta = \frac{q^2 \frac{L_w b}{6}}{1+U} \quad (105)$$

où $\langle P_D(\bar{q}) \rangle_z$ correspond à l'Eq. (71). Cette expression n'est utile que pour $L/b > 10$ et $qb < 3$.

- Chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure (chaîne de Kirste). Les facteurs de forme des chaînes à longueur de persistance avec différentes persistances de courbure ont été initialement calculés par Kirste, en utilisant une méthode de Monte Carlo^{133,78}. En représentation de Kratky, ces facteurs de forme présentent des oscillations caractéristiques qui se superposent à une décroissance en q^{-1} , avec une période de plus en plus petite au fur et à mesure que la courbure à l'équilibre thermodynamique $1/R_0$ augmente. De telles oscillations sont observables sur le facteur de forme du PMMA_s, comme le montre la Figure 7. Yoshizaki et Yamakawa ont aussi donné des formules d'interpolation utiles pour ces facteurs de forme ainsi que ceux relatifs au modèle de la chaîne à longueur de persistance en hélice¹²⁶. On peut remarquer que les oscillations du facteur de forme ne sont pas toujours observables. C'est le cas en particulier lorsque la résolution spatiale des expériences est faible. L'expérimentateur utilise alors naturellement le modèle de chaîne à longueur de persistance, voire le modèle de chaîne gaussienne, et les valeurs de M_L et b qu'il détermine ne sont pas correctes. La Figure 8 illustre ce problème. Ainsi, la hauteur du plateau que l'on observe en représentation de Kratky augmente avec la courbure à l'équilibre thermodynamique. En décrivant la chaîne par le modèle de Porod-Kratky on obtient évidemment une masse par unité de longueur trop grande et/ou une longueur statistique trop faible.

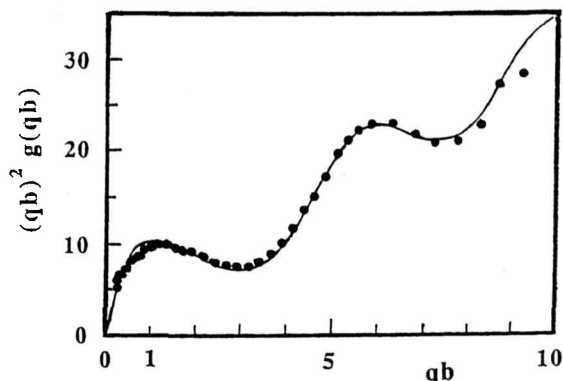


Fig.7

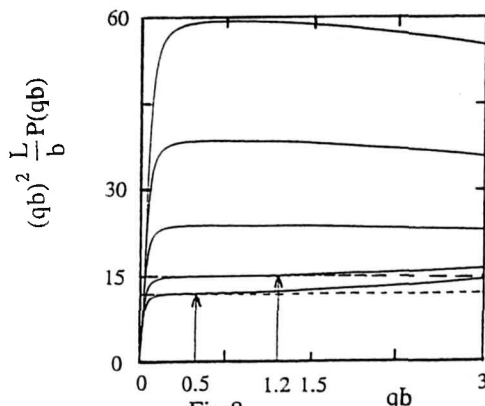


Fig.8

Fig. 7 : Facteur de forme du PMMA syndiotactique et modèle de chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure (d'après Kirste^{133,78}).o données expérimentales (DXPA) ; ---- facteur de forme du modèle (b=10.8 Å, R₀=6.7 Å ou b/1.62).

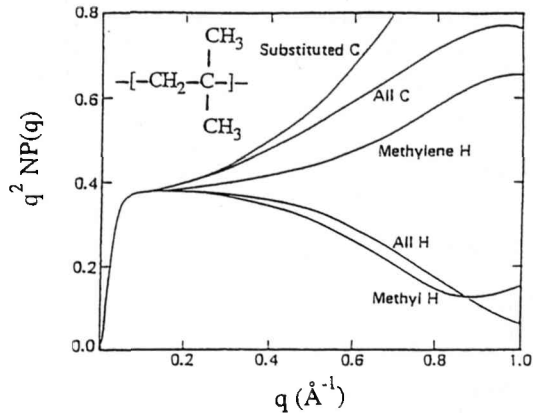
Fig. 8 : Représentation de Kratky des facteurs de forme du modèle de chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure (faible résolution spatiale). La hauteur du plateau augmente avec la courbure à l'équilibre ($\frac{1}{R_0}=0, \frac{1}{b}, \frac{2}{b}, \frac{3}{b}, \frac{4}{b}$).

- Modèle des isomères de rotation et modèle du filament avec épaisseur

* Modèle des isomères de rotation

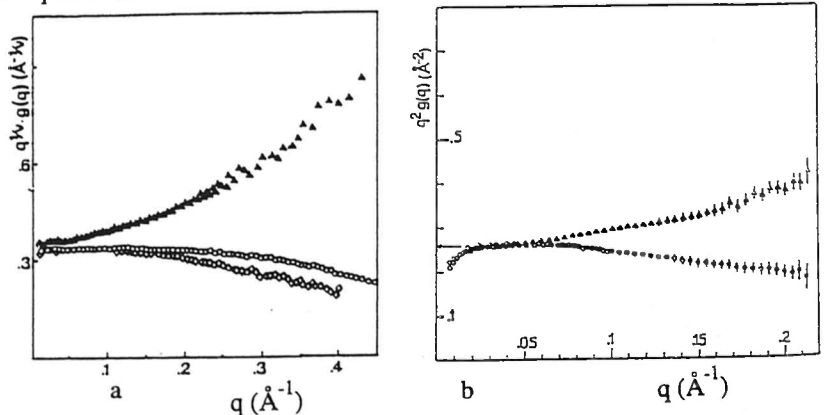
Lorsque la résolution spatiale augmente, les monomères qui constituent les diffuseurs élémentaires ne peuvent plus être considérés comme ponctuels. Leur structure joue alors un rôle sur le facteur de forme des chaînes et le modèle de filament n'est plus valable. La structure d'un monomère de taille moyenne r , n'est en fait négligeable que pour $qr \ll 1$. A priori, le modèle le plus réaliste est celui des isomères de rotation^{88,134}. Une conformation locale de la chaîne est représentée par une succession de conformères (dimère, trimère, tétramère...; $t t t g^+$, $g^+ t t g^+$...). L'énergie de chaque conformation, ou chaque isomère de rotation, E_σ est calculée par la mécanique moléculaire¹³⁵, ou les techniques de chimie quantique¹³⁶, et la probabilité de chaque conformation est proportionnelle au facteur de Boltzmann ($\exp(-E_\sigma/k_B T)$). Le facteur

Fig. 9 : Représentation de Kratky des facteurs de forme du Polyisobutylène calculés à partir du modèle des isomères de rotation.¹³⁹ Différents atomes ou groupements d'atomes du monomère sont considérés comme diffuseurs élémentaires



de forme est alors obtenu, à partir de ces probabilités, en utilisant : des développements en moments des distances, pour les faibles valeurs de q ; ou des méthodes de Monte Carlo. Les premiers facteurs de forme ont été calculés en prenant un seul atome par monomère, pour les chaînes de polyméthylène (PM), polyoxyde d'éthylène (POE), polystyrène (PS) et polyméthacrylate de méthyl isotactique ou syndiotactique ($PMMA_i$ ou s)¹³⁷. Pour $q < 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ et les chaînes de PM, POE et PS, ces calculs sont identiques aux facteurs de forme de chaînes à longueur de persistance⁹. Pour les chaînes de PMMA, et en particulier pour le $PMMA_s$, on retrouve les oscillations caractéristiques du modèle de chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure. Ces observations montrent que le modèle de filament décrit correctement la structure locale des chaînes réelles lorsque l'on considère les monomères comme ponctuels. Pour le polyisobutylène (PIB), toujours sur la base des énergies conformationnelles du modèle des isomères de rotation¹³⁸, plusieurs facteurs de forme ont été calculés en considérant différents atomes ou groupements d'atomes du monomère comme diffuseurs élémentaires¹³⁹. Ces calculs sont présentés sur la Figure 9. Ils montrent que la structure du monomère joue un rôle sur le facteur de forme du PIB, pour $q > 0.1 \text{ \AA}^{-1}$. Des expériences de diffusion de neutrons sur des chaînes de PS avec des monomères marqués sélectivement (deutération de l'ensemble du monomère PSD_8 , du squelette PSD_3H_5 ou des groupements phényles PSD_5H_3) confirment ce résultat⁴⁹. Les facteurs de forme mesurés en bon solvant ou dans un fondu de chaînes identiques sont donnés sur la Figure 10. La structure du monomère joue un rôle sur le facteur de forme du PS, pour $q > 0.03 \text{ \AA}^{-1}$.

Fig. 10 : Facteurs de forme de chaînes de PS dont les monomères sont marqués sélectivement.^{49,141} a/ chaînes en bon solvant (CS_2) (représentation de Kratky modifiée pour tenir compte de l'effet de volume exclu ; triangles, PSD_3H_5 ; cercles, PSD_8 ; losanges, PSD_5H_3). b/ chaînes dans un fondu de chaînes identiques (représentation de Kratky ; triangles, PSD_3H_5 dans PSD_8 ; cercles, PSD_8 dans PSH_2)



Le modèle des isomères de rotation présente deux inconvénients majeurs : aux petits angles ($q < 0.05 \text{ \AA}^{-1}$), il ne tient pas compte des effets de volume exclu ; aux grands angles ($q > 0.2 \text{ \AA}^{-1}$), il néglige les fluctuations de densité de longueur de diffusion du solvant au voisinage de la chaîne. Par ailleurs, il n'est pas universel, au sens où il ne réduit pas le facteur de forme à un petit nombre de paramètres.

* Modèle du filament avec épaisseur

Pour tenir compte de la structure du monomère, on peut aussi utiliser un modèle de filament avec épaisseur. Le facteur de forme devient^{140,49} :

$$g_1(\bar{q}) = g_0(\bar{q}) \Phi(\bar{q}) \quad (104)$$

où $g_0(\bar{q})$ est le facteur de forme du filament associé à la chaîne ; $\Phi(\bar{q})$, celui de sa section. Cette approximation de type cylindre courbé, n'est correcte que pour des macromolécules très rigides ou pour le domaine $qR \approx 1$ des macromolécules flexibles. L'épaisseur est caractérisée par une distribution de densité de longueur de diffusion dans le plan perpendiculaire à l'axe du cylindre. $\rho(\bar{x})$ et $\rho_S(\bar{x})$ étant respectivement les distributions pour le polymère et le solvant, $\Phi(\bar{q})$ correspond alors à la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de $\Delta\rho(\bar{x}) = \rho(\bar{x}) - \rho_S(\bar{x})$ (fonction de Patterson reliée à $\Delta\rho(\bar{x})$). Dans l'Eq. (104), on suppose que $\Delta\rho(\bar{x})$ est indépendant de la conformation du filament et de la position le long du filament. Dans le cadre de cette approximation, on peut aussi utiliser un développement en moments de la distribution $\Delta\rho(\bar{x})$. Dans le domaine de Guinier de la section, c'est-à-dire pour $qR_c < 1$, on a :

$$\Phi(\bar{q}) = 1 - \frac{q^2 R_c^2}{2} + o(q^2) \quad (105)$$

ou

$$\Phi(\bar{q}) = \exp\left[-\frac{q^2 R_c^2}{2}\right] \quad (106)$$

et R_c^2 est l'écart quadratique moyen du rayon de giration axial, défini par :

$$R_c^2 = \frac{\int d^3x \bar{x}^2 \Delta\rho(\bar{x})}{\int d^3x \Delta\rho(\bar{x})} \quad (107)$$

ou, pour une symétrie axiale :

$$R_c^2 = \frac{\int dx x^3 \Delta\rho(\bar{x})}{\int dx x \Delta\rho(\bar{x})} \quad (108)$$

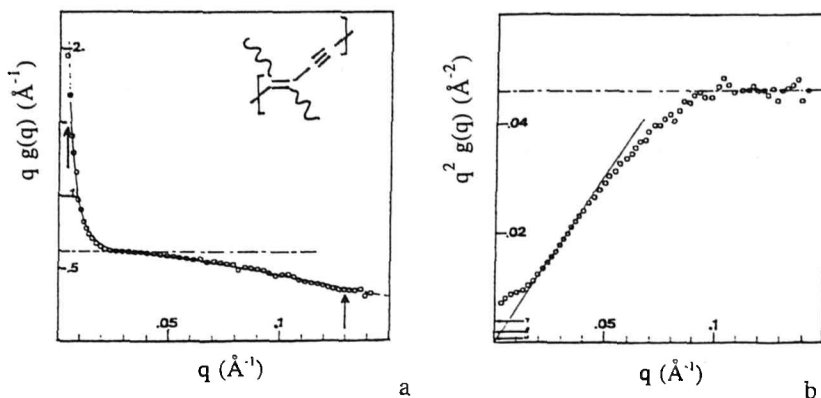


Fig. 11 : Représentations de Holtzer (a) et de Kratky (b) du facteur de forme d'une chaîne de polydiacétylène : le P-3BCMU.⁸⁹ a/ les données expérimentales sont comparées à l'expression $g_s(q) \exp[-q^2 R_c^2 / 2]$, où $g_s(q)$ est le facteur de forme de la chaîne de Porod-Kratky. Le domaine où l'on observe la décroissance en q^{-1} correspond à $0.023 < q < 0.04 \text{ \AA}^{-1}$. Il permet d'évaluer directement la longueur statistique $b = 7/0.023 \approx 310 \text{ \AA}$ et la masse par unité de longueur $M_L = \pi b / \pi = 94 \text{ g.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ (A est la hauteur du plateau représenté en pointillé). L'ajustement donne des valeurs de b et M_L identiques, avec $R_c^2 = 64 \text{ \AA}^2$. b/ la pente de l'asymptote en q^{-1} est donnée par la valeur de M_L obtenue en a. L'ordonnée à l'origine de cette asymptote correspond bien à celle prévue par l'Eq. (100), pour $b = 310 \text{ \AA}$ (α). β et γ sont les ordonnées à l'origine des modèles de chaînes brisées régulière et statistique (Eq. (101))

Lorsque les macromolécules sont orientées, ce terme de section dépend aussi de l'angle azimutal. En pratique, on peut donc l'utiliser pour démontrer l'existence ou l'absence d'un effet d'orientation locale

des chaînes¹⁴¹. Finalement, la relation (106) vaut pour toute valeur de q lorsque $\Delta\rho(\bar{x})$ a un profil gaussien. Il faut souligner le fait que R_c^2 peut être positif, négatif, ou nul. R_c est donc analogue au rayon de giration apparent des copolymères (cf. § 3.3.1.), et cela provient des fluctuations de densité de longueur de diffusion du solvant au voisinage de la chaîne¹⁴².

Le modèle du filament avec épaisseur constitue une bonne approximation pour les facteurs de forme expérimentaux^{9,49,89}. Il permet aussi de décrire les facteurs de forme calculés sur la base du modèle des isomères de rotation. Le point important est que le terme de section peut masquer le facteur de forme du filament, c'est-à-dire masquer une décroissance en q^{-1} dans le domaine asymptotique⁸⁹, voire une décroissance en q^{-2} ou $q^{-1/v}$ dans le domaine intermédiaire⁴⁹. C'est ce que montrent les Fig. 11 et 12. Inversement, l'observation d'une décroissance en q^{-2} , $q^{-1/v}$ ou q^{-1} n'est pas directement attribuable aux modèles présentés précédemment pour le filament. Il faut auparavant s'assurer que le terme de section est négligeable. En particulier, on peut montrer que le comportement gaussien observé pour une chaîne de PS (monomères complètement marqués, Fig. 10b) dans un fondu de chaînes identiques pour $q > 0.07 \text{ \AA}^{-1}$ et le comportement de type volume exclu observé pour une chaîne de PS (monomères complètement marqués, Fig. 10a) dans un bon solvant pour $q > 0.06 \text{ \AA}^{-1}$, ne sont les résultats que de l'influence du terme de section sur le facteur de forme d'un filament présentant de la rigidité. En d'autres termes, la rigidité locale de la chaîne de PS (chaîne flexible puisque $b \approx 20 \text{ \AA}$) intervient pour $q > 0.06 \text{ \AA}^{-1}$, mais elle est masquée par la section de la chaîne lorsque celle-ci est complètement marquée. Lorsque l'on souhaite étudier le comportement de la chaîne dans le domaine intermédiaire, il convient donc de considérer des chaînes suffisamment longues de telle façon que $qR_g \ll qb$ (en, pratique, il faut $4/R_g < q < 1/2b$).

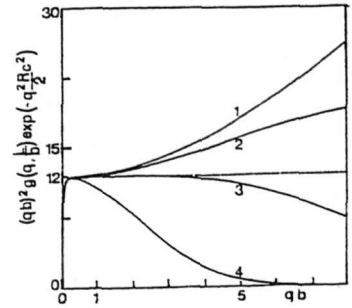


Figure 12 : Influence du terme de section sur le facteur de forme d'une chaîne à longueur de persistance, en représentation de Kratky.⁴⁹ La longueur de contour est $L/b = 10^4$ et quatre valeurs de R_c^2 sont considérées : $R_c=0$ (1), $b/10$ (2), $b/5$ (3), $b/2$ (4). La courbe en pointillé correspond à la chaîne gaussienne

Insistons sur le fait que les interprétations des courbes de diffusion aux grandes valeurs de q sont toujours affectées d'une certaine ambiguïté, puisque le terme de section dépend des fluctuations de densité de longueur de diffusion du solvant ou de la matrice au voisinage de la chaîne. Il y a des cas où le terme de section est négligeable dans le domaine asymptotique. Le polystyrène sulfoné avec des contreions sodium dans l'eau en est un exemple^{46,91,92}. Son facteur de forme correspond au facteur de forme du modèle de Porod-Kratky avec une longueur de persistance qui varie avec la force ionique, ou la longueur d'écran de Debye, comme le montre la Figure 13. Le modèle de filament avec épaisseur permet toutefois d'étudier la distribution des contreions condensés au voisinage du polyion^{143,144,45}.

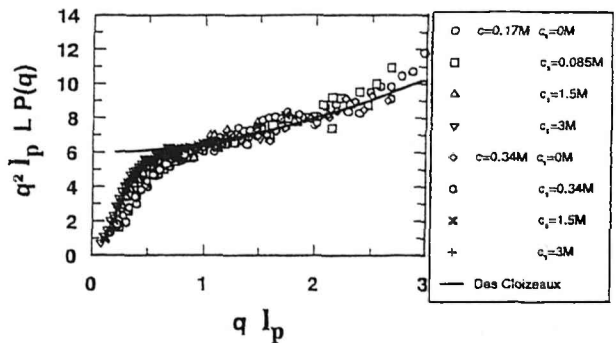


Fig ; 13 : Représentation de Kratky en fonction de ql_p du facteur de forme du polyion polystyrène sulfoné ($PSSO_3^-$), d'après^{46,92}. Les mesures ont été réalisées à différentes concentrations et différentes valeurs de la force ionique (la représentation est universelle)

3.2.3. Macromolécules branchées en étoile

Il n'est pas nécessaire d'augmenter la résolution spatiale pour observer les principales caractéristiques d'une macromolécule branchée en étoile. Le facteur de forme d'une étoile se confond en effet avec celui de ses branches aux grandes valeurs de q . Il est donc naturel de fixer la résolution spatiale

à la longueur statistique b . Par la suite, il n'y a aucune difficulté à inclure les modèles de chaîne rigide décrits précédemment. Il existe deux modèles conformationnels : le modèle de Zimm-Stockmayer-Benoît^{39,104} et celui de Daoud-Cotton²⁵.

- *Modèle d'étoile gaussienne (modèle de Zimm-Stockmayer-Benoît)*. C'est le modèle le plus simple pour lequel on suppose qu'il n'y a aucune interaction, en particulier répulsive, entre les monomères appartenant à une même branche ou à deux branches distinctes. Il décrit la conformation moyenne d'une étoile dans un fondu, ou dans un mauvais solvant à la température θ du couple polymère-solvant^{28,145,146}. Le facteur de forme a été calculé par Benoît¹⁰⁴ :

$$g_1(\bar{q}) = NP_B(x) = N \left[\frac{2}{x^2} \left(\frac{f}{2} (f-1) \exp\left(-2\frac{x}{f}\right) - f(f-2) \exp\left(-\frac{x}{f}\right) + x + \frac{f}{2} (f-3) \right) \right] \quad (109)$$

avec
$$x = (qR_g^L)^2 = (qR_g^B)^2 f = (qR_g^E)^2 \frac{f^2}{(3f-2)} \quad (110)$$

où R_g^E représente le rayon de gyration de l'étoile de fonctionnalité f et de masse moléculaire $M=Nm$; R_g^L , celui d'une chaîne gaussienne de masse identique ; R_g^B , celui d'une branche.

Pour $f=1$, on retrouve la fonction de Debye (81). Pour $q \rightarrow 0$, on obtient l'Eq. (58), avec :

$$\zeta = \frac{3 f(7f-6)}{4 (3f-2)^2} \quad (111)$$

En prenant $f=1$ dans cette expression, on retrouve la relation (80) ; avec $f \rightarrow \infty$, on obtient $\zeta=7/12 \approx 0.58$, soit une valeur qui se rapproche de celle relative à la sphère ($3/7 \approx 0.43$), mais qui est toutefois différente. Pour $q \rightarrow \infty$, le facteur de forme est indépendant de N , ou de N_b (degré de polymérisation des branches), et de f . Il se confond avec celui d'une branche et on retrouve la loi d'échelle (84). De nouveau, on néglige le second terme du développement. De façon plus précise, on a :

$$g_1(\bar{q}) = \frac{12M_L}{mb} \frac{1}{q^2} \left(1 + \frac{3(f-3)}{bL_b} \frac{1}{q^2} \right) \quad (112)$$

où b est la longueur statistique ; $L_b = N_b m / M_L$, la longueur de contour des branches. En principe, connaissant L_b , il serait donc possible de déterminer f (et inversement)^{104,147}. En pratique, c'est malheureusement la rigidité locale des branches qui intervient dans le domaine de vecteurs de diffusion où le second terme de (112) est observable¹⁴⁸.

Les facteurs de forme de ce modèle (pour des étoiles de PS) sont présentés sur les Figures 14 et 15. La Figure 14 montre l'influence de la fonctionnalité à longueur de branche constante ; la Figure 15, celle de la longueur de branche à fonctionnalité constante. On remarque que les étoiles n'ont pas le même degré d'universalité que les macromolécules linéaires, car il est impossible de recaler les facteurs de forme d'étoiles de fonctionnalités distinctes (Fig. 14). La variable f ne peut pas être réduite. La principale caractéristique du facteur de forme d'une étoile est de présenter un maximum en représentation de

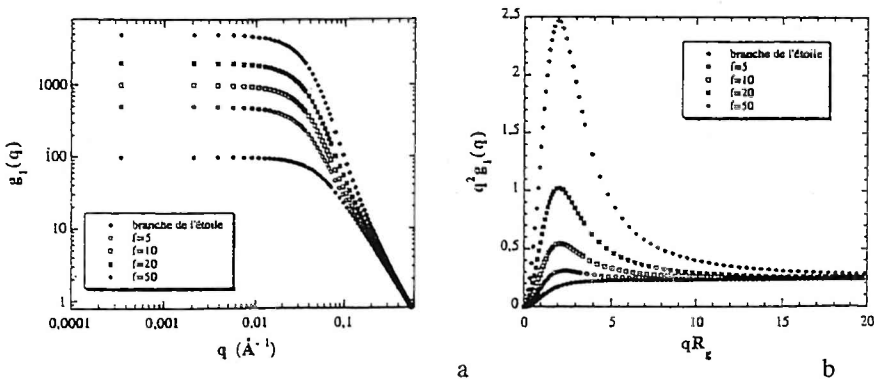


Figure 14 : Facteurs de forme d'étoiles de PS gaussiennes de longueur de branche identique $N_b=100$ ($l_b=b/2=10$ Å ; $M_L=41.2$ g.mol⁻¹.Å⁻¹ ; $m=104.15$ g.mol⁻¹). a/ représentation logarithmique ; b/ représentation de Kratky (qR_g , en abscisse).

Kratky, (Fig. 14b et Fig. 15b). Ce maximum traduit une augmentation de la compacité, ou de la densité interne de la particule, par rapport au cas d'une macromolécule linéaire. Plus généralement, on retrouve le même type de maximum avec des particules qui proviennent de l'agrégation de macromolécules linéaires.

Pour les étoiles, il est d'autant plus important que la fonctionnalité augmente, comme le montre la Figure 14b.

Pour une étoile gaussienne, il ne dépend pas de N_b (Figure 15b), car $R_g^2 \propto N_b$. Mais, avec une statistique de volume exclu ou un autre modèle conformationnel, comme celui de Daoud-Cotton^{25,149}, il apparaît d'autant plus grand que la longueur des branches est plus courte.

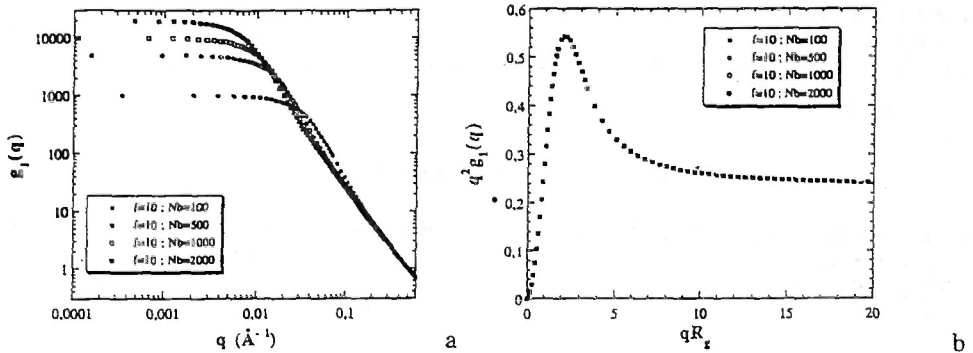


Figure 15 : Facteurs de forme d'étoiles de PS gaussiennes, de fonctionnalité identique $f=10$ ($l_p=b/2=10 \text{ \AA}$; $M_w=41.2 \text{ g.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$; $m=104.15 \text{ g.mol}^{-1}$). a/ représentation logarithmique ; b/ représentation de Kratky (universelle avec qR_g en abscisse)

Ce maximum a l'avantage de permettre une détermination d'une taille globale de la particule, au delà du domaine de Guinier. Il existe en effet une relation entre sa position dans l'espace réciproque et le rayon de giration. Pour des étoiles gaussiennes régulières, cette relation ne dépend que de f . Elle est donnée sur la Figure 16.

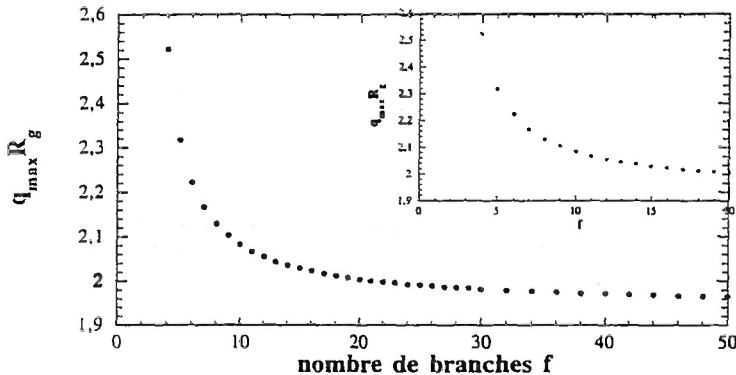


Fig. 16 : Position du maximum qui apparaît en représentation de Kratky pour le facteur de forme d'une étoile régulière gaussienne, en fonction du nombre de branches

Pour $f > 20$, le produit $q_{\max} R_g$ est quasi constant et $1.94 < q_{\max} R_g < 2$. En se basant sur le cas des macromolécules linéaires, on peut se convaincre que les effets de volume exclu sont négligeables dans ce domaine de vecteurs de diffusion. D'ailleurs, un calcul de renormalisation le confirme¹⁵⁰. La relation de la Figure 16 peut donc encore être utilisée pour des étoiles en bon solvant. Par contre, la polymolécularité joue un rôle. Elle change la position et la hauteur du maximum¹⁴⁸. Mais, il faut remarquer que la polymolécularité des branches ne joue pas un rôle déterminant (Annexe I). C'est la distribution en nombre de branches qui est la plus gênante, et son influence est d'autant plus grande que la fonctionnalité moyenne est plus faible, comme le montre la Figure 16. Il est donc illusoire de chercher à comparer les rayons de giration d'étoiles de polymolécularités différentes, lorsqu'ils sont évalués à partir de la relation donnée sur la Figure 16. Par contre, lorsque l'on étudie l'influence de la température ou de la concentration sur la conformation d'une étoile, cette relation reste utilisable et permet d'évaluer une taille globale. Toutefois, cette mesure ne correspond pas au rayon de giration moyen $\langle R_g^2 \rangle_z^{1/2}$ que l'on obtient dans le domaine de Guinier, en utilisant les Eq. (63)-(65).

- *Modèle de brosse sphérique (modèle de Daoud-Cotton)*

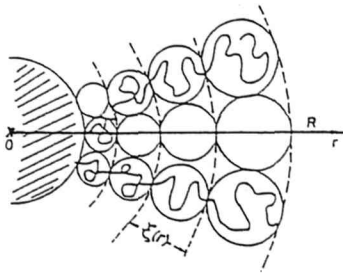
En particulier lorsque le nombre de branches augmente ($f > 6$), il est plus réaliste de considérer le modèle conformationnel de Daoud-Cotton qui tient compte des interactions répulsives entre branches^{25,149}. Ce modèle est basé sur la notion de longueur de corrélation, ou de blob, introduite pour les

solutions semi-diluées des macromolécules linéaires, et utilise les concepts de lois d'échelle qui donnent une image physique des calculs de renormalisation^{17,150,151}. Une étoile est l'analogue d'une brosse¹⁵²; la seule différence provient de la géométrie sphérique imposée par le greffage en un point. Chaque branche de l'étoile est ainsi représentée par une succession de blobs de taille $\xi(r,f)$ qui augmente avec la distance par rapport au centre de l'étoile r , et qui décroît lorsque la fonctionnalité f augmente. Ce modèle traduit le fait que la densité interne diminue lorsque l'on s'écarte du centre (le volume accessible aux monomères des branches augmente au fur et à mesure) et conduit à une tendance naturelle d'une branche à diffuser vers l'extérieur (à une distance r , l'éirement des branches est d'autant plus grand que f augmente). Une représentation 2d de la conformation moyenne est donnée sur la Figure 17a. Au centre de l'étoile, il existe un coeur dur où les branches sont fortement étirées. Son extension dépend de f mais reste identique quelle que soit la valeur de N_b . Pour des branches suffisamment longues, cette région de l'espace est négligeable. Nous n'en tiendrons pas compte. A une distance r du centre de l'étoile, on trouve f blobs de taille $\xi(r,f)$. La condition d'empilement compact de ces blobs conduit à :

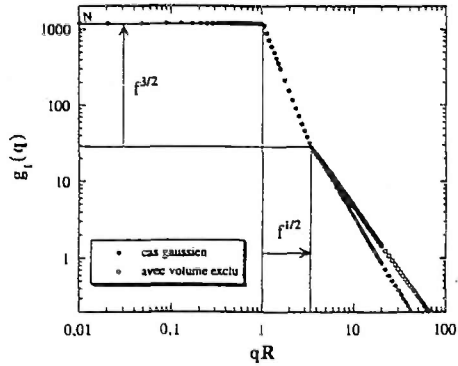
$$\xi(r,f) \equiv r f^{-1/2} \quad (113)$$

A l'intérieur des blobs, les corrélations sont de type volume exclu et le nombre d'éléments statistiques est donné par la relation $n(r) \equiv (\xi(r,f)/b)^{1/\nu}$, où ν est l'exposant de volume exclu. La concentration moyenne est définie par $c(r) \equiv n(r)/(\xi(r,f))^3$ et s'écrit :

$$c(r) \equiv b^3 f^{\frac{3\nu-1}{2\nu}} \left(\frac{r}{b}\right)^{\frac{1-3\nu}{\nu}} \quad (114)$$



a



b

Figure 17 : Modèle conformationnel de Daoud-Cotton pour une macromolécule branchée en étoile. a/ représentation 2d de la conformation moyenne. b/ représentation logarithmique simplifiée des facteurs de forme : dans le domaine intermédiaire, on observe en fait deux lois de puissance successives, avec des exposants $-2/\nu = -3$ et $-1/\nu$ (branches gaussiennes, $\nu=0.5$; branches avec volume exclu, $\nu=0.588$), et la position du crossover correspond à l'inverse de la taille du plus grand blob $\approx 1/\xi(R)$

Le nombre d'éléments statistiques dans la sphère de rayon r est alors donné par l'intégrale

$$N(r) = 4\pi \int_0^r c(u) u^2 du, \text{ ce qui conduit à : } N(r) \equiv f^{\frac{3\nu-1}{2\nu}} \left(\frac{r}{b}\right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (115)$$

Le rayon (géométrique) de l'étoile R et le nombre total d'éléments statistiques N sont ainsi reliés par :

$$N \equiv f^{\frac{3\nu-1}{2\nu}} \left(\frac{R}{b}\right)^{\frac{1}{\nu}} \quad (115')$$

La taille d'une étoile varie avec la masse moléculaire suivant la même loi d'échelle qu'une macromolécule linéaire. Pour $\nu=0.5$, on retrouve une propriété déjà prévue par le modèle d'étoile gaussienne. Mais la variation de la taille avec la fonctionnalité est différente. Les relations (113)-(115') ont été confirmées par les calculs de renormalisation¹⁵¹, les simulations numériques¹⁵³⁻¹⁵⁵ et les expériences²⁸. Dans ces relations, les coefficients numériques sont toutefois ignorés et seuls les facteurs dimensionnels sont pris en compte (d'où l'utilisation du symbole \equiv). Le facteur de forme relatif au modèle de Daoud-Cotton a été calculé par Auvray¹⁵⁶, ainsi que par Marques et al¹⁵⁷, en utilisant une méthode introduite par Auvray et de Gennes pour évaluer l'intensité diffusée par une couche de polymères adsorbés sur une paroi¹⁵⁸. Une expression plus approximative avait déjà été proposée par Dozier et al¹⁵⁹. Comme les simulations, elle décrit de façon satisfaisante les données expérimentales²⁸. Nous ne présenterons ici que les caractéristiques du facteur de forme, en considérant une approche

simplifiée^{27,83,154}. Le modèle de Daoud-Cotton fait intervenir trois longueurs : le rayon de l'étoile R , la taille du plus grand blob $\xi(R, f)$, ou $\xi(R)$, et la longueur statistique b . Ces longueurs définissent trois domaines de vecteurs de diffusion : le domaine de Guinier $q < R^{-1}$; $R^{-1} < q < \xi(R)^{-1}$; $\xi(R)^{-1} < q < b^{-1}$. Dans le domaine de Guinier, le facteur de forme correspond à l'Eq. (58). Pour simplifier, on utilise l'approximation $g_1(q) \cong N$. Pour $\xi(R)^{-1} < q < b^{-1}$, on évalue le facteur de forme en recouvrant l'étoile de sphères imaginaires de rayon q^{-1} . En négligeant les corrélations entre les positions des sphères, $g(q)$ est le produit du nombre de sphères par le facteur de forme relatif à une sphère. A l'échelle spatiale considérée, la grande majorité de ces sphères sont contenues dans les blobs. Le facteur de forme d'une sphère est alors celui d'une chaîne isolée (Eq. (91)). On peut donc écrire : $g_1(q) \cong (qb)^{-1/\nu}$. La seule différence par rapport au facteur de forme d'une branche vient du volume, au centre de l'étoile, où les blobs sont plus petits que q^{-1} . Il est évident que ce volume est d'autant plus petit que q augmente. En conséquence, le facteur de forme de l'étoile se confond avec celui d'une branche pour les grands vecteurs de diffusion. Pour $q = \xi(R)^{-1}$, d'après les Eq. (113) et (115'), la relation précédente devient $g(\xi(R)^{-1}) \cong N f^{3/2}$. Avec $g_1(R^{-1}) \cong N$, on obtient $g_1(q) \cong q^{-3}$, pour $R^{-1} < q < \xi(R)^{-1}$. Plus précisément, dans ce domaine de vecteurs de diffusion qui correspond à des distances plus grandes que la taille du plus grand blob, le polymère est invisible et on peut négliger les fluctuations¹⁵⁶⁻¹⁵⁸. Le facteur de forme est alors proportionnel au carré de l'amplitude diffusée par le profil de concentration moyen donné par la relation (114). Un calcul simple, dans la limite $R \rightarrow \infty$, conduit à $g_1(q) \cong q^{-2\nu}$. L'exposant -3 est donc une assez bonne approximation puisque : $-2/\nu = -4$, pour une statistique gaussienne ; -3.4, lorsque l'on tient compte de l'effet de volume exclu. En résumé, en fixant la résolution spatiale à la longueur statistique, le facteur de forme d'une étoile peut s'écrire⁸³ :

$$g_1(q) \cong N F(qR, f) \quad (116)$$

avec

$$\begin{aligned}
 F(qR, f) &= 1 && \text{pour } qR < 1 \\
 F(qR, f) &= (qR)^{-3} && \text{pour } 1 < qR < f^{1/2} \text{ (ou } R^{-1} < q < \xi(R)^{-1}) \\
 F(qR, f) &= f^{(1-3\nu)/\nu} (qR)^{-1/\nu} && \text{pour } f^{1/2} < qR \text{ (ou } \xi(R)^{-1} < q)
 \end{aligned}$$

Cette approximation, qui est présentée sur la Figure 17b, s'accorde avec les résultats expérimentaux dans le domaine intermédiaire^{83,40}. On observe deux lois d'échelle avec un crossover à $q \cong \xi(R)^{-1}$, ou $qR \cong f^{1/2}$, indépendant de la statistique ou de la forme des branches. L'expression la plus correcte du facteur de forme¹⁵⁷ prévoit le crossover à $qR \cong f^{2/5}$. On peut donc estimer la fonctionnalité moyenne par le rapport des ordonnées à $qR \ll 1$ et $qR \cong f^{1/2}$ et, lorsque l'on dispose d'une valeur de R , par le rapport des abscisses à $qR = 1$ et $qR \cong f^{1/2}$. On peut aussi évaluer la taille du plus grand blob $\xi(R)$, ou R si l'on connaît f , à partir de la position du crossover. Il faut souligner que cette mesure de R n'est pas directement comparable à la mesure de R_g faite dans le domaine de Guinier. La comparaison n'est possible que lorsque les étoiles ont une fonctionnalité proche de 10. Dans ce cas, on peut en effet considérer $R_g \cong R$, en première approximation. L'existence de deux lois de puissance dans le domaine $R^{-1} < q < b^{-1}$, montre que les étoiles ne peuvent plus être considérées comme des objets fractals. Cela les distingue des macromolécules linéaires. On peut remarquer que la fonction de Benoît (Eq. (109) contient déjà deux lois de puissance pour $qRg > 1$ (Figures 14a et 15a), et qu'elle s'accorde qualitativement avec le facteur de forme du modèle de Daoud-Cotton, lorsque $\nu = 1/2$. Ainsi pour $f > 50$, elle présente une décroissance en q^{-4} suivie d'une décroissance en q^{-2} (Fig. 14a).

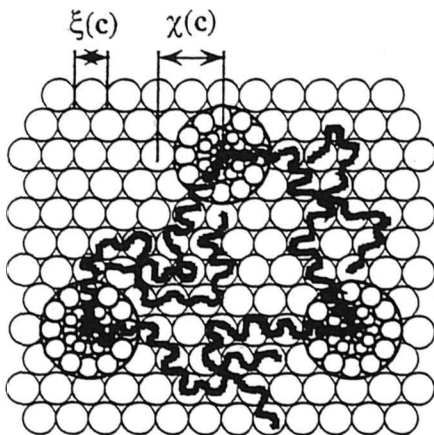


Fig. 18 : Représentation 2d de la structure d'une solution semi-diluée d'étoiles, d'après le modèle de Daoud-Cotton²³

Le facteur de forme d'une étoile en solution semi-diluée est décrit par les mêmes lois d'échelle (116), avec trois domaines de vecteurs de diffusion définis par le rayon de l'étoile et la taille du plus grand blob. Mais cette fois, la taille du plus grand blob ne correspond plus à $\xi(R, f) = Rf^{1/2}$. En effet, pour des

concentrations plus grandes que la concentration de recouvrement $c^* \equiv N/R^3 = fNb/R^3$, les parties des branches les plus éloignées des centres des étoiles s'interpénètrent et la solution se partage en deux milieux de structures distinctes, comme le montre la Figure 18²⁵. Dans la région de l'espace où les branches s'interpénètrent, la structure en étoile disparaît. Elle est remplacée par une structure spatialement homogène, analogue à celle que l'on observe avec une solution semi-diluée de macromolécules linéaires. Du point de vue des lois d'échelle, cette structure correspond à une mer de blobs de taille identique ξ_{sd} . En première approximation, ξ_{sd} ne dépend que de c ^{17,20}:

$$\xi_{sd}(c) \equiv b (b^3 c)^{\frac{1}{1-3\nu}} \quad (117)$$

Autour des centres des étoiles, il reste des régions de rayon $\chi < R$, où la structure en brosse sphérique est conservée. Elles sont représentées par une longueur de corrélation $\xi(r, f)$ qui dépend de la distance par rapport aux centres des sphères r et de la fonctionnalité des étoiles f (Eq. (113)). Le plus grand blob de ces étoiles effectives correspond à $\xi(\chi, f)$ et, comme l'indique la Figure 18, on a :

$$\xi(\chi, f) = \xi_{sd}(c) \quad (118)$$

Les Eq. (113), (117) et (118) donnent la variation de χ avec c et f :

$$\chi(c, f) \equiv b f^{\frac{1}{2}} (b^3 c)^{\frac{\nu}{1-3\nu}} \quad (119)$$

On peut aussi retrouver cette loi, en considérant χ indépendant de N . Puisque $\chi = R$ pour $c = c^*$, on obtient :

$$\chi(c, f) \equiv R \left(\frac{c}{c^*}\right)^{\frac{\nu}{1-3\nu}} \quad (119')$$

La structure d'une solution semi-diluée d'étoiles est donc composite, ou mixte, et analogue à celle d'une solution diluée d'étoiles effectives, de rayon $\chi < R$, immergées dans une matrice constituée par l'interpénétration des bouts des branches. Dans le modèle de Daoud-Cotton, cette matrice est représentée par une mer de blobs de taille identique à celle du plus grand blob des étoiles effectives $\xi(\chi, f) \equiv \chi f^{1/2}$. Au fur et à mesure que la concentration augmente, les étoiles effectives rétrécissent au profit de la mer de blobs et une solution concentrée d'étoiles est quasi identique à une solution concentrée de macromolécules linéaires. Sur le facteur de forme d'une étoile, cette variation avec la concentration se traduit par un élargissement du domaine où l'on observe la décroissance en q^{-3} (ou $q^{2\nu}$), car R décroît moins vite que $\xi(\chi, f)$ lorsque c augmente. Par rapport au régime dilué, la décroissance en $q^{-1\nu}$ est donc repoussée aux plus grands vecteurs de diffusion. Cependant, comme dans le régime dilué, la position du crossover est fixée par la taille du plus grand blob de l'étoile. Cela permet de mesurer $\xi(\chi, f)$, ou χ si l'on connaît f . On peut remarquer que la plupart des expériences de diffusion de lumière^{160,162} ou de neutrons^{28,32,160,163} réalisées avec des solutions d'étoiles neutres sont en accord avec ce modèle structural. Des expériences de diffusion de rayons X ou de neutrons faites sur des solutions d'étoiles de PSSO₃Na confirment, de façon encore plus spectaculaire, le schéma d'interpénétration des branches de la Figure 18^{40,164}. Finalement, la relation (117) suppose que la concentration dans la mer de blobs est identique à la concentration moyenne dans la solution. Cette approximation n'est plus valable pour les faibles concentrations du régime semi-dilué, c'est-à-dire au voisinage de c^* . Dans ce cas, la concentration dans la mer de blobs c_{sd} est inférieure à c et on peut écrire :

$$c_{sd} = c (1 - \delta c/c) \quad ; \quad \delta c/c \equiv \left(\frac{c}{c^*}\right)^{\frac{1}{1-3\nu}} \quad (120)$$

Polyélectrolytes branchés en étoile. Le facteur de forme d'un polyélectrolyte branché en étoile ne correspond à l'approximation (116) que pour $q\xi(R) \leq 1$, dans le régime dilué ; ou $q\xi(\chi) \leq 1$, dans le régime semi-dilué. C'est ce que montrent des résultats expérimentaux récents⁴⁰. Au delà du domaine de Guinier, on retrouve une décroissance proche de q^{-3} , caractéristique d'une architecture en étoile (Fig. 19), puis un crossover correspondant à $q\xi(R) = 1$, ou $q\xi(\chi) = 1$. Mais, pour des distances plus petites que la taille du plus grand blob, c'est-à-dire des vecteurs de diffusion supérieurs à $\xi(R)^{-1}$ (ou $\xi(\chi)^{-1}$), la relation (116) n'est plus correcte. On voit ainsi apparaître un maximum au lieu d'une simple loi d'échelle relative à la structure interne des branches. Ce maximum est analogue à celui que l'on observe sur la fonction de structure (totale) des solutions semi-diluées des polyélectrolytes linéaires^{91,165,166}, dont la position dans l'espace réciproque est reliée à la longueur d'écran de Debye¹⁶⁷ κ_D^{-1} . Il résulte donc d'un volume exclu électrostatique entre monomères appartenant à des branches différentes. En solution diluée, sa position est

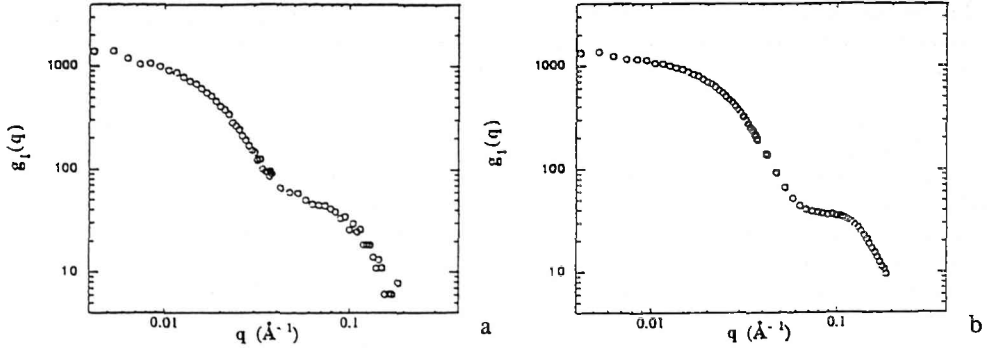


Fig.e 19 : Facteur de forme d'une étoile de PSSO_3Na (fonctionnalité moyenne $f=13$; longueur de contour moyenne des branches $L_p=260 \text{ \AA}$; taux de sulfonation 62%), en solution dans l'eau en absence de sel.⁴⁰ a/ régime dilué ($c=0.04 \text{ mol.l}^{-1}$); b/ régime semi-dilué ($c=1.026 \text{ mol.l}^{-1}$)

indépendante de la concentration car la longueur d'écran moyenne ou effective, à l'intérieur des étoiles, reste invariable. On peut en effet considérer les concentrations internes du polyion et des contreions constantes. Par contre, en solution semi-diluée, la position du maximum varie avec la concentration suivant une loi de puissance identique à celle que l'on mesure pour les solutions semi-diluées du polyélectrolyte linéaire de même taux de charge que les branches. Cette observation est en accord avec le fait que les extrémités des branches sont interpénétrées et constituent une solution semi-diluée qui correspond au modèle isotrope des polyélectrolytes linéaires^{40,164}. Avec les polyélectrolytes branchés en étoile, on mesure donc une dimension moyenne supplémentaire qui correspond à une longueur d'écran de Debye effective. Cette mesure donne évidemment une information indirecte sur le phénomène de condensation des contreions à l'intérieur des étoiles^{57,168}. Sur la Figure 19, on peut remarquer que le maximum semble plus large dans le régime dilué. C'est relié au fait que la distribution en longueur d'écran de Debye est plus large dans le régime dilué que dans le régime semi-dilué.

3.3. Particules hétérogènes : facteurs de forme apparents

Pour des particules formées de plusieurs constituants, la relation de base (1) se généralise sous la forme¹:

$$\Sigma(\bar{q}) = \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha} K_{\beta} S_{\alpha\beta}(\bar{q}) \quad (121)$$

où K_{α} et K_{β} sont les longueurs de contraste des constituant α et β (Eq. (4)). Les sommes portent sur les p constituants. Puisque $S_{\alpha\beta}=S_{\beta\alpha}$, on a $p(p-1)/2$ fonctions de structure distinctes. Pour déterminer l'ensemble de ces fonctions, il faut évidemment disposer d'un système de $p(p+1)/2$ équations indépendantes et donc réaliser $p(p+1)/2$ expériences avec des valeurs $\{K_{\alpha}\}$ différentes^{1,2,7,16}. Une seule expérience ne permet de mesurer qu'une fonction de structure apparente $S^*(\bar{q})$, définie par :

$$\Sigma(\bar{q}) = \bar{K}^2 S^*(\bar{q}) \quad (122)$$

où \bar{K} est une longueur de contraste moyenne :

$$\bar{K} = \sum_{\alpha} \frac{N_{\alpha} K_{\alpha}}{N} \quad (123)$$

N_{α} est le nombre de monomères du constituant α ; N , le nombre total de monomères ($N = \sum_{\alpha} N_{\alpha}$). A

partir des Eq. (121) et (122), on peut aussi écrire :

$$S^*(\bar{q}) = \frac{1}{\bar{K}^2} \sum_{\alpha, \beta} K_{\alpha} K_{\beta} S_{\alpha\beta}(\bar{q}) \quad (124)$$

Lorsque $\bar{K}=0$ (contraste moyen nul¹), l'Eq (122) n'a de sens que pour $q=0$. Pour $q>0$, il faut utiliser l'Eq. (121). En effet, $\bar{K}=0$ implique $\Sigma(0) = 0$, mais pas forcément $\Sigma(q \neq 0) = 0$.

On peut modifier les longueurs de contraste en faisant varier de façon quasi continue la densité de longueur de diffusion du solvant ρ_1 . C'est la variation de contraste qui, associée à la diffusion des neutrons, revient à considérer plusieurs solvants correspondant à des mélanges de molécules hydrogénés

et deutériées de compositions différentes. Cette méthode conduit à trois relations indépendantes car la section efficace différentielle de diffusion cohérente (121) est une forme quadratique de ρ_1 :

$$\Sigma(\bar{q}) = \rho_1^2 \left(\sum_{\alpha, \beta} v_{\alpha} v_{\beta} S_{\alpha\beta}(\bar{q}) \right) - \rho_1 \left(\sum_{\alpha, \beta} v_{\alpha} v_{\beta} (\rho_{\alpha} + \rho_{\beta}) S_{\alpha\beta}(\bar{q}) \right) + \sum_{\alpha, \beta} v_{\alpha} v_{\beta} \rho_{\alpha} \rho_{\beta} S_{\alpha\beta}(\bar{q})$$

où v_{α} et v_{β} sont les volumes molaires des diffuseurs élémentaires α et β . Elle ne permet donc de résoudre complètement que la structure des systèmes ternaires¹. En pratique, il faut aussi que les densités de longueur de diffusion relatives aux deux constituants du soluté soient différentes. Lorsque les particules ne sont pas suffisamment hétérogènes ou lorsqu'elles ont plus de deux constituants, il faut obligatoirement utiliser le marquage spécifique de certains constituants. Pour les systèmes complexes, il est donc souvent illusoire de chercher à obtenir l'ensemble des fonctions de structure du soluté, et la variation de contraste ne donne que des informations partielles. Ces informations sont néanmoins importantes. Par exemple, on peut savoir si les constituants sont repartis de façon homogène ou, au contraire, ségrégués à l'intérieur de chaque particule. Dans le premier cas, la variation de contraste conduit à des sections efficaces différentielles $\Sigma(\bar{q})$ homothétiques. Ainsi, en représentation logarithmique, les courbes expérimentales se déduisent les unes des autres par simple translation parallèlement à l'axe des ordonnées. Par contre, lorsque les constituants sont ségrégués, les courbes $\Sigma(\bar{q})$ ne sont plus homothétiques. On peut aussi s'intéresser à une éventuelle distribution en composition des particules. Pour des particules de composition bien définie, la relation (122) prévoit $\Sigma(0) = 0$, lorsque $\bar{K} = 0$. Une telle observation n'est pratiquement jamais réalisée car il y a toujours une distribution en composition. La variation de contraste permet alors de déterminer une composition moyenne et d'évaluer une largeur pour la distribution en composition^{1,7,10}.

Dans cette partie, nous souhaitons préciser ces considérations générales, en prenant des particules à deux constituants : copolymères (monomères A et B) ou polyélectrolytes (monomères m du polyion et contreions c), et en restant dans l'hypothèse où les corrélations intermoléculaires sont négligeables.

3.3.1. Copolymères A-B

- Copolymères réguliers

On considère un copolymère A-B régulier (monodisperse et de composition bien définie). Il est caractérisé par une composition en nombre $x = N_A / (N_A + N_B) = N_A / N$, déterminée par une méthode spectroscopique, ou une composition en masse $x_w = M_A / (M_A + M_B) = M_A / M$, déterminée par thermogravimétrie. On a évidemment :

$$x_w = \frac{x}{x + \frac{m_B}{m_A}(1-x)} \quad (125)$$

où m_A et m_B sont les masses molaires des monomères A et B. En ne considérant que les corrélations intramoléculaires, la fonction de structure apparente s'écrit :

$$S^*(\bar{q}) = c g_1^*(\bar{q}) = c N^* P^*(\bar{q}) \quad (126)$$

où $g_1^*(\bar{q})$ et $P^*(\bar{q})$ sont des facteurs de forme apparents et N^* , un degré de polymérisation apparent. Avec l'Eq. (124), on obtient :

$$g_1^*(\bar{q}) = \frac{1}{\bar{K}^2} \left[K_A^2 x g_{1A}(\bar{q}) + K_B^2 (1-x) g_{1B}(\bar{q}) + 2 K_A K_B \sqrt{x(1-x)} g_{1AB}(\bar{q}) \right] \quad (127)$$

Les facteurs de forme partiels g_{1A} et g_{1B} sont donnés par l'Eq. (6), en prenant respectivement N_A et N_B au lieu de N , comme degré de polymérisation. Le terme croisé g_{1AB} est définie par l'expression :

$$g_{1AB}(\bar{q}) = \frac{1}{\sqrt{N_A N_B}} \sum_{i=1}^{N_A} \sum_{j=1}^{N_B} \langle \exp[i\bar{q}(\vec{r}_i^A - \vec{r}_j^B)] \rangle \quad (128)$$

Le facteur de forme apparent normalisé à l'unité lorsque $q \rightarrow 0$, correspond donc à :

$$P^*(\bar{q}) = \frac{1}{\bar{K}^2 N^*} \left[K_A^2 x N_A P_A(\bar{q}) + K_B^2 (1-x) N_B P_B(\bar{q}) + 2 K_A K_B x(1-x) N P_{AB}(\bar{q}) \right] \quad (129)$$

où P_A , P_B et P_{AB} sont les facteurs de forme partiels, normalisés à l'unité dans la limite $q \rightarrow 0$.

La méthode la plus directe pour obtenir une information structurale relative aux constituants A et B est la méthode d'effacement du contraste. Elle consiste à mesurer d'abord la section efficace différentielle de diffusion cohérente $\Sigma(\bar{q})$ dans un solvant tel que $K_B=0$, de manière à déterminer $g_{1A} = N_A P_A$; on utilise ensuite un autre solvant tel que $K_A=0$, pour déterminer $g_{1B} = N_B P_B$. Mais cette méthode ne donne aucune information sur les positions relatives des constituants. Cette information est en effet contenue dans le terme croisé g_{1AB} ou P_{AB} , qui n'est mesuré que pour $K_A \neq 0$ et $K_B \neq 0$. Cela apparaît clairement lorsque l'on considère le rayon de giration apparent.

* Degré de polymérisation apparent N^*

$$\text{D'après l'Eq. (129), pour } q \rightarrow 0 : \quad N^* = N \quad (130)$$

Pour des copolymères réguliers, le degré de polymérisation apparent N^* est donc indépendant du contraste et se confond avec le degré de polymérisation du copolymère $N = N_A + N_B$. En d'autres termes, quelque soit la densité de longueur de diffusion du solvant, l'extrapolation à $q \rightarrow 0$ est une mesure du degré de polymérisation du copolymère. La masse moléculaire correspond alors à $M = N \bar{m}$, avec $\bar{m} = x m_A + (1-x) m_B$.

* Rayon de giration apparent R_g^*

On peut définir un rayon de giration apparent R_g^* , en développant le facteur de forme apparent ($P^*(\bar{q}) = 1 - q^2 R_g^{*2} / 3 + o(q^2)$). D'après les Eq. (129) et (130), on obtient :

$$R_g^{*2} = \frac{1}{\bar{K}^2} \left[K_A^2 x^2 R_{gA}^2 + K_B^2 (1-x)^2 R_{gB}^2 + 2K_A K_B x(1-x) R_{gAB}^2 \right] \quad (131)$$

où R_{gA} et R_{gB} sont respectivement les rayons de giration des parties A et B. Le terme R_{gAB}^2 s'exprime en fonction de R_{gA}^2 , R_{gB}^2 et l'écart quadratique moyen de la distance entre les centres de gravité des parties A et B : $\langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle$. On a :

$$R_{gAB}^2 = \frac{1}{2} \left(R_{gA}^2 + R_{gB}^2 - \langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle \right) \quad (132)$$

En introduisant la variable $Y = xK_A/K$, ou $1 - Y = xK_B/K$, les Eq. (131) et (132) conduisent à^{169,170} :

$$R_g^{*2} = Y R_{gA}^2 + (1-Y) R_{gB}^2 + Y(1-Y) \langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle \quad (133)$$

Pour des particules à plus de deux constituants, la relation (133) devient :

$$R_g^{*2} = \sum_{\alpha} Y_{\alpha} R_{g\alpha}^2 + \sum_{\alpha, \beta > \alpha} Y_{\alpha} Y_{\beta} \langle (\bar{G}_{\alpha} - \bar{G}_{\beta})^2 \rangle$$

Le rayon de giration apparent que l'on mesure dans le domaine de Guinier ($q R_g^* < 1$), dépend donc des longueurs de contraste des constituants, ou de la densité de longueur de diffusion du solvant, et peut être positif, négatif ou nul. L'extrapolation à $q \rightarrow 0$ reste toutefois constante et égale à N . Lorsque $\langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle \neq 0$, la variation de R_g^{*2} en fonction de Y est parabolique. Elle ne correspond à une droite que lorsque $\langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle = 0$, c'est à dire lorsque les particules sont rigides et centrosymétriques. C'est ce type de variation qui prévaut pour la grande majorité des colloïdes durs. Mais il faut souligner que la condition $\langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle = 0$ n'implique nullement une répartition homogène des constituants A et B. Pour des copolymères diblocs A-B sans interaction entre les parties A et B, le terme quadratique de l'Eq. (133) est non nul et la variation de R_g^{*2} avec Y est parabolique¹⁶⁹. Elle a d'ailleurs été mise en évidence par des expériences de diffusion de neutrons sur des solutions d'un copolymère composé de PS_h et de PS_d dans des mélanges de cyclohexane hydrogéné et deutérié au voisinage de la température θ (35°C). Dans ce cas, les interactions entre les monomères sont négligeables et la statistique est gaussienne¹⁷¹. La condition $\langle (\bar{G}_A - \bar{G}_B)^2 \rangle \neq 0$ n'implique donc pas nécessairement une ségrégation.

A l'inverse, s'il y a une incompatibilité entre les parties A et B, les copolymères vont avoir tendance à s'agréger pour former des micelles. La variation parabolique n'est alors plus observable.

Finalement, en ce qui concerne la diffusion de lumière, c'est le carré de l'incrément d'indice de réfraction qui représente l'interaction rayonnement-matière^{1,5,11}. Dans le formalisme, il est alors préférable de considérer les longueurs de contraste par unité de masse (K/M), afin de caractériser les constituants¹⁷⁰. Pour un homopolymère et en négligeant les corrélations intermoléculaires, cela revient à écrire la section efficace différentielle par unité de volume sous la forme :

$$\Sigma(\bar{q}) = \left(\frac{K}{m}\right)^2 c N_a M P(\bar{q})$$

où c représente la concentration massique (g.cm⁻³). Pour un copolymère A-B, on introduit une longueur de contraste par unité de masse moyenne :

$$\frac{\bar{K}}{m} = x_w \frac{K_A}{m_A} + (1-x_w) \frac{K_B}{m_B}$$

On peut alors démontrer que l'Eq. (133) reste valable pour la diffusion de lumière, si l'on définit Y par la relation : $Y = x_w (dn/dc)_A / dn/dc$. dn/dc représente l'incrément d'indice de réfraction moyen :

$$\overline{dn/dc} = x_w (dn/dc)_A + (1-x_w)(dn/dc)_B.$$

- *Influence de la polymolécularité et d'une distribution en composition.* L'expérimentateur dispose d'une composition moyenne \bar{x} , ou \bar{x}_w , qui correspond à : $\bar{x} = \langle N_A \rangle_N / (\langle N_A \rangle_N + \langle N_B \rangle_N)$, ou $\bar{x}_w = \langle M_A \rangle_N / (\langle M_A \rangle_N + \langle M_B \rangle_N)$ ($\langle \dots \rangle_N$ dénote une moyenne en nombre (Annexe I)). La longueur de contraste apparente devient :

$$\bar{K} = \bar{x} K_A + (1-\bar{x}) K_B \quad (134)$$

Comme précédemment, on définit un facteur de forme et un degré de polymérisation apparents par l'expression :

$$\Sigma(\bar{q}) = \bar{K}^2 c N_a N^* P^*(\bar{q}) \quad (135)$$

où c (mol.cm⁻³) est la concentration molaire ; N_a (mol⁻¹), le nombre d'Avogadro. En notant c_i la concentration relative aux copolymères de degré de polymérisation N_i et de composition x_i ($c = \sum_i c_i$;

$N_{A,i} = x_i N_i$; $N_{B,i} = (1-x_i) N_i$), on obtient :

$$P^*(\bar{q}) = \frac{1}{\bar{K}^2 c N^*} \sum_i c_i N_i \left[K_A^2 x_i^2 P_{A,i}(\bar{q}) + K_B^2 (1-x_i)^2 P_{B,i}(\bar{q}) + 2K_A K_B x_i (1-x_i) P_{AB,i}(\bar{q}) \right] \quad (136)$$

* Degré de polymérisation apparent N^*

Pour $q \rightarrow 0$, l'Eq. (136) conduit à :

$$N^* = \frac{1}{\bar{K}^2 c} \sum_i c_i N_i \left[K_A^2 x_i^2 + K_B^2 (1-x_i)^2 + 2K_A K_B x_i (1-x_i) \right] \quad (137)$$

On peut alors introduire les degrés de polymérisation moyens en masse des séquences et du copolymère.

On a : $\langle N_A \rangle_w = \frac{1}{\bar{x}} \sum_i \frac{c_i}{c} x_i^2 N_i$; $\langle N_B \rangle_w = \frac{1}{(1-\bar{x})} \sum_i \frac{c_i}{c} (1-x_i)^2 N_i$; $N_w = \sum_i \frac{c_i}{c} N_i$. En utilisant la

relation $x_i(1-x_i) = \frac{1}{2} [1 - x_i^2 - (1-x_i)^2]$, on aboutit finalement à la relation^{172,173} :

$$N^* = K_A K_B N_w / \bar{K}^2 + \bar{x} K_A (K_A - K_B) \langle N_A \rangle_w / \bar{K}^2 + (1-\bar{x}) K_B (K_B - K_A) \langle N_B \rangle_w / \bar{K}^2 \quad (138)$$

Cette fois, le degré de polymérisation apparent dépend des longueurs de contraste des constituants, ou de la densité de longueur de diffusion du solvant. Pour caractériser complètement le copolymère, il faut donc varier le contraste et réaliser plusieurs expériences. En prenant un solvant tel que $K_B=0$, on mesure $\langle N_A \rangle_w$; avec un solvant tel que $K_A=0$, on détermine $\langle N_B \rangle_w$. Pour obtenir directement le degré de polymérisation moyen en masse N_w du copolymère, il faut utiliser un solvant tel que $K_A=K_B$.

* Rayon de giration apparent R_g^*

Pour définir le rayon de giration apparent, il convient de développer les facteurs de forme de l'Eq. (136). Le calcul est trop long pour être reproduit. Cependant, il montre que la variation de R_g^{*2} avec Y n'est plus parabolique^{170,173}. L'Eq. (133) n'est donc plus correcte pour un copolymère qui présente une polymolécularité et une distribution en composition.

3.3.2. Polyélectrolytes

Nous avons déjà remarqué qu'un polyélectrolyte est une particule hétérogène composée d'un polyion et de contreions (sous chapitre 2.4.). Le formalisme est identique à celui d'un copolymère A-B, avec trois fonctions de structure partielles $S_{mm}(\bar{q})$, $S_{cc}(\bar{q})$ et $S_{mc}(\bar{q})$, associées respectivement aux corrélations monomère-monomère, contreion-contreion et monomère-contreion (Eq. (40)). En principe, la méthode de variation de contraste permet de déterminer ces trois fonctions de structure. Il faut toutefois souligner qu'en pratique, le choix du contreion est essentiel. Sa densité de longueur de diffusion doit évidemment être distincte de celle du polyion (en général et pour la diffusion de neutrons, la nature isotopique du contreion est différente de celle du polyion). Mais il faut aussi qu'elle soit bien définie et indépendante du solvant. Cela implique en particulier que le contreion ne présente pas d'effet d'électrostriction, ou de sphère d'hydratation¹⁷⁴. Finalement, le contreion doit être "lumineux" (dans un solvant tel que $K_m=0$, la longueur de contraste du contreion doit être suffisamment grande ($K_c=10^{-11}$ cm)). Pour un polyanion hydrosoluble, le choix le plus classique est celui du contreion (monovalent) tetraméthylammonium^{40,50,144,175}.

Pour les polyélectrolytes, les fonctions de structure partielles ne correspondent que rarement aux facteurs de forme. En absence de sel ajouté, les corrélations intermoléculaires jouent en effet un grand rôle. Il est donc difficile, voire impossible, d'utiliser la notion de facteur de forme apparent. Toutefois aux grands vecteurs de diffusion ($ql_p > 1$, si l_p est la longueur de persistance du polyion) et pour des polyions complètement chargés (couplage fort), on peut considérer que ce sont essentiellement les contreions condensés qui contribuent à la structure ($S_{cc}(\bar{q})$). Ces contreions étant au voisinage du polyion, les corrélations intermoléculaires peuvent être éliminées en considérant les rapports des fonctions de structure partielles. On a ainsi :

$$\frac{S_{cc}(\bar{q})}{S_{mm}(\bar{q})} \approx \frac{P_{cc}(\bar{q})}{P_{mm}(\bar{q})} \quad (139)$$

Par ailleurs, localement, le polyion et le nuage de contreions condensés qui l'entoure, peuvent être représentés par un modèle de deux cylindres coaxiaux. C'est le modèle cellulaire^{144,176}. Les facteurs de forme partielles sont alors donnés par les relations :

$$\begin{aligned} P_{mm}(\bar{q}) &= P_0(\bar{q}) \Phi_{mm}(\bar{q}) \\ P_{cc}(\bar{q}) &= P_0(\bar{q}) \Phi_{cc}(\bar{q}) \\ P_{mc}(\bar{q}) &= P_0(\bar{q}) \Phi_{mc}(\bar{q}) \end{aligned} \quad (140)$$

où $\Phi_{mm}(\bar{q})$ et $\Phi_{cc}(\bar{q})$ sont les facteurs de forme des sections des cylindres ; $P_0(\bar{q})$, le facteur de forme de l'axe des cylindres. La symétrie radiale implique :

$$(\Phi_{mc}(\bar{q}))^2 = \Phi_{mm}(\bar{q}) \Phi_{cc}(\bar{q}) \quad (141)$$

Il faut souligner que cette relation n'est pas générale. Sa validité a été démontrée pour les polyélectrolytes linéaires complètement chargés (PSSO₃Na et ADN)¹⁴⁴. Le modèle cellulaire (Eq. (140)) permet alors d'obtenir une information sur la distribution des contreions condensés. Cependant, dans le cas des polyélectrolytes partiellement chargés avec un caractère amphiphile, le modèle cellulaire n'est plus réaliste et la relation (141) ne doit plus être correcte.

Remerciements

L'auteur a bénéficié de discussions avec H. Benoît, J.P. Cotton, R.C. Oberthür et F. Schosseler. Il tient à les en remercier. Il est également reconnaissant à J.P. Cotton et F. Schosseler d'avoir bien voulu relire ce texte.

ANNEXES

Annexe I : Polymolécularité

Les polymères présentent souvent des défauts chimiques qui proviennent : soit de la synthèse ou du procédé d'extraction (polymères naturels), soit des traitements ultérieurs ou du vieillissement. Ces défauts peuvent modifier leurs propriétés physiques ; d'où l'importance de la caractérisation. La polymolécularité est un de ces défauts. Elle correspond à une distribution en masse moléculaire M , ou en degré de polymérisation N , et influence toutes les propriétés qui dépendent de M ou de N . L'expérimentateur mesure des moyennes sur l'ensemble des masses moléculaires. On peut remarquer que la plupart des grandeurs physiques sont déjà des moyennes à l'équilibre thermodynamique, ou sur l'ensemble des conformations. La polymolécularité introduit donc des moyennes supplémentaires. Comme ces moyennes dépendent de la technique expérimentale, on est amené à définir plusieurs distributions en masse moléculaire. Toutefois, c'est essentiellement la chromatographie d'exclusion stérique (CES)²⁹, ou chromatographie par perméation de gel, qui permet de caractériser la polymolécularité. Cette technique, qui fractionne les macromolécules suivant leur volume hydrodynamique³⁰, mesure une distribution pondérale qui s'exprime sur une échelle logarithmique³¹. C'est donc de cette distribution dont dispose l'expérimentateur. Dans cette annexe, nous présentons les distributions et les relations les plus utiles, en considérant successivement les macromolécules linéaires et les macromolécules branchées en étoile.

I.1. Macromolécules linéaires

I.1.1. Distributions en masse moléculaire

Un échantillon correspond à une population de n chaînes. En notant n_i le nombre de chaînes de masse M_i , on a : $n = \sum_i n_i$. Les principales distributions sont : la distribution en nombre $x(M_i)$, la distribution en masse $w(M_i)$ et la distribution $z(M_i)$. Elles sont définies par les relations :

$$x(M_i) = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum_i n_i} \quad w(M_i) = \frac{n_i M_i}{\sum_i n_i M_i} \quad z(M_i) = \frac{n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i^2} \quad (I-1)$$

En caractérisant les macromolécules de masse M_i par une concentration c_i (concentration molaire ou en masse), la concentration de l'échantillon est $c = \sum_i c_i$ et les distributions deviennent :

$$x(M_i) = \frac{c_i M_i}{\sum_i c_i M_i} \quad w(M_i) = \frac{c_i}{c} = \frac{c_i}{\sum_i c_i} \quad z(M_i) = \frac{c_i M_i}{\sum_i c_i M_i} \quad (I-2)$$

Elles vérifient les conditions de normalisation :

$$\sum_i x(M_i) = \sum_i w(M_i) = \sum_i z(M_i) = 1 \quad (I-3)$$

ou, en utilisant une variable continue

$$\int_0^{\infty} dM x(M) = \int_0^{\infty} dM w(M) = \int_0^{\infty} dM z(M) = 1$$

I.1.2. Masses moléculaires moyennes et relations entre les distributions

Ces distributions permettent de définir les masses moléculaires moyennes : en nombre, M_N ; en masse, M_W ; z , M_Z .

$$M_N = \sum_i M_i x(M_i) \quad M_W = \sum_i M_i w(M_i) \quad M_Z = \sum_i M_i z(M_i) \quad (I-4)$$

ou, en considérant une variable continue

$$M_N = \int_0^{\infty} dM M x(M) \quad M_W = \int_0^{\infty} dM M w(M) \quad M_Z = \int_0^{\infty} dM M z(M)$$

Les masses M_N et M_W donnent l'indice de polymolécularité $I = M_W / M_N$, et le paramètre $U = I - 1$ est directement relié à la largeur des distributions. On a : $U < 0.1$, pour une polymérisation anionique ou radicalaire vivante ; $0.5 < U < 1$, pour une polymérisation radicalaire classique ou une polycondensation.

En reportant (I-1) dans (I-4), on obtient les relations qui permettent de passer d'une distribution à une autre :

$$w(M_i) = \frac{M_i}{M_N} x(M_i) \quad z(M_i) = \frac{M_i}{M_W} w(M_i) = \frac{M_i^2}{M_W M_N} x(M_i) \quad (I-5)$$

ou, avec une variable continue

$$w(M) = \frac{M}{M_N} x(M) \quad z(M) = \frac{M}{M_W} w(M) = \frac{M^2}{M_W M_N} x(M)$$

Les distributions sont reliées aux techniques expérimentales. Ainsi, l'osmométrie mesure M_N ; la diffusion statique d'un rayonnement monochromatique (pour $q \rightarrow 0$), M_W ; l'ultracentrifugation, M_Z . Une mesure de viscosité donne une autre masse moléculaire moyenne que l'on dénote M_η . De façon générale, on a : $M_N \leq M_\eta \leq M_W \leq M_Z$. La CES analytique mesure la distribution en masse sur une échelle logarithmique $w(\log M)$, et l'on en déduit les masses moyennes M_N , M_W et M_Z (cf. I.1.3.). Par ailleurs, on passe facilement d'une distribution en masse M à une distribution en longueur de contour L , ou tout autre grandeur reliée à M , en égalisant les probabilités :

$$w(L)dL = W(M)dM$$

Pour préciser les relations entre les masses moléculaires moyennes et les moments de la distribution en nombre $x(M)$, il est utile d'introduire la transformée de Laplace de $x(M)$:

$$\bar{x}(s) = \int_0^\infty dM x(M) \exp(-sM) \quad (I-6)$$

$$M_N = -\dot{\bar{x}}(0) \quad M_W = -\frac{\ddot{\bar{x}}(0)}{\dot{\bar{x}}(0)} \quad M_Z = -\frac{\dddot{\bar{x}}(0)}{\ddot{\bar{x}}(0)} \quad (I-6)$$

et

$$I = \ddot{\bar{x}}(0) / (\dot{\bar{x}}(0))^2 \quad (I-7)$$

où $\dot{\bar{x}}(s)$, $\ddot{\bar{x}}(s)$ et $\dddot{\bar{x}}(s)$ sont les dérivées première, seconde et troisième de $\bar{x}(s)$, par rapport à s ; $-\dot{\bar{x}}(0)$, $\ddot{\bar{x}}(0)$ et $-\dddot{\bar{x}}(0)$, les premier, second et troisième moments de la distribution $x(M)$. Compte tenu de la

$$\text{condition } \int_0^\infty dM x(M) = 1, \text{ on a également :} \quad \bar{x}(0) = 1 \quad (I-8)$$

I.1.3. Moyennes d'une grandeur physique dépendant de la masse moléculaire

On considère une grandeur $A(M)$ qui varie avec la masse moléculaire. En supposant que l'on dispose de la distribution $w(M)$, on calcule la moyenne en masse par la relation :

$$\langle A \rangle_W = \int_0^\infty dM A(M) w(M) \quad (I-9)$$

Compte tenu de (I-5), les moyennes en nombre et z sont données par les relations :

$$\langle A \rangle_X = \int_0^\infty dM A(M) x(M) = M_N \int_0^\infty dM \frac{A(M)}{M} w(M) \quad (I-10)$$

$$\langle A \rangle_Z = \int_0^\infty dM A(M) z(M) = \frac{1}{M_W} \int_0^\infty dM A(M) M w(M) \quad (I-11)$$

I.1.4. Les principales distributions unimodales

- *Distribution de Schulz-Zimm*.^{33,34} Il s'agit d'une distribution asymétrique à deux paramètres (M_W et U), qui favorise les plus petites masses. Elle décrit assez bien les chromatogrammes des polymères linéaires et permet de faire des calculs analytiques. Cela explique que la plupart des corrections qui sont proposées pour la polymolécularité reposent sur cette distribution. Elle est définie par :

$$w(M) = \frac{M^{(\mu-1)}}{\Gamma(\mu) [M_W / \mu]^\mu} \exp\left[-\mu \frac{M}{M_W}\right] ; \mu = \frac{1}{U} + 1 \quad (I-12)$$

L'approximation de Zimm correspond au changement de variable $U \rightarrow k = 1/U$ et à l'utilisation de valeurs de k entières dans l'intervalle $[1, \infty[$. Dans ces conditions, $\Gamma(1/U + 1) \rightarrow \Gamma(k + 1) = k!$ et la distribution prend la forme plus simple :

$$w(M) = \frac{1}{k!} \left[\frac{(k+1)}{M_W} \right]^{(k+1)} M^k \exp \left[-(k+1) \frac{M}{M_W} \right] \quad (I-13)$$

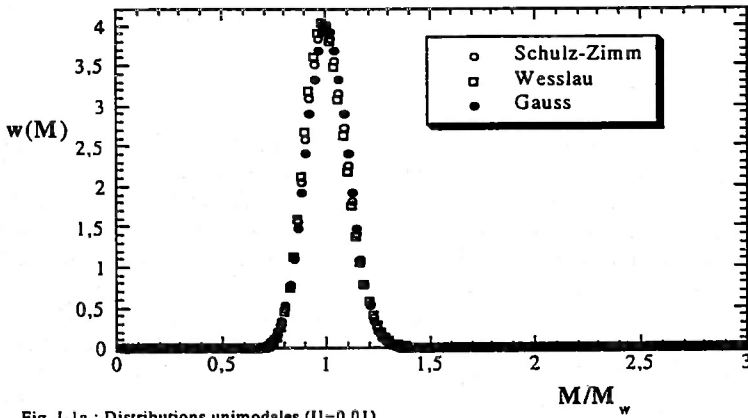


Fig. I-1a : Distributions unimodales (U=0.01)

- *Distribution de Wesslau.*³⁵ C'est la loi logarithmique normale. Cette distribution est asymétrique, à deux paramètres (M_W et U) et favorise toujours les plus petites masses. Elle décrit aussi de façon satisfaisante les chromatogrammes des polymères linéaires. Pour les calculs, elle a toutefois l'inconvénient de conduire à des intégrations numériques. Elle est définie par :

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \text{Log}(1+U)}} \frac{1}{M} \exp \left[-\frac{1}{2\text{Log}(1+U)} \left(\text{Log} \left(\frac{M}{M_W} \sqrt{1+U} \right) \right)^2 \right] \quad (I-14)$$

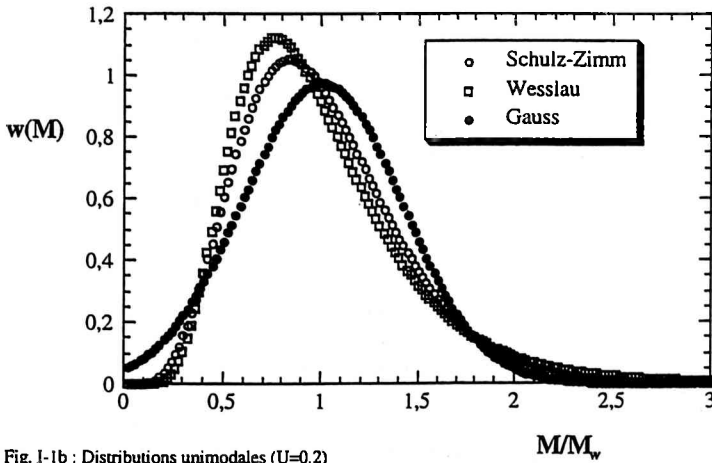


Fig. I-1b : Distributions unimodales (U=0.2)

- *Distribution gaussienne.* C'est la distribution normale. Elle est symétrique et donc peu réaliste lorsque la polymolécularité est grande. Elle a aussi l'inconvénient de ne pas être nulle pour $M=0$ et la condition de normalisation correspond à $\int_{-\infty}^{+\infty} dM w(M)$. Comme la distribution de Wesslau, elle conduit à des intégrations numériques. Elle est définie par deux paramètres (M_W, σ_M) :

$$w(M) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \sigma_M^2}} \exp \left[-\frac{(M - M_W)^2}{2\sigma_M^2} \right]; \quad \sigma_M^2 = M_W (M_Z - M_W) \quad (I-15)$$

Lorsque U ou $\sigma_M \rightarrow 0$, toutes ces distributions sont parfaitement équivalentes (Fig. I-1a) et on utilise la distribution de Schulz-Zimm pour décrire les résultats expérimentaux. Lorsque la polymolécularité augmente, elles sont différentes (Fig. I-1b). Dans ce cas, les corrections faites à partir de la distribution de Schulz-Zimm ne sont plus forcément correctes³⁶.

Pour choisir une distribution, on peut ajuster les chromatogrammes avec les expressions analytiques disponibles. On peut aussi se guider, en utilisant le rapport M_z/M_w . Par exemple, on a : $M_z/M_w = (1+2U)/(1+U)$, avec la distribution de Schulz-Zimm ; $M_z/M_w = M_w/M_n = 1+U$, avec celle de Wesslau. Il existe évidemment d'autres distributions. Celle qui est utilisée pour les chaînes obtenues par polycondensation est bien connue³⁷. On peut remarquer qu'elle permet aussi de décrire la dégradation des polymères, lorsque celle-ci correspond à des coupures au hasard³⁸.

1.2. Macromolécules branchées en étoile

Pour les macromolécules linéaires, l'analyse des chromatogrammes est simple car l'extension spatiale d'une chaîne est directement proportionnelle à sa masse moléculaire ($R \propto M^v$ et $v = 1/2$, en solvant ϑ ; $3/5$ ou 0.588 , en bon solvant¹⁷). Pour les macromolécules branchées en étoile, elle est plus délicate car leur taille dépend des masses moléculaires des branches et du nombre de branches f (pour des branches de masses identiques m , on a : $R \propto f^{(1-v)/2} m^v$, si la fonctionnalité est suffisamment grande ($f > 6$)^{25,28} ; $R \propto ((3f-2)/f)^{1/2} m^{1/2}$, si la fonctionnalité est plus faible et la statistique gaussienne³⁹). La polymolécularité des étoiles recouvre donc 2 types de défauts chimiques : une distribution en masse moléculaire des branches $x(m)$; une distribution en nombre de branches $x_E(f)$. A priori, il est impossible d'obtenir des informations sur la distribution $x_E(f)$ à partir du seul chromatogramme de l'étoile. Toutefois, lorsque la fonctionnalité moyenne $\langle f \rangle$ est grande et que les branches ne sont pas trop polydisperses, on peut montrer que la distribution en masse de l'étoile $X(M)$ est principalement due à la distribution en nombre de branches $x_E(f)$. De plus, lorsque l'on peut obtenir séparément les masses moléculaires moyennes en nombre et en poids des branches (m_N, m_W) et celles des étoiles (M_N, M_W), on peut mesurer le premier et le second moment de la distribution $x_E(f)$ et relier l'indice de polymolécularité de l'étoile I_E à celui des branches I_B ⁴⁰. C'est ce qu'on se propose de démontrer. On rappelle que le premier moment de la distribution $x_E(f)$ est la fonctionnalité moyenne $\langle f \rangle$:

$$\langle f \rangle = \int_0^{\infty} df f x_E(f) \quad (I-16)$$

$$\text{le second, l'écart quadratique moyen } \langle f^2 \rangle : \quad \langle f^2 \rangle = \int_0^{\infty} df f^2 x_E(f) \quad (I-17)$$

La largeur de la distribution $x_E(f)$ est caractérisée par l'écart type $\sigma = [\langle f^2 \rangle - (\langle f \rangle)^2]^{1/2}$.

1.2.1. Etoiles de fonctionnalité constante f

On considère une population d'étoiles de fonctionnalité constante f . La densité de probabilité pour qu'une étoile ait une première branche de masse m_1 , une seconde branche de masse m_2 , ... et la dernière de masse m_f , correspond au produit $x(m_1)x(m_2)\dots x(m_f)$. La densité de probabilité pour qu'elle ait une masse

$$M = \sum_{i=1}^f m_i \text{ est alors :} \quad X_f(M) = \int_0^{\infty} dm_1 dm_2 \dots dm_f \delta \left(M - \sum_{i=1}^f m_i \right) x(m_1)x(m_2)\dots x(m_f) \quad (I-18)$$

où δ est la distribution de Dirac ; $x(m)$, la distribution en masse des branches.

Pour une population d'étoiles quelconques, cette densité de probabilité représente la densité de probabilité conditionnelle $X(M|f)$ pour qu'une étoile de fonctionnalité f ait une masse M . En introduisant la transformée de Laplace $\bar{X}_f(s)$ de $X_f(M)$, on obtient :

$$\bar{X}_f(s) = [\bar{x}(s)]^f \quad (I-19)$$

où $\bar{x}(s)$ est la transformée de Laplace de $x(m)$. La condition de normalisation $\int_0^{\infty} X_f(M) dM = 1$, conduit à :

$$\bar{X}_f(0) = 1 \quad (I-20)$$

En dérivant (I-19) et en utilisant les relations (I-6) à (I-8), on exprime les masses moléculaires moyennes de l'étoile en fonction de celles des branches :

$$M_N = f m_N \quad M_W = (f-1)m_N + m_W \quad (I-21)$$

Cela conduit à :

$$I_E = \frac{I_B}{f} + \frac{f-1}{f} \quad \text{ou} \quad U_E = \frac{U_B}{f} \quad (I-22)$$

La polymolécularité d'une étoile de fonctionnalité bien définie est donc plus faible que celle de ses branches, et d'autant plus que la fonctionnalité est grande. En pratique, on peut négliger la distribution en masse moléculaire des branches, pour $f > 10$.

I.2.2. Etoiles quelconques

Dans le cas général, la fonctionnalité est une variable aléatoire et il faut introduire une distribution $x_E(f)$. Si $X(M, f)$ représente la densité de probabilité pour qu'une étoile ait une masse moléculaire M et une fonctionnalité f , la densité de probabilité pour qu'elle ait une masse M s'écrit :

$$X(M) = \int_0^{\infty} df X(M, f) \quad (I-23)$$

et la densité de probabilité pour qu'elle ait une fonctionnalité f est :

$$x_E(f) = \int_0^{\infty} dM X(M, f) \quad (I-24)$$

$X(M, f)$ est une distribution bivariable, ou loi conjointe. En introduisant la densité de probabilité conditionnelle $X_f(M) = X(M|f)$ pour qu'une étoile de fonctionnalité f ait une masse M , on a :

$$X(M, f) = X_f(M) x_E(f) \quad (I-25)$$

Dans ces conditions, (I-23) devient :

$$X(M) = \int_0^{\infty} df X_f(M) x_E(f) = \langle X_f(M) \rangle_f \quad (I-26)$$

On peut alors calculer les masses moléculaires moyennes M_N et M_W des étoiles, en prenant la transformée de Laplace de cette distribution :

$$\bar{X}(s) = \int_0^{\infty} df \bar{X}_f(s) x_E(f) = \langle \bar{X}_f(s) \rangle_f \quad (I-27)$$

où $\bar{X}_f(s)$ est la transformée de Laplace de la densité de probabilité conditionnelle $X_f(M)$. Nous avons vu que $\bar{X}_f(s)$ s'exprime en fonction de la transformée de Laplace $\bar{x}(s)$ de la distribution en masse $x(m)$ des branches. En utilisant (I-19), on obtient donc :

$$\bar{X}(s) = \int_0^{\infty} df [\bar{x}(s)]^f x_E(f) = \langle [\bar{x}(s)]^f \rangle_f \quad (I-28)$$

En dérivant (I-28) et en utilisant les relations (I-6) à (I-8), on aboutit à :

$$M_N = \langle f \rangle m_N \quad M_W = \left(\frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle} - 1 \right) m_N + m_W \quad (I-29)$$

Ces résultats généralisent (I-21). Ils conduisent aussi aux relations :

$$I_E = \frac{I_B}{\langle f \rangle} + \frac{\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle}{\langle f \rangle^2} \quad \text{ou} \quad U_E = \frac{U_B}{\langle f \rangle} + \left(\frac{\sigma}{\langle f \rangle} \right)^2 \quad (I-30)$$

Pour une distribution $x_E(f)$ de la forme $\delta(f-f_0)$, on a : $\langle f^2 \rangle = f_0^2$, $\langle f \rangle = f_0$, $\sigma = 0$ et on retrouve la relation (I-22) relative aux étoiles de fonctionnalité constante. Pour les étoiles quelconques, la polymolécularité est reliée à la distribution en masse moléculaire des branches et à la distribution en fonctionnalité. D'après (I-30), lorsque la fonctionnalité moyenne $\langle f \rangle$ est grande, la polymolécularité des branches ne joue pratiquement plus aucun rôle ($U_B / \langle f \rangle \rightarrow 0$). C'est alors la distribution en nombre de branches qui fixe la polymolécularité $U_E \approx (\sigma / \langle f \rangle)^2$. Finalement, les relations (I-29) et (I-30) montrent qu'il est possible de déterminer la fonctionnalité moyenne $\langle f \rangle$ et la largeur σ de la distribution $x_E(f)$ d'une étoile, à partir des mesures des masses moléculaires moyennes de l'étoile et des masses moléculaires moyennes de ses branches. On a :

$$\langle f \rangle = \frac{M_N}{m_N} \quad (I-31)$$

$$\frac{\sigma}{\langle f \rangle} = \sqrt{U_E - \frac{U_B}{\langle f \rangle}} \quad (I-32)$$

avec $U_E = M_W / M_N - 1$ et $U_B = m_W / m_N - 1$.

Compte tenu des incertitudes sur les indices de polymolécularité, la mesure de σ n'est pas précise. En pratique, la relation (I-32) ne permet donc qu'une estimation de la largeur de la distribution $x_E(f)$.

Annexe II : Chaînes à longueur de persistance

II.1. Chaîne de Porod-Kratky

C'est la chaîne à longueur de persistance^{74,75}. La conformation locale est représentée par une courbe continue Γ définie uniquement par une courbure $1/R(s)$, c'est-à-dire inscrite dans un plan (fig. II-1). $\vec{r}(s)$ étant le point "courant" du repère de Serret-Frenet, on a : $\vec{u} = \frac{d\vec{r}}{ds}$; $\frac{d\vec{u}}{ds} = \frac{\vec{v}}{R(s)} \Rightarrow \frac{1}{R(s)} = \vec{v} \frac{d\vec{u}}{ds} = \frac{d\alpha}{ds}$.

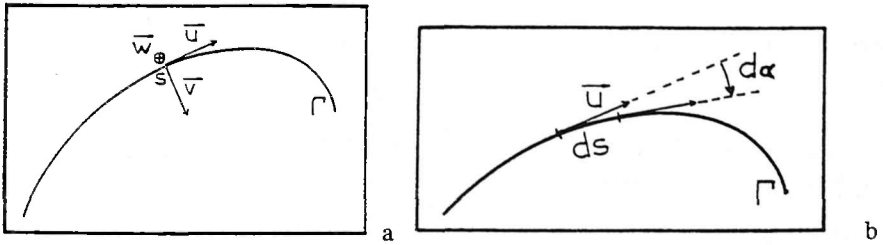


Figure II-1 : Géométrie du filament. a/ repère de Serret-Frenet ; b/ définition de la courbure

La courbure est l'angle $d\alpha$ dont tourne la tangente lors d'un déplacement infinitésimal ds . On associe à la conformation locale une énergie élastique de la forme :

$$V(s) = \frac{1}{2} K_R \left(\frac{1}{R(s)} \right)^2 \quad (\text{II-1})$$

où K_R est le module qui caractérise la résistance au cintrage. Il est en général indépendant de s . L'énergie libre associée à une conformation du filament, ou l'énergie de courbure, est donc :

$$V = \frac{1}{2} K_R \int_0^L ds \left(\frac{d\vec{u}}{ds} \right)^2 = \frac{1}{2} K_R \int_0^L ds \left(\frac{d\alpha}{ds} \right)^2 = \frac{1}{2} K_R \int_0^L ds \left(\frac{d^2\vec{r}}{ds^2} \right)^2 \quad (\text{II-2})$$

où L est la longueur de contour de la chaîne.

Les approximations de ce modèle sont contenues dans la relation (II-1) : approximation harmonique ; torsion négligée (localement, la chaîne est inscrite dans un plan) ; courbure à l'équilibre thermodynamique nulle (localement, la chaîne est un bâtonnet avec des fluctuations de courbure).

II.1.1. Longueur de persistance

On s'intéresse aux fluctuations d'orientation de la tangente au filament. Elles sont caractérisées par la fonction de corrélation :

$$g(s) = \langle \vec{u}(s)\vec{u}(0) \rangle = \langle \cos\alpha(s) \rangle = 1 - \frac{1}{2} \langle \alpha(s)^2 \rangle + o(\alpha^2) = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle \alpha(s)^2 \rangle\right) \quad (\text{II-3})$$

La longueur de persistance est alors définie par la relation :

$$g(s) = \exp\left(-\frac{s}{l_p}\right) \quad (\text{II-4})$$

C'est la longueur d'arc sur laquelle, en moyenne, les directions des tangentes au filament sont corrélées. En développant l'angle $\alpha(s)$ en modes propres⁷⁶, on a :

$$\alpha(s) = \sum_k \alpha_k \exp(iks) \quad \text{et} \quad \alpha_k = \frac{1}{L} \int_0^L ds \alpha(s) \exp(-iks) ; \quad \langle \alpha(s)^2 \rangle = \sum_k \alpha_k^2 \quad (\text{II-5})$$

L'énergie élastique (II-1) devient alors :

$$V(s) = \frac{1}{2} K_R \sum_k k^2 \alpha_k^2 \quad (\text{II-6})$$

En appliquant le théorème d'équipartition de l'énergie, c'est-à-dire en prenant $\frac{1}{2} k_B T$ pour chaque mode, on obtient :

$$\langle \alpha_k^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_R} \frac{1}{k^2} \quad \text{ou, d'après (II-5)} \quad \langle \alpha(s)^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_R} \sum_k \frac{1}{k^2} \quad (\text{II-7})$$

Cette relation montre que les fluctuations sont contrôlées par les faibles vecteurs d'onde. En passant au continu, elle devient :

$$\langle \alpha(s)^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_R} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dk}{k^2} = \frac{2k_B T}{K_R} \int_0^{+\infty} \frac{dk}{k^2}$$

On évite alors la divergence en coupant à $1/s$:

$$\langle \alpha(s)^2 \rangle = \frac{2k_B T}{K_R} \int_{1/s}^{+\infty} \frac{dk}{k^2} = \frac{2k_B T}{K_R} s \tag{II-8}$$

En reportant (II-8) dans (II-3) et en comparant à (II-4), on obtient : $l_p = K_R / k_B T$ (II-9)

La longueur de persistance est donc proportionnelle au module élastique K_R et varie en T^{-1} , lorsque K_R est indépendant de T . L'énergie libre associée à une conformation du filament (II-2) peut alors s'écrire :

$$V = \frac{1}{2} k_B T l_p \int_0^L ds \left(\frac{d\bar{u}}{ds} \right)^2 = \frac{1}{2} k_B T l_p \int_0^L ds \left(\frac{d\alpha}{ds} \right)^2 = \frac{1}{2} k_B T l_p \int_0^L ds \left(\frac{d^2 \bar{r}}{ds^2} \right)^2 \tag{II-10}$$

ou, dans l'hypothèse d'une flexion circulaire ($\alpha = s/R$) :

$$V = \frac{1}{2} k_B T l_p \frac{L}{R^2} \tag{II-11}$$

II.1.2. Longueur statistique

Pour établir un lien entre la longueur de persistance et la longueur statistique, on considère l'écart quadratique moyen de la distance entre extrémités d'une chaîne R^2 .

Pour une chaîne idéale (gaussienne), on a :

$$R^2 = Nb^2 = Lb \tag{II-12}$$

où N est le nombre d'éléments statistiques de longueur b ; $L = Nb$, la longueur de contour.

Pour une chaîne à longueur de persistance, on a :

$$R^2 = \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 \langle \bar{u}(s_1) \bar{u}(s_2) \rangle = 2 \int_0^L ds (L-s) \langle \bar{u}(s) \bar{u}(0) \rangle = 2 \int_0^L ds (L-s) g(s) \tag{II-13}$$

En reportant (II-4) dans cette relation, on obtient :

$$R^2 = 2l_p L [1 - x(1 - \exp(-x))] \quad x = l_p/L \tag{II-14}$$

Dans la limite $x \rightarrow 0$, (II-14) devient :

$$R^2 = L(2l_p) \tag{II-15}$$

On retrouve la relation (II-12) relative à la chaîne idéale avec : $b = 2l_p$ (II-16)

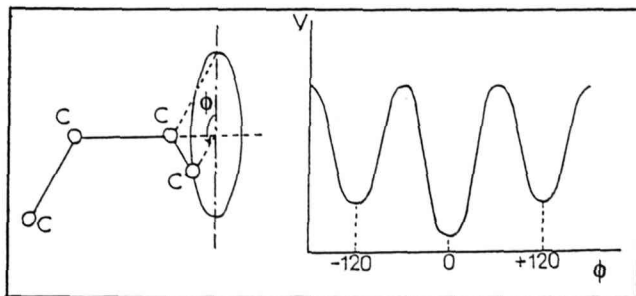
La longueur statistique est donc le double de la longueur de persistance et les deux quantités représentent la même propriété intrinsèque de la chaîne : sa rigidité locale. Dans la limite $x \rightarrow \infty$, on retrouve le modèle de bâtonnet. (II-14) conduit à :

$$R^2 = L^2 \tag{II-17}$$

La chaîne à longueur de persistance décrit toutes les situations intermédiaires entre la chaîne flexible et le bâtonnet, et on passe continûment du premier au second modèle, en faisant varier $x = l_p/L$. Cependant, les effets de volume exclu sont négligés.

II.2. Chaînes à rotations internes libres et gênées

Fig. II-2 : Schéma du potentiel de torsion sur le cône de valence



La chaîne à longueur de persistance^{74,77} et ses extensions⁷⁸⁻⁸⁰ peuvent être présentées comme les limites de chaînes constituées de N segments de longueur l , avec un angle de valence θ et des rotations sur chaque cône de valence libres ou gênées (figure II-2). C'est d'ailleurs de cette manière que ces modèles ont été introduits par Porod-Kratky et Kirste.

II.2.1. Chaîne brisée à rotations libres

L'angle de valence θ est fixe et l'angle sur le cône de valence φ est libre ($\eta = \langle \cos \varphi \rangle = 0$; $\varepsilon = \langle \sin \varphi \rangle = 0$). On considère la valeur moyenne de la projection de la distance entre extrémités de la chaîne, sur la direction du premier segment. Elle est donnée par la relation :

$$\langle H \rangle = l \sum_{i=0}^{N-1} (\cos \theta)^i = l \frac{1 - (\cos \theta)^N}{1 - \cos \theta} \quad (\text{II-18})$$

La longueur de persistance est alors définie comme la limite de $\langle H \rangle$ lorsque $N \rightarrow \infty$:

$$l_p = \frac{l}{1 - \cos \theta} \approx \frac{2l}{\theta^2} \quad (\text{II-19})$$

Avec une contrainte de longueur L fixée, il suffit de passer aux limites $l \rightarrow 0$ et $\theta \rightarrow 0$ (conditions évidentes pour que la chaîne brisée se confonde avec le filament). On peut aussi utiliser le rapport caractéristique de Flory C_∞ pour présenter la relation entre l_p et l . R^2 étant l'écart quadratique moyen de la distance entre extrémités de la chaîne, on a⁷⁷ :

$$C_\infty = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{R^2}{Nl^2} = \frac{2l_p}{l} - 1 \quad (\text{II-20})$$

II.2.2. Chaînes brisées à rotations gênées

Cette fois, les rotations internes sont caractérisées par des valeurs de η et ε non nulles :

$$\eta = \frac{\int_0^{2\pi} \cos \varphi \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{k_B T}\right) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{k_B T}\right) d\varphi} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\int_0^{2\pi} \sin \varphi \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{k_B T}\right) d\varphi}{\int_0^{2\pi} \exp\left(-\frac{V(\varphi)}{k_B T}\right) d\varphi} \quad (\text{II-21})$$

où $V(\varphi)$ est le potentiel de torsion sur le cône de valence. On définit la longueur de persistance de la même manière, en considérant la limite de $\langle H \rangle$ lorsque $N \rightarrow \infty$. On obtient⁷⁸ :

$$l_p = \frac{l}{1 - \cos \theta} \frac{(1 + \eta)^2 + \varepsilon^2}{1 - \eta^2 - \varepsilon^2} \quad (\text{II-22})$$

La longueur de persistance dépend donc de $V(\varphi)$ et, plus précisément, des différences d'énergie entre positions trans et gauches. Lorsqu'une des positions g^+ ou g^- est favorisée, il faut aussi introduire une torsion. Cela conduit au modèle de chaîne à longueur de persistance en hélice^{79,80}. Par contre, si la position trans est favorisée, la torsion ne joue plus aucun rôle et, localement, la chaîne reste dans un plan. Il faut toutefois introduire une persistance de courbure lorsque la chaîne présente au moins deux angles de valence différents^{78,9}. C'est le modèle de Kirste, ou modèle de chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure. Dans le modèle de filament, cela revient à introduire une courbure à l'équilibre non nulle.

RÉFÉRENCES

- ¹ J.P. Cotton, cet ouvrage ; in *Neutron, X-ray and Light Scattering : Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, p. 3, Ed. P. Lindner and T. Zemb, North Holland Delta Series, (1991)
- ² J.S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering*, Oxford University Press, New York (1996)
- ³ A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, Wiley Interscience, New York (1955)
- ⁴ D. McIntyre, F. Gornick (Ed.), *Light Scattering From Dilute Polymer Solutions*, Gordon and Breach, New York (1964)
- ⁵ M. Huglin Ed., *Light Scattering From Polymer Solutions*, Academic Press, New York (1972)
- ⁶ J.P. Cotton, R. Ober, M. Roth, *Introduction à la Spectrométrie Neutronique*, cours du LLB, CEN Saclay (1974)
- ⁷ B. Jacrot, Rep. Prog. Phys. **39** (1976) 911
- ⁸ B. Farnoux, G. Jannink, in *Scattering Techniques Applied to Supramolecular and Non-Equilibrium Systems*, Ed. S.H. Chen, B. Chu and R. Nossal, Plenum Press, New York (1981)
- ⁹ R.G. Kirste, R.C. Oberthür ; in *Small Angle X-rays Scattering*, chp. 12 p. 387, Ed. O. Glatter and O. Kratky, Academic Press, New York (1982)
- ¹⁰ B. Cabane, in *Colloides et Interfaces*, p. 101, Ed. M. Veysié et A.M. Cazabat, les Editions de Physique, Les Ulis (1984) ; in *Surfactant Solutions : Novel Techniques of Investigation*, chp. 2 p. 57, Ed. R. Zana, Marcel Dekker, New York (1986)
- ¹¹ J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymères en Solution*, Les Editions de Physique, Les Ulis (1987)
- ¹² G.D. Wignall, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, p. 112, Ed. J.I. Kroschwitz, Wiley, New York (1987)
- ¹³ J. Bastide, H. Benoît, in *Structure des Polymères et Méthodes d'Etudes*, p. 263, cours du GFP **8** (1990),
- ¹⁴ P. Lindner, T. Zemb (Eds), *Neutron, X-ray and Light Scattering : Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, North Holland Delta Series, Amsterdam (1991)
- ¹⁵ F. Nallet, cet ouvrage ; M.H. Mathon, C.H. de Novion, cet ouvrage
- ¹⁶ J.P. Cotton, Adv.Colloid Interface Sci. **69** (1996) 1 ; C.E. Williams, in *Neutron, X-ray and Light Scattering : Introduction to an Investigative Tool for Colloidal and Polymeric Systems*, p. 101, Ed. P. Lindner and T. Zemb, North Holland Delta Series, Amsterdam (1991)
- ¹⁷ P.G. de Gennes, *Scaling Concept in Polymer Physics*, Cornell University Press (1979)
- ¹⁸ J.C. Le Guillou, J. Zinn Justin, Phys. Rev. Lett. **39** (1977) 95 ; J. Phys Lett. France **46** (1985) L137
- ¹⁹ P.G. de Gennes, J. Phys. France **31** (1970) 235
- ²⁰ E. Raphaël, cet ouvrage
- ²¹ C.E. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Moan, C. Wolff, J. Polym. Sci. Polym. Lett. **17**, (1979), 379
- ²² J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoît, B. Farnoux, J.S. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot, J. des Cloizeaux, *Macromolecules* **7** (1974) 863
- ²³ A.Z. Akcasu, G.C. Summerfield, S.H. Jahsan, C.C. Han, C.Y. Kim, Y.J. Hyuk, J. Polym. Sci. **18** (1980) 863
- ²⁴ F. Boué, M. Nierlich, L. Leibler, *Polymer* **23** (1982) 29
- ²⁵ M. Daoud, J.P. Cotton, J. Phys. France **43** (1982) 531
- ²⁶ J. Roovers, *Trends Polym. Sci.* **2** (1994) 294
- ²⁷ G.S. Grest, *Macromolecules* **27** (1994) 3493
- ²⁸ G.S. Grest, L.J. Fetters, J.S. Huang, D. Richter, Adv. Chem. Phys., vol XCIV p. 67, Ed. I. Prigogine and S.A. Rice, Wiley (1996)
- ²⁹ W.W. Yau, J.J. Kirkland, D.D. Bly, *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography (Practice of Permeation Gel Chromatography)*, Wiley, New York (1979)
- ³⁰ H. Benoît, Z. Grubisic, P. Rempp, D. Dekker, J.G. Zilliox, J. Chim. Phys, **63** (1966) 1507 ; Z. Grubisic, P. Rempp, H. Benoît, J. Polym. Sci. part B **5** (1967) 753

- ³¹ J.L. Viovy, J. Lesec, *Adv. Polym. Sci.*, vol **114**, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1994) ; J. Lesec, in *Initiation à la Chimie et la Physico-chimie Macromoléculaires*, chp. 5, cours du GFP vol. **10** (1996)
- ³² M. Kosmas, C. Vlahos, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **24** (1991) 5727
- ³³ G.V. Schulz, *Z. Phys. Chem.* **B43** (1939) 25
- ³⁴ B.H. Zimm, *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 1093, 1099
- ³⁵ H. Wesslau, *Makromol. Chem.* **20** (1956) 111
- ³⁶ R.E. Bareiss, in *Polymer Handbook*, 3 ed. VII p. 149, Ed. J. Brandrup and E.H. Immergut, Wiley, (1989)
- ³⁷ P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, chp. VII p. 318, Cornell University Press (1953) ; C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, chp. 3 p. 138, Wiley, New York (1961)
- ³⁸ C.E. Reed, W.F. Reed, *J. Chem. Phys.* **91** (1989) 7193 ; *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 9069
- ³⁹ B.H. Zimm, W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 1301
- ⁴⁰ M. Heinrich, Thèse de l'Université Louis Pasteur de Strasbourg (1998)
- ⁴¹ J.P. Cotton, H. Benoît, *J. Phys. France* **36** (1975) 905
- ⁴² P. Debye, *Ann. Physik* **46** (1915) 809
- ⁴³ L. Van Hove, *Phys. Rev.* **95** (1954) 249
- ⁴⁴ D. Richter, O. Jucknischke, L. Willner, L.J. Fetters, M. Lin, J.S. Huang, J. Roovers, P.M. Toporowski, L.L. Zhou, *J. Phys. IV France Suppl.* **3** (1993) 3
- ⁴⁵ G. Jannink, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **67** (1986) 1
- ⁴⁶ M.N. Spiteri, Thèse de l'Université Paris XI (1997)
- ⁴⁷ J. des Cloiseaux, *J. Phys. France* **41** (1980) 223
- ⁴⁸ S. Redner, *J. Phys. A* **13** (1980) 3525
- ⁴⁹ M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot, *Macromolecules* **20** (1987) 630
- ⁵⁰ F. Nallet, Thèse de l'Université Paris VI (1983) ; F. Nallet, G. Jannink, J.B. Hayter, R. Oberthür, C. Picot, *J. Phys. France* **44**, (1983), 87
- ⁵¹ S. Förster, M. Schmidt, *Adv. Polym. Sci.*, vol. **120**, p. 51, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1995)
- ⁵² J.L. Barrat, J.F. Joanny ; *Adv. Chem. Phys.*, vol XCIV p. 1 (appendix A), Ed. I. Prigogine and S.A. Rice, Wiley (1996)
- ⁵³ J.P. Hansen, I.R. Mc Donald, *Theory of Simple Liquids*, chp. 10 p. 364, Academic Press, London (1986)
- ⁵⁴ G. Jannink, J.R.C. Van der Maarel, *Biophysical Chemistry* **41** (1991) 15
- ⁵⁵ C. Kittel, *Introduction à la Physique de l'Etat Solide*, 3^{ème} édition p 705 (complément D), Dunod (1972)
- ⁵⁶ F.H. Stillinger, R. Lovett, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1991
- ⁵⁷ G.S. Manning, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 924, 934 ; G.S. Manning, A. Holtzer, *id.* **77** (1973) 2066
- ⁵⁸ L. Blum, *Theoretical Chemistry : Advances and Perspectives*, vol 5, Ed. D. Henderson, Acad. Press (1980)
- ⁵⁹ W. Kuntz, P. Calmettes, G. Jannink, L. Belloni, T. Cartailier, P. Turq, *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 7034 (erratum *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 1755)
- ⁵⁹ J.L. Lebowitz, B. Jancovici, *Phys. Rev. Lett.* **27** (1989) 1491
- ⁶⁰ J.R.C. Van der Maarel, L.C.A. Groot, M. Mandel, W. Jesse, G. Jannink, V. Rodriguez, *J. Phys. France* **2** (1992) 109
- ⁶¹ G. Jannink, P.G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 2260
- ⁶² M. Daoud, J.P. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink, G. Sarma, H. Benoît, R. Duplessix, C. Picot, P.G. de Gennes, *Macromolecules* **8** (1975) 804
- ⁶³ H. Benoît, M. Benmouna, *Polymer* **25** (1984) 1059 ; *Macromolecules* **17** (1984) 535
- ⁶⁴ V. Borue, I Erukhimovitch, *Macromolecules* **21** (1988) 3240
- ⁶⁵ J.F. Joanny, L. Leibler, *J. Phys. France* **51** (1990) 545
- ⁶⁶ J.B. Hayter, J. Penfold, *Mol. Phys.* **42** (1981) 109 ; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77** (1981) 1851 ; *Colloid Polym. Sci.* **261** (1983) 1022
- ⁶⁷ J.P. Hansen, J.B. Hayter, *Mol. Phys.* **46** (1982) 651
- ⁶⁸ T. Csiba, G. Jannink, D. Durand, R. Papoular, A. Lapp, L. Auvray, F. Boué, J.P. Cotton, R. Borsali,

- /. . . J. Phys. II France **1**, (1991), 381
- ⁶⁹ F. Boué, J.P. Cotton, A. Lapp, G. Jannink, J. Chem. Phys. **101**, (1994), 2562
- ⁷⁰ T.A. Witten, L. Schäfer, J. Chem. Phys. **74** (1981) 2582
- ⁷¹ F. Schosseler, L. Leibler, Macromolecules **18** (1985) 398
- ⁷² G.C. Berry, J. Chem. Phys. **44** (1966) 4550
- ⁷³ P. Calmettes, cet ouvrage
- ⁷⁴ G. Porod, Monatsh. Chem. **80** (1949) 251 ; O. Kratky, G. Porod, Rec. Trav. Chim. Pays Bas **68** (1949) 1106
- ⁷⁵ L.D. Landau, È.M. Lifshitz, *Physique Statistique*, première partie chp. XII p. 433, MIR (1984)
- ⁷⁶ P.G. de Gennes, C. Taupin, J. Phys. Chem. **86** (1982) 2294
- ⁷⁷ P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, appendix G p. 401, Wiley, New York (1969)
- ⁷⁸ R.G. Kirste, in *Small Angle X-ray Scattering*, p. 33, Ed. H. Brumberger, Gordon and Breach (1967) ; Kolloid-Z.u. Z. Polymere **244** (1971) 290
- ⁷⁹ H. Yamakawa, M. Fujii, J. Chem. Phys. **64** (1976) 5222 ; **66** (1977) 2584
- ⁸⁰ A. Miyake, Y. Hoshino, J. Phys. Soc. Jap. **46** (1979) 1324 ; **47** (1979) 942 and 1959 ; **50** (1981) 281
- ⁸¹ B. Mandelbrot, *Les Objets Fractals*, deuxième édition, Flammarion (1984)
- ⁸² J. des Cloizeaux, J. Phys. France **42** (1981) 635
- ⁸³ M. Adam, D. Lairez, Fractals **1** (1993) 149
- ⁸⁴ T.A. Witten, L.M. Sander, Phys. Rev. Lett. **47** (1981) 1400 ; D.W. Schaefer, D. Keefer, id. **53** (1984) 1383
- ⁸⁵ T.A. Witten, J. Chem. Phys. **76** (1982) 3300
- ⁸⁶ S.F. Edwards, Proc. Phys. Soc. **85** (1965) 613
- ⁸⁷ P.G. de Gennes, Phys. Lett. **38A** (1972) 339
- ⁸⁸ T.M. Birshtein, O.B. Ptitsyn, *Conformations of Macromolecules*, Wiley, New York (1966)
- ⁸⁹ M. Rawiso, J.P. Aimé, J.L. Fave, M. Schott, M.A. Müller, M. Schmidt, H. Baumgartl, G. Wegner, J. Phys. France **49** (1988) 861
- ⁹⁰ J.P. Aime, F. Bargain, M. Schott, M. Eckhardt, G.G. Miller, R.L. Elsenbaumer, Phys. Rev. Lett. **62** (1989) 55
- ⁹¹ M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R.C. Oberthür, J. Physique **46** (1985) 469; Coll. Polym. Sci. **263** (1985) 955
- ⁹² M.N. Spiteri, F. Boué, A. Lapp, J.P. Cotton, Phys. Rev. Lett. **77** (1996) 5218
- ⁹³ T. Norisuye, in *Space-Time Organization in Macromolecular Fluids*, Springer Series in Chemical Physics, vol 51 p.176, Ed. F. Tanaka, M. Doi, T. Ohta, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1989)
- ⁹⁴ J.P. Aime, M. Rawiso, M. Schott, in *Electronic Properties of Conjugated Polymers*, Springer Series in Solid State Sc. vol. 76 p. 58, Ed. H. Kuzmany, M. Mehring, S. Roth, Springer Verlag, Berlin Heidelberg (1987)
- ⁹⁵ P.A. Pincus, G. Rossi, M.E. Cates, Europhys. Lett. **4** (1987) 41
- ⁹⁶ T. Odijk, J. Polym. Sci. Polym. Symp. **1** (1975) 19 ; J. Skolnick, M. Fixman, Macromolecules **10** (1977) 944 ; Le Bret, C.R.A.S. **11** (1981) 292 ; J.Chem. Phys. **76** (1982) 6243 ; M. Fixman, id. **70** (1982) 6346
- ⁹⁷ C. Noik, J. Lecourtier, Polymer **34** (1992) 150
- ⁹⁸ N.G. Van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*, North Holland, Amsterdam (1981)
- ⁹⁹ Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (London) **A90** (1914) 219
- ¹⁰⁰ T. Neugebauer, Ann. Phys. **42** (1943) 509
- ¹⁰¹ P. Debye, J. Chem. Phys. **14** (1946) 636
- ¹⁰² M. Doi, S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, chp. 2 p. 23, Clarendon Press, Oxford (1986)
- ¹⁰³ G.S. Greschner, Makromol. Chem. **170** (1973) 203
- ¹⁰⁴ H. Benoît, J. Polym. Sci. **11** (1953) 507
- ¹⁰⁵ J. des Cloizeaux, Phys. Rev. **A10** (1974) 1665
- ¹⁰⁶ I. Noda, M. Imai, T. Kitano, M. Nagasawa, Macromolecules **16** (1983) 425
- ¹⁰⁷ M.E. Fisher, J. Chem. Phys. **44** (1966) 616 ; D.S. McKenzie, M.A. Moore, J. Phys. **A4** (1971) 282
- D.S. McIntyre, J. Mazur, A.M. Wims, J. Chem. Phys. **49** (1968) 2887, 2896 ;
- /. . . J. Utiyama, Y. Tsunashima, M. Kurata, J. Chem. Phys. **55** (1971) 3133

- ¹⁰⁸ D.S. McKenzie, Phys. Rep. **27C**(2) (1976) 35
- ¹⁰⁹ A.J. Barrett, Macromolecules **17** (1984) 1561 ; B. Duplantier, J. Phys. Lett. **46** (1985) L751
- ¹¹⁰ Y Oono, T. Ohta, Phys. Lett. **A85** (1981) 480 ; B. Duplantier, J. Phys. France (1986)
- ¹¹¹ W.L. Mattice, Macromolecules **15** (1982) 579
- ¹¹² M. Lipkin, Y. Oono, K.F. Freed, Macromolecules **14** (1981) 1270
- ¹¹³ J. des Cloizeaux, B. Duplantier, J. Phys. Lett. France **46** (1985) L457 ; Y. Oono, T. Ohta, K.F. Freed, Macromolecules **14** (1981) 1588 ; T. Ohta, Y. Oono, K. F. Freed, Phys. Rev. **A25** (1982) 2801
- ¹¹⁴ A. Johner, H. Benoît, J.F. Joanny, Makromol. Chem. **4** (1995) 45
- ¹¹⁵ R.C. Oberthür, Makromol. Chem. **179** (1978) 2693
- ¹¹⁶ J.F. Joanny, L. Leibler, R. Ball, J. Chem. Phys. **81** (1984) 4640 ; D. Broseta, L. Leibler, A. Lapp, C. Strazielle, Europhys. Lett. **2** (1986) 733
- ¹¹⁷ B. Farnoux, M. Daoud, D. Decker, G. Jannink, R. Ober, J. Phys. Lett. **36** (1975) L35 ; B. Farnoux, Ann. Phys. t. I (1976) 73
- ¹¹⁸ N. Saitô, K. Takahashi, Y. Yunoki, J. Phys. Soc. Japan **22** (1967) 219
- ¹¹⁹ H. Yamakawa Pure Appl. Chem. **46** (1976) 135 ; Ann. Rev. Phys. Chem. **35** (1984) 23
- ¹²⁰ J.J. Hermans, R. Ullman, Physica **18**, (1952) 951
- ¹²¹ H.E. Daniels, Proc. Roy. Soc (Edinburgh) **63A** (1952) 290
- ¹²² W. Gobush, H. Yamakawa, W.H. Stockmayer, W.S. Magee J. Chem. Phys. **57** (1972) 2839 ; H. Yamakawa, W.H. Stockmayer, J. Chem. Phys. **57** (1972) 2843
- ¹²³ P. Sharp, V.A. Bloomfield, Biopolymers **6** (1968) 1201
- ¹²⁴ J. des Cloizeaux, Macromolecules **6** (1973), 403
- ¹²⁵ H. Yamakawa, J. Chem. Phys. **59** (1973) 3811 ; H. Yamakawa, M. Fujii, Macromolecules **7** (1974) 649
- ¹²⁶ T. Yoshizaki, H. Yamakawa ; Macromolecules **13**, (1980), 1518
- ¹²⁷ H. Benoît, P. Doty, J. Phys. Chem. **57** (1953) 958
- ¹²⁸ J. Hermans, J.J. Hermans, J. Chem. Phys. **62** (1958) 1543
- ¹²⁹ A.M. Skvortsov, T.M. Birshtein, B.A. Fedorov, Dokl. Akad. Nauk SSSR **182** (1968) 322 ; Sov. Phys. Dokl. **13** (1969) 916
- ¹³⁰ V. Luzzati, H. Benoît, Acta Crystallogr. **14** (1961) 297
- ¹³¹ A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, J. Phys. II France **6** (1996) 885
- ¹³² A.M. Holtzer, J. Polym. Sci. **17** (1955) 432
- ¹³³ R.G. Kirste, Makromol. Chem. **101** (1967) 91 ; J. Polym. Sci. C **16** (1967) 2039
- ¹³⁴ P.J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules*, Wiley, New York (1969)
- ¹³⁵ N.L. Allinger, Adv. Phys. Org. Chem. **13** (1976) 1
- ¹³⁶ M.J.S. Dewar, W. Thiel, J.A.C.S. **99** (1977) 4899, 4907
- ¹³⁷ D.Y. Yoon, P.J. Flory, Polymer **16** (1975) 645 ; Macromolecules **9** (1976) 294 et 299
- ¹³⁸ U.W. Suter, E. Saiz, P.J. Flory, Macromolecules **16** (1983) 1317
- ¹³⁹ H. Hayashi, P.J. Flory, G.D. Wignall, Macromolecules **16** (1983) 1328
- ¹⁴⁰ O. Kratky, Z. Electrochem. **60** (1956) 245 ; V. Luzzati, Acta Crystallogr. **13** (1960) 939 ; R. Koyama, J. Phys. Japan. **36** (1974) 1409 ; G. Porod, in *Small Angle X-Ray Scattering*, chp. 1 p. 17, Ed. O. Glatter, O. Kratky, Academic Press, New York (1982)
- ¹⁴¹ F. Boué, M. Rawiso, résultats non publiés ; G. Coulon, J.M. Lefebvre, M. Rawiso, NSR Conference on Neutrons and Fracture, Boston (1986)
- ¹⁴² R.G. Kirste, Z. Phys. Chem. Neue Folge **36** (1963) 265 ; **42** (1964) 351
- ¹⁴³ M. Ragnetti, R.C. Oberthür, Colloid Polym. Sci. **264** (1986) 32
- ¹⁴⁴ K. Kassapidou, W. Jesse, M.E. Kuil, A. Lapp, S. Egelhaaf, J.R.C. van der Maarel ; Macromolecules **30** (1997) 2671
- ¹⁴⁵ J.C. Horton, G.L. Squires, A.T. Boothroyd, L.J. Fetters, A.R. Rennie, C.J. Glinka, R.A. Robinson, Macromolecules **22** (1989) 681

- ¹⁴⁶ A.T. Boothroyd, G.L. Squires, L.J. Fetters, A.R. Rennie, J.C. Horton, A.M.B.G. de Valléra, *Macromolecules* **22** (1989) 3130
- ¹⁴⁷ H. Benoît, J.F. Joanny, G. Hadzioannou, B. Hammouda, *Macromolecules* **26** (1993) 5790
- ¹⁴⁸ W. Burchard, *Macromolecules* **10** (1977) 919
- ¹⁴⁹ E.B. Zhulina, *Polym. Sci. USSR* **26** (1984) 794 ; T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, *Polymer* **25** (1984) 1453 ; T.M. Birshtein, E.B. Zhulina, O.V. Borisov, *Polymer* **27** (1986) 1078
- ¹⁵⁰ J.L. Alessandrini, M.A. Carignano, *Macromolecules* **25** (1992) 1157
- ¹⁵¹ K.F. Freed, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 6357 ; A. Miyake, K.F. Freed, *Macromolecules* **16** (1983) 1228 ; **17** (1984) 678 ; J.F. Douglas, K. Freed, *Macromolecules* **17** (1984) 1854 ; C.H. Vlahos, M. Kosmas, *Polymer* **25** (1984) 1607 ; B. Duplantier, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 941 ; *Europhys. Lett.* **8** (1988) 677 ; B. Duplantier, H. Saleur, *Phys. Rev. Lett.* **57** (1986) 3179 ; **59** (1987) 539
- ¹⁵² S. Alexander, *J. Phys. France* **38** (1977) 983 ; P.G. de Gennes, *Solid State Physics*, supp. 14 p. 1, Ed. Seitz and Turnbull., Academic press, New York (1978) ; *Macromolecules* **13** (1980) 1069
- ¹⁵³ A. Rey, J.J. Freire, J.G. de la Torre, *Macromolecules* **20** (1987) 342 +J. Batoulis, K. Kremer **22** (1989) 531
- ¹⁵⁴ G. Grest, K. Kremer, T.A. Witten, *Macromolecules* **20** (1987) 1376
- ¹⁵⁵ G. Allegra, E. Colombo, F. Ganazzoli, *Macromolecules* **26** (1993) 330 ; G. Allegra, M. De Vitis, F. Ganazzoli, *Makromol. Chem. Theory Simul.* **2** (1993) 829
- ¹⁵⁶ L. Auvray, communication privée (1992)
- ¹⁵⁷ C.M. Marques, T. Charibat , D. Izzo, E. Mendes, à paraître dans *Eur. Phys. J. B* (1998)
- ¹⁵⁸ L. Auvray, *C. R. Acad. Sci. Paris t.* **302** II (1986) 859 ; L. Auvray, P.G. de Gennes, *Europhys. Lett.* **2** (1986) 647
- ¹⁵⁹ W. Dozier, J.S. Huang, L.J. Fetters, *Macromolecules* **24** (1991) 2810
- ¹⁶⁰ M. Adam, L.J. Fetters, W.W. Graessley, T.A. Witten, *Macromolecules* **24** (1991) 2434
- ¹⁶¹ L. Willner, O. Jucknischke, D. Richter, B. Farago, L.J. Fetters, M. Lin, J.S. Huang, *Europhys. Lett.* **19** (1992) 297
- ¹⁶² J. Roovers, P.M. Toporowski, J. Douglas, *Macromolecules* **28** (1995) 7064
- ¹⁶³ E. Mendes, P. Lutz, J. Bastide, F. Boué, *Macromolecules* **28** (1995) 174
- ¹⁶⁴ M. Heinrich, M. Rawiso, J.G. Zilliox, P. Lesieur, J.P. Simon, à paraître dans *Eur. Phys. J. B* (1998)
- ¹⁶⁵ M. Nierlich, C.E. Williams, F. Boué, J.P. Cotton, M. Daoud, B. Farnoux, G. Jannink, C. Picot, M. Moan, C. Wolf, M. Rinaudo, P.G. de Gennes, *J. Phys. France* **40** (1979) 701
- ¹⁶⁶ K. Kaji, H. Urakawa, T. Kanaya, R. Kitamaru, *J. Phys. France* **49** (1988) 993 ; N. Ise, T. Okubo, S. Kunigi, H. Matsuoka, K.I. Yamamoto, Y. Ishii, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3294
- ¹⁶⁷ P.G. de Gennes, P. Pincus, R.M. Velasco, F. Brochard, *J. Phys. France* **37** (1976) 1461
- ¹⁶⁸ O.V. Borisov, *J. Phys. II France* **6** (1996) 1
- ¹⁶⁹ H. Benoît, C. Wippler, *J. Chim. Phys.* **57** (1958) 524 ; M. Duval, R. Duplessix, C. Picot, D. Decker, P. Rempp, H. Benoît, J.P. Cotton, R. Ober, G. Jannink, B. Farnoux, *J. Polym. Sci. B* **14** (1976) 585
- ¹⁷⁰ L. Ionescu, C. Picot, M. Duval, R. Duplessix, H. Benoît, J.P. Cotton, *J. Polym. Sci.* **19** (1981) 1019
- ¹⁷¹ L. Ionescu, , C. Picot, R. Duplessix, M. Duval, H. Benoît, J.P. Lingelser, Y. Gallot, *id. Sci.* **19** (1981) 1033
- ¹⁷² M. Leng, H. Benoît, *J. Chim. Phys.* **58** (1961) 480 ; M. Leng, H. Benoît, *J. Polym. Sci.* **57** (1962) 263
- ¹⁷³ H. Benoît, D. Froelich, in *Light Scattering From Polymer Solutions*, chp. 11 p. 467, Ed. M. Huglin, Academic Press, New York (1972)
- ¹⁷⁴ C. Tondre, R. Zana, *J. Phys. Chem.* **76** (1972) 3451 ; R. Zana, E.B. Yeager, *Colloques Internationaux du CNRS*, Ed. CNRS, n° **246** (1976) 155
- ¹⁷⁵ P.J. Derian, L. Belloni, M. Drifford, *Europhys. Lett.* **7** (1988) 243
- ¹⁷⁶ A.J. Katchalsky, *Pure Appl. Chem.* **26** (1971) 327