



Diffusion des neutrons aux petits angles

Elie Raphael, Anne-Marie Bellocq, Jean-Pierre Cotton, Martine Hennion,
Isabelle Mirebeau, Didier Lairez, Patrick Calmettes, Frédéric Nallet,
Véronique Schmitt, Marie-Hélène Mathon, et al.

► To cite this version:

Elie Raphael, Anne-Marie Bellocq, Jean-Pierre Cotton, Martine Hennion, Isabelle Mirebeau, et al..
Diffusion des neutrons aux petits angles. Journal de Physique IV Proceedings, 09 (PR1), 1999,
Diffusion de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). hal-04189444

HAL Id: hal-04189444

<https://hal.science/hal-04189444>

Submitted on 28 Aug 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Distributed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License

Introduction à la statique des polymères en solution

E. Raphaël

*Laboratoire de Physique de la Matière Condensée, URA 792 du CNRS, Collège de France,
75231 Paris cedex 05, France*

1. INTRODUCTION

2. LA CHAÎNE IDÉALE

3. CHAÎNE RÉELLE

3.1. Les différents types de solvants

3.2. Taille d'une chaîne réelle

4. SOLUTIONS SEMI-DILUÉES

4.1. Pression osmotique

4.2. Longueur de corrélation

4.3. Taille d'une chaîne en solution semi-diluée

RÉFÉRENCES

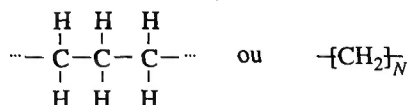
Avertissement. Les quelques notes qui suivent ne constituent pas un cours complet sur la statique des polymères en solution. Le lecteur intéressé lira avec profit les ouvrages cités en référence, ouvrages dont ces notes s'inspirent largement.

1. INTRODUCTION

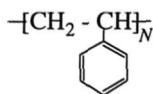
Le terme *polymère* désigne de grosses molécules (macromolécules) constituées par la répétition d'unités structurales de base appelées monomères. Dans tout ce qui suit nous supposons les molécules linéaires.

Voici quelques exemples concrets de polymères synthétiques:

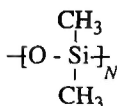
Polyéthylène :



Polystyrène :



Polydimethylsiloxane :



Le nombre N de monomères par molécules peut être très élevé (jusqu'à 10^5); il représente le degré de polymérisation.

2. LA CHAÎNE IDÉALE

Le modèle le plus simple pour décrire une chaîne linéaire (dans l'espace à 3 dimensions) est celui de la marche aléatoire sur un réseau cubique de maille a (où a correspond à la taille d'un monomère). Chaque pas de longueur a part d'un site et arrive à n'importe quel site voisin avec une probabilité $1/6$ (la direction du pas précédent n'a pas d'influence). La chaîne est une succession de N vecteurs élémentaires

$\mathbf{a}_i$ ($i=1,2,\dots,N$). Soit $\mathbf{R}$ le vecteur joignant les deux extrémités de la chaîne: $\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i$. Puisque la marche

est aléatoire, $\langle \mathbf{a}_i \rangle = 0$ et $\langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \rangle = a^2 \delta_{ij}$ où $\langle \rangle$ désigne la valeur moyenne et où δ_{ij} est le symbole de Kronecker: $\delta_{ij} = 1$ si $i = j$, 0 sinon. La valeur moyenne du vecteur $\mathbf{R}$ est donc nulle ($\langle \mathbf{R} \rangle = 0$) et sa valeur quadratique moyenne est donnée par la relation

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{i,j=1}^N \langle \mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j \rangle = \sum_{i=1}^N a^2 = N a^2 \quad (1)$$

La taille moyenne de la chaîne $R_0 = \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle}$ est donc proportionnelle à la racine carrée de l'indice de polymérisation:

$$R_0 = a N^{1/2} \quad (2)$$

Si on prend $N = 10^4$ et $a = 3 \text{ \AA}$, on obtient $R_0 = 300 \text{ \AA}$.

Le volume occupé par la chaîne étant de l'ordre de R_0^3 , la fraction volumique ϕ en monomères dans ce volume est donnée par

$$\phi \equiv \frac{a^3 N}{R_0^3} \equiv N^{-1/2} \quad (3)$$

(le symbole $\equiv$ indique que l'on néglige les coefficients numériques de l'ordre de l'unité).

Notons que la fraction volumique ϕ est très petite pour $N \gg 1$ (par exemple, $\phi \approx 0.01$ pour $N = 10^4$). La chaîne idéale est donc un objet ténu.

Si l'on exerce une force de traction f sur les extrémités libres d'une chaîne idéale (Figure 1), celle-ci s'allonge. On montre que la valeur moyenne du vecteur $\mathbf{R}$ est donnée par

$$\langle \mathbf{R} \rangle = \frac{N a^2}{3 k_B T} \mathbf{f} \quad (4)$$

La chaîne se comporte comme un ressort (élasticité linéaire) de constante de raideur $3 k_B T / N a^2$. Notons que cette élasticité est de nature entropique (pour une chaîne sous tension, le nombre de configurations accessibles est réduit).

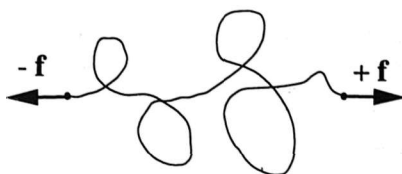


Fig. 1

3. CHAÎNE RÉELLE

3.1. Les différents types de solvants

Dans le modèle de la marche aléatoire (voir ci-dessus), il n'y a pas d'interaction entre les monomères. En réalité, pour une chaîne de polymère immergée dans un solvant, il existe une interaction effective entre les monomères de la chaîne. Dans les cas simples, cette interaction est due aux forces de van der Waals et le potentiel d'interaction $V(r)$ entre deux monomères distants de r a l'allure représentée sur la Figure 2.

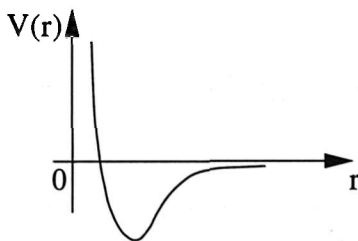


Fig. 2

Les interactions peuvent être décrites à l'aide du second coefficient du viriel v , appelé encore paramètre de volume exclu. Ce paramètre (qui a les dimensions d'un volume) est défini par

$$v = \int d^3r \left[1 - \exp\left(-\frac{V(r)}{k_b T}\right) \right] \quad (5)$$

- A haute température, l'effet répulsif de cœur dur domine et v est positif. On dit alors que le solvant est un "bon solvant" pour le polymère.

- A basse température, la partie attractive du potentiel est dominante et v est négatif. On dit que le solvant est un "mauvais solvant" pour le polymère.

- Il existe une température critique, appelée température θ , pour laquelle il y a compensation entre les effets répulsif et attractif. Pour cette température le paramètre de volume exclu est nul ($v = 0$) et le solvant est dit "solvant θ " du polymère.

3.2. Taille d'une chaîne réelle

(a) La taille caractéristique R d'une chaîne en bon solvant ($v > 0$) peut être calculée en minimisant l'énergie libre de Flory

$$\frac{F}{k_b T} \equiv v \frac{N^2}{R^3} + \frac{R^2}{Na^2} \quad (6)$$

Le premier terme de l'équation (6) correspond à l'énergie d'interaction entre monomères. Cette énergie peut être estimée de la façon suivante. A l'intérieur de la chaîne, et par unité de volume, le nombre moyen de monomères est égale à N/R^3 , le nombre moyen d'interactions de paires varie comme $(N/R^3)^2$ et l'énergie d'interaction est donc proportionnelle à $v(N/R^3)^2$. L'énergie totale d'interaction dans le volume R^3 varie donc comme $R^3 v(N/R^3)^2$, premier terme de l'équation (6).

Le deuxième terme de l'équation (6) correspond à l'énergie élastique nécessaire pour passer d'une taille R_0 à une taille R . En effet, d'après l'équation (4), la force élastique varie comme $(k_b T/Na^2)R$. L'énergie élastique varie donc, elle, comme $(k_b T/Na^2)R^2$.

En minimisant F par rapport à R on obtient

$$R \equiv a N^{3/5} (v/a^3)^{1/5} \quad (7)$$

La taille R d'une chaîne en bon solvant est donc supérieure à la taille R_0 d'une chaîne idéale. On dit que la chaîne en bon solvant est "gonflée".

(b) En mauvais solvant ($v < 0$), la chaîne s'effondre sur elle-même et la taille caractéristique de la chaîne varie alors comme $R \approx a N^{1/3}$ (milieu dense).

(c) Enfin, en solvant θ ($v = 0$), la chaîne a un comportement relativement bien décrit par le modèle de la chaîne idéale et sa taille caractéristique varie comme $R \approx a N^{1/2}$.

4. SOLUTIONS SEMI-DILUÉES

Nous avons jusqu'ici considéré une chaîne unique. Nous allons maintenant nous intéresser à ce qui se passe lorsque plusieurs chaînes sont présentes. Pour simplifier la discussion, nous supposons $v=a^3$ (très bon solvant). Nous noterons c la concentration de la solution (nombre de monomères par unité de volume). A basse concentration, les chaînes sont spatialement séparées (régime dilué). Si on augmente la concentration, les chaînes vont commencer à se recouvrir et à s'enchevêtrer. Cela se produit pour une concentration c^* de l'ordre de N/R^3 où R est donné par l'éq. (7):

$$c^* \equiv a^{-3} N^{-4/5} \quad (8)$$

Pour $c > c^*$, les chaînes se recouvrent. Si $c^* \ll c \ll 1$, la solution est dite *semi-diluée*. Dans ce qui suit nous nous intéresserons aux propriétés thermodynamiques de ces solutions semi-diluées.

4.1. Pression osmotique

Considérons une solution de polymères séparée d'un réservoir de solvant pur par une membrane semi-perméable. On appelle pression osmotique Π le supplément de pression qui existe dans la solution afin de maintenir l'équilibre des molécules de solvant (le potentiel chimique des molécules de solvant doit être identique dans les deux compartiments). Les théories modernes des polymères en solution conduisent à une expression de la pression osmotique de la forme

$$\Pi \equiv k_b T \frac{c}{N} f\left(\frac{c}{c^*}\right) \quad (9)$$

où la fonction $f(x)$ satisfait à

$$f(x) \equiv \begin{cases} 1 & \text{si } x \ll 1 \\ x^n & \text{si } x \gg 1 \end{cases} \quad (10)$$

Pour $c < c^*$ (solution diluée), on retrouve la loi de van't Hoff

$$\Pi \equiv k_b T \frac{c}{N} \quad (11)$$

Pour $c > c^*$ (solution semi-diluée), on obtient

$$\Pi \equiv k_b T \frac{c}{N} \left(\frac{c}{c^*}\right)^n \quad (12)$$

La valeur de l'exposant n est imposée par la condition physique que la pression osmotique en régime semi-dilué soit indépendante de l'indice de polymérisation N des chaînes. En effet, les chaînes se recouvrant, la structure locale de la solution ne doit pas dépendre de la longueur des chaînes. Comme $c^* \equiv a^{-3} N^{-4/5}$, cela conduit à $n=9/4$ et par suite

$$\Pi \equiv \frac{k_b T}{a^3} (c a^3)^{9/4} \quad (13)$$

4.2. Longueur de corrélation

Dans une solution semi-diluée, les chaînes forment un réseau transitoire et fluctuant (Figure 3). On appelle longueur de corrélation ξ la maille de ce réseau. Cette longueur peut s'écrire sous la forme

$$\xi \cong a N^{3/5} \left(\frac{c^*}{c} \right)^m \quad (14)$$

Pour $c \cong c^*$ (seuil du régime semi-dilué), ξ est égale à la taille d'une chaîne ($\xi \cong a N^{3/5}$).

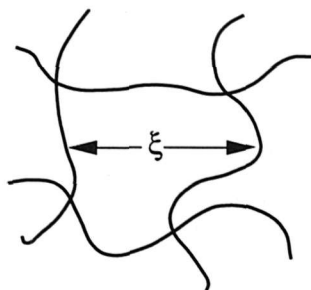


Fig. 3

Pour $c > c^*$, ξ ne doit plus dépendre de l'indice de polymérisation N , ce qui conduit à $m=3/4$. Il en découle que

$$\xi \cong a (c a^3)^{-3/4} \quad (15)$$

Une solution semi-diluée peut être décrite comme un empilement compact de sous unités de taille ξ et de volume ξ^3 (ces sous unités sont couramment appelées des *blobs*). Le fragment de chaîne à l'intérieur d'un blob se comporte comme une chaîne isolée. Le nombre g de monomères par blob est d'ordre $(\xi/a)^{5/3}$.

Notons que la pression osmotique (équation (13)) peut se réécrire sous la forme

$$\Pi \cong \frac{k_b T}{\xi^3} \quad (16)$$

A chaque blob est donc associé une énergie $k_b T$.

4.3. Taille d'une chaîne en solution semi-diluée

En solution semi-diluée, une chaîne se comporte comme une chaîne idéale dont les unités structurales sont les blobs. Sa taille R peut ainsi s'écrire sous la forme $R \cong \xi (N/g)^{1/2}$, soit encore

$$R \cong a N^{1/2} (c a^3)^{-1/8} \quad (17)$$

RÉFÉRENCES

- L. Auvray, J. Charvolin et J.-L. Dimicoli, *Physique de la Matière Molle*, Cours de l'Ecole Polytechnique, 1993.
- J. des Cloizeaux and G. Jannink, *Polymer in Solutions*, (Oxford University Press, 1990).
- M. Daoud, H.E. Stanley et D. Stauffer, in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J. Mark ed., AIP Press, N.Y., 1996)
- M. Doi, *Introduction to Polymer Physics* (Clarendon Press, Oxford 1996)
- P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell University Press., Ithaca, NY, 1979).

Physicochimie des milieux dispersés : aspect structural

A.M. Bellocq

*Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, avenue du Docteur Albert Schweitzer,
33600 Pessac, France*

1. INTRODUCTION

2. MISE EN SOLUTION D'UN TENSIOACTIF

2.1 Polymorphisme des solutions concentrées

2.2 Polymorphisme des solutions diluées

3. LE FILM INTERFACIAL

3.1 Courbure spontanée et structure

3.2 Élasticité de courbure des films fluides

4. PHASES DE MICELLES GÉANTES

5. PHASES LAMELLAIRES DILUÉES

6. PHASE ÉPONGE

7. PHASE DE VÉSICULES

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

Les agents tensioactifs dont les représentants les plus connus sont les savons ou les phospholipides sont des molécules amphiphiles constituées de deux parties distinctes de nature opposée : une partie polaire hydrophile et une partie non polaire hydrophobe. A cause de cette dualité, les molécules amphiphiles s'autoassemblent réversiblement en structures diverses qui fournissent simultanément aux deux parties de la molécule un environnement favorable. Cette propriété est à l'origine du polymorphisme extrêmement riche des mélanges de tensio actifs dans l'eau ou dans les mélanges eau-huile⁽¹⁾

2. MISE EN SOLUTION D'UN TENSIOACTIF

2.1 Polymorphisme des solutions concentrées

Historiquement le polymorphisme de l'agrégation des molécules amphiphiles a été mis en évidence dans les solutions concentrées⁽²⁾. Dans la plupart des cas les modes d'agrégation ont été caractérisés structuralement par diffusion des rayons X ou neutrons aux petits angles, méthodes décrites par ailleurs dans ce cours⁽³⁾. On constate immédiatement un fait remarquable : le polymorphisme dépend peu des détails des structures chimiques (fig. 1). Des molécules aussi différentes qu'un tensioactif ionique, non ionique, zwitterionique ou un copolymère tri bloc construisent en présence d'eau des structures conformes à un même schéma (fig. 2)⁽⁴⁾. A faible concentration les molécules de tensioactif s'agrègent sous forme de globules dispersés dans l'eau. Dans cette structure micellaire L_1 désordonnée, les micelles sont le plus souvent sphériques mais peuvent être aussi cylindriques comme nous le verrons plus loin. A concentration en tensioactif plus élevée, les agrégats deviennent des cylindres infinis, organisés suivant un réseau bidimensionnel hexagonal dans la phase hexagonale H_α , puis des lamelles infinies empilées périodiquement de façon alternée avec des couches d'eau dans la phase lamellaire L_α . Certains systèmes présentent entre les phases micellaires L_1 et hexagonale H_α une phase intermédiaire dans laquelle des micelles sont ordonnées suivant un réseau cubique Q_m . Enfin des structures cubiques bicontinues Q_α existent pour de nombreux systèmes entre les phases de cylindres et de lamelles infinies. Dans ces organisations tridimensionnelles, les molécules amphiphiles forment deux labyrinthes enchevêtrés l'un dans l'autre sans connexion entre eux et séparés par le milieu aqueux.

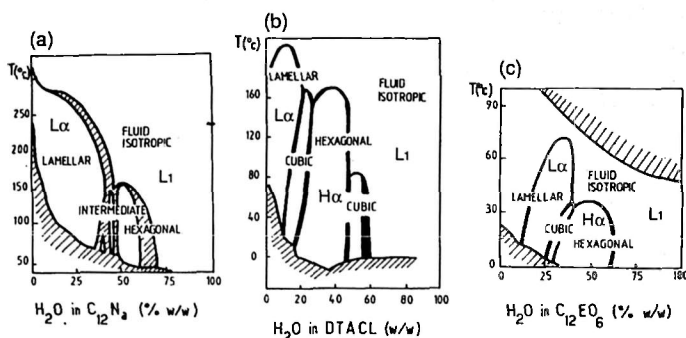


Figure 1 : Diagrammes de phase de tensioactifs anioniques, cationiques, non ioniques⁽⁴⁾.

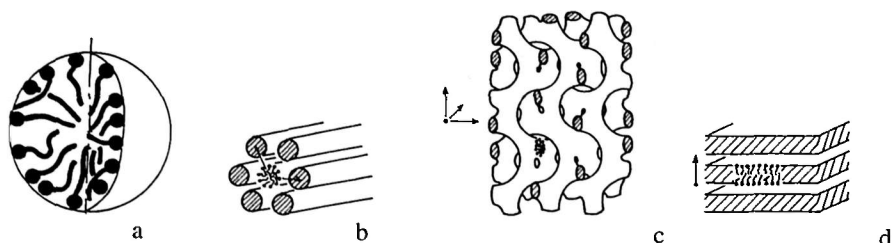


Figure 2 : Structures a) micellaire, b) hexagonale, c) cubique et d) lamellaire⁽⁴⁾.

La séquence universelle observée pour une concentration croissante en tensioactif correspond à une diminution de la courbure du film ; l'agrégat présent dans les phases évoluant d'une sphère vers un cylindre puis vers un plan.

2.2 Polymorphisme des solutions diluées

Plus récemment, un riche polymorphisme a été également mis en évidence dans les solutions diluées de tensioactif où la séquence des phases classiquement observée est constituée outre la phase isotrope de micelles de trois phases de membranes fluides dont une phase de vésicules, une phase lamellaire L_α et une phase éponge (fig.3)⁽⁵⁻⁷⁾. Ces phases diffèrent par l'organisation des bicouches à grande échelle (fig.4). Dans la phase de vésicules (phase L_4), les bicouches se referment sur elles-mêmes en encapsulant une partie du solvant. Dans la phase lamellaire (L_α) les bicouches infinies planes s'empilent périodiquement et déterminent un ordre smectique à grande échelle. Enfin dans la phase éponge (phase L_3), une bicouche infinie se connecte aléatoirement dans l'espace ; ce faisant, elle subdivise le solvant en deux sous-volumes identiques, enchevêtrés mais déconnectés formant ainsi une structure bicontinue isotrope.

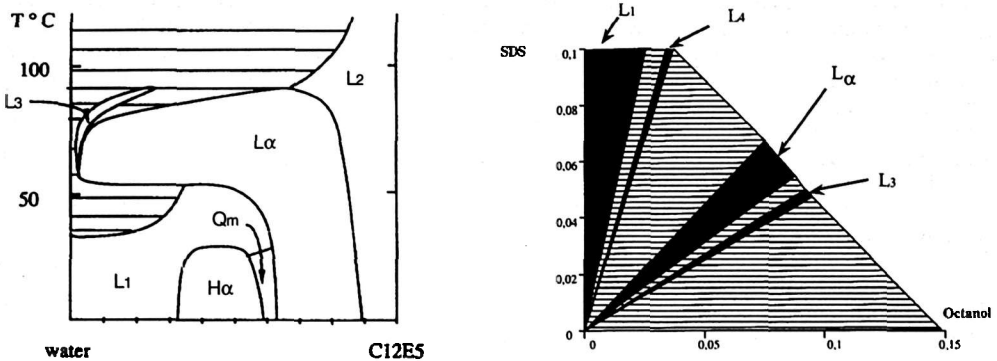


Figure 3 : Diagrammes de phase de mélanges eau- $C_{12}E_5$ ⁽⁶⁾, et eau, NaCl 20 g/l SDS-octanol ⁽⁷⁾.

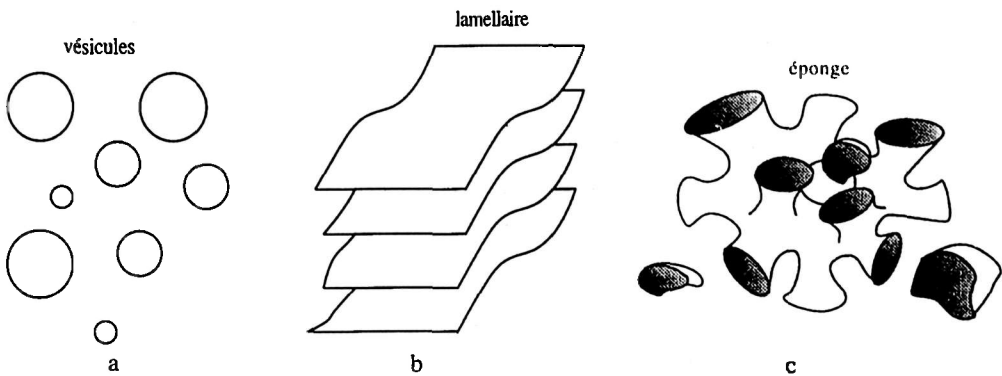


Figure 4 : Organisation des bicouches dans les phases a) L_4 , b) L_α et c) L_3 .

La séquence de phases : L_1 (micelles sphériques puis cylindriques) - L_4 (vésicules) - L_α (lamellaire) - L_3 (éponge) est observée en augmentant la température de certains mélanges binaires tensioactif non ionique/eau (fig. 3). Le même comportement est aussi observé dans les mélanges quasi-ternaires amphiphile ionique -eau salée -alcool et dans les mélanges quaternaires eau-huile-tensioactif-alcool ⁽⁸⁾. Dans ces systèmes la composition du film interfacial, c'est à dire le rapport R des concentrations d'alcool et de tensioactif est le paramètre de contrôle des transitions.

3. LE FILM INTERFACIAL

Dans toutes les structures que nous venons de décrire l'entité structurale est le film interfacial et non pas la molécule de tensioactif ; les structures se distinguent les unes des autres par la courbure interfaciale et

la connexion des films. Ceci nous conduit à introduire les notions de courbure spontanée C_0 et d'énergie élastique du film interfacial.

3.1 Courbure spontanée et structure

En l'absence de contraintes extérieures, la courbure de l'interface et plus spécifiquement la géométrie des agrégats dilués dépend de la géométrie du tensioactif que l'on caractérise quantitativement par le paramètre d'empilement $p = v/a_0 l_c$ ⁽⁹⁾ où a_0 est la surface de la tête polaire du tensioactif et v et l_c le volume et la longueur maximale de la chaîne aliphatique. Ainsi, le rayon de courbure spontanée est défini par la structure chimique du tensioactif via les paramètres moléculaires v et l_c mais aussi par les interactions locales entre molécules voisines qui fixent la valeur optimale de a_0 . Cette valeur résulte en effet de la compétition entre l'attraction hydrophobe entre les chaînes et les interactions répulsives d'origine stérique ou électrostatique entre les têtes polaires. Pour les faibles valeurs du paramètre p (tête polaire volumineuse et volume hydrophobe faible) les agrégats formés sont sphériques ; en augmentant la valeur de p on obtient successivement des micelles cylindriques, des vésicules et des bicouches planes (phase lamellaire).

De nombreux facteurs physiques et physico-chimiques peuvent modifier les interactions entre les têtes polaires et les chaînes aliphatiques et par conséquent induire des variations des paramètres a_0 et l_c et de la courbure spontanée. Il en est ainsi de l'addition d'un cotensioactif, de la variation de la force ionique lorsque le tensioactif est chargé ou encore de celle de la température. L'ajout de sel à un tensioactif ionique, en écrantant les interactions électrostatiques entre les têtes polaires réduit la valeur de a_0 et provoque la transformation continue des micelles sphériques en micelles cylindriques. Les rôles des cotensioactifs et de la température sont plus complexes car ils influencent à la fois a_0 et l_c . L'addition d'un alcool à un tensioactif diminue sa courbure spontanée et permet en jouant sur les proportions du mélange tensioactif-alcool de décrire une grande variété de phases. Enfin, d'une manière générale, une augmentation de la température tend à allonger des micelles non ioniques et à l'effet inverse dans le cas des micelles chargées. Les diagrammes de phase de la figure 3 illustrent l'effet de la température et du rapport $R(\text{alcool}/\text{SDS})$ dans les systèmes non ioniques et ioniques. Dans les deux systèmes, la diminution de C_0 génère la séquence de forme attendue quand p diminue. Toutefois ces considérations géométriques ne sont pas suffisantes pour décrire le comportement de phase observé. Pour expliquer l'existence de plusieurs phases de bicouches il est nécessaire de prendre en compte l'élasticité de courbure des agrégats.

3.2 Élasticité de courbure des films fluides

La rigidité de courbure d'un objet unidimensionnel est définie par l'expression :

$$dE_{el} = \frac{1}{2} K C^2 dl \quad (1)$$

qui exprime l'énergie nécessaire pour imposer une courbure C à un élément de longueur dl . Le module de rigidité de courbure K a la dimension d'une énergie, multipliée par une longueur. A température finie, une longueur caractéristique s'introduit naturellement, la longueur de persistance l_p .

$$l_p = \frac{K}{k_B T} \quad (2)$$

Elle sépare les échelles courtes sur lesquelles l'objet est rectiligne des échelles longues sur lesquelles il peut être décrit par une marche au hasard.

Dans le cas d'un agrégat bidimensionnel l'expression générale de l'élasticité de courbure s'écrit (Helfrich 1973) :

$$dE_{el} = \left[\frac{1}{2} K (C_1 + C_2 - C_0)^2 + \bar{K} C_1 C_2 \right] dA \quad (3)$$

où dE_{el} est l'énergie qu'il faut fournir pour imposer à un élément d'aire dA du film une déformation caractérisée par les courbures principales C_1 et C_2 . Cette relation fait intervenir trois paramètres : la courbure spontanée C_0 , et les modules élastiques de courbure K et $\bar{K}$ respectivement associés à la courbure moyenne ($H = C_1 + C_2$) et gaussienne ($G = C_1 C_2$). Dans le cas d'une membrane symétrique formée de deux monocouches identiques et opposées, $C_0 = 0$. K et $\bar{K}$, qui ont tous deux la dimension d'une énergie jouent

des rôles différents. K est l'énergie qu'il faut fournir pour déformer la surface autour de sa position d'équilibre et $\bar{K}$ celle mise en jeu lors d'un changement de topologie, comme par exemple la déformation en selle de cheval, d'une surface initialement plane (fig. 5).

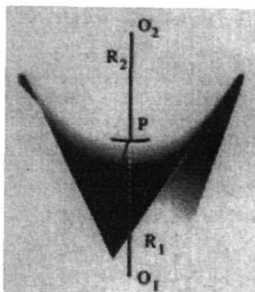


Figure 5 : Déformation en selle de cheval ; $C_1 = -C_2$.

La contribution de la courbure gaussienne n'affecte pas les déformations d'ondulation, car d'après le théorème de Gauss-Bonnet l'intégrale de la courbure gaussienne sur une surface sans bords est un invariant topologique :

$$\int_A C_1 C_2 dA = 4\pi(N_e - N_p) \quad (4)$$

où N_e est le nombre d'éléments de surface déconnectés (fermés sur eux-mêmes) et N_p est le nombre de poignées. Plus généralement l'intégrale de $C_1 C_2$ est une mesure de la complexité topologique de la surface sans bord et le signe de $\bar{K}$ détermine la préférence entre la formation de poignées c'est à dire de passages connectant les surfaces et la structure en surfaces fermées déconnectées. Les valeurs très négatives de $\bar{K}$ favorisent des structures non connectées ($N_e \gg N_p$) à courbure gaussienne positive comme les vésicules alors que les valeurs positives de $\bar{K}$ favorisent les structures multiconnectées (avec de nombreux passages) à courbure gaussienne négative, comme la phase éponge.

Outre cette notion d'élasticité il faut introduire l'effet des fluctuations thermiques qui résulte de la compétition entre l'élasticité et l'énergie thermique caractérisée quantitativement par une énergie de l'ordre $k_B T$. Les constantes élastiques ayant les dimensions d'une énergie, les valeurs des rapports $K/k_B T$ et $\bar{K}/k_B T$ permettent d'estimer l'amplitude des effets des fluctuations et de définir deux régimes limites :

- un régime "rigide" où K et $\bar{K}$ sont très grands devant $k_B T$ et pour lequel les fluctuations sont négligeables. Dans ce cas les structures obtenues sont dominées par la compétition entre les contraintes géométriques et l'élasticité.

- un régime "flexible" où K et $\bar{K}$ sont de l'ordre de $k_B T$. Dans ce cas la membrane va se déformer autour de sa position d'équilibre et les fluctuations thermiques ne peuvent plus être négligées.

Un des effets des fluctuations thermiques est de modifier la rigidité effective de la membrane. A grands vecteurs d'onde la membrane est quasiment plate et son module de rigidité est proche de celui d'une membrane idéale non ondulée K_0 . Au contraire, à petits vecteurs d'onde, le module de courbure $K(q)$ est diminué du fait des ondulations existant à plus petite échelle : il est plus facile de plier une membrane ondulée qu'une membrane plate. La renormalisation de K et $\bar{K}$ par les fluctuations thermiques a été calculée par plusieurs auteurs à l'aide d'une théorie de perturbation ⁽¹⁰⁾.

$$K(q) = K_0 - \beta \frac{k_B T}{4\pi} \ln \frac{q_{\max}}{q} \quad (5)$$

$$\bar{K}(q) = \bar{K}_0 + \beta \frac{k_B T}{4\pi} \ln \frac{q_{\max}}{q} \quad (6)$$

où β et $\bar{\beta}$ sont des constantes de l'ordre de l'unité. Une des conséquences de la renormalisation est qu'au delà d'une certaine longueur appelée longueur de persistance ξ_K la membrane perd son ordre orientationnel. Cette longueur peut être estimée à partir de l'équation (5) comme la longueur pour laquelle K tend vers zéro. Initialement introduite par de Gennes et Taupin ⁽¹¹⁾ ξ_K est une fonction exponentielle de $K_0/k_B T$:

$$\xi_K = a \exp \frac{4\pi K_0}{k_B T} \quad (7)$$

où a est une longueur moléculaire. A une échelle de longueur $\xi < \xi_K$ la membrane peut être considérée comme plate, au contraire pour $\xi > \xi_K$ la membrane est dans un état froissé. De même, il est possible de définir une longueur de persistance $\xi_{\bar{K}}$ qui annule $\bar{K}(q)$.

Pour étudier les instabilités topologiques des membranes et établir un diagramme de phases théorique il est utile d'écrire l'équation (3) sous une forme symétrique ⁽¹²⁾ :

$$E_{cl} = \frac{1}{2} (K_+ C_+^2 + K_- C_-^2) \quad (8)$$

où $C_+ = C_1 + C_2$, $C_- = C_1 - C_2$, $K_+ = K + \frac{1}{2} \bar{K}$ et $K_- = \frac{1}{2} \bar{K}$

Lorsque K_+ , $K_- > 0$ l'état de la membrane plane est stable. Pour $K_+ < 0$, cet état est destabilisé vers une phase de vésicules où $C_1 = C_2$ (vésicules stabilisées énergétiquement) et pour $K_- < 0$ vers un état de membranes connectées où $C_1 = -C_2$. Le signe des constantes élastiques K_+ et K_- gouverne donc ces instabilités d'origine élastique. Lorsque l'entropie de configuration des membranes peut être négligée (concentration de membranes élevée), ces lignes d'instabilité topologique correspondent aux lignes de transition thermodynamique entre ces phases. Comme nous l'avons vu les fluctuations thermiques renormalisent les constantes élastiques (eq. 5 et 6). Aux deux rigidités renormalisées on peut associer deux longueurs de persistance ξ_+ et ξ_- définies par $K_+(\xi_+) = 0$ et $K_-(\xi_-) = 0$.

$$\xi_{\pm} = a \exp \frac{4\pi K_{\pm}}{\alpha_{\pm} k_B T} \quad (9)$$

Ces longueurs sont elles-mêmes reliées à ξ_K et $\xi_{\bar{K}}$ par les relations

$$\xi_K = \xi_+^{4/9} \xi_-^{5/9}, \quad \xi_{\bar{K}} = \xi_- \quad (10)$$

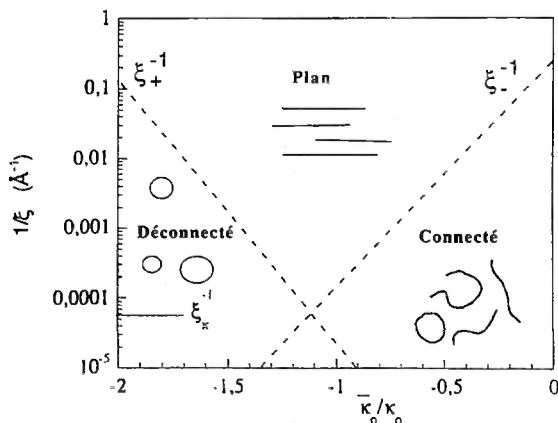


Figure 6 : Diagramme de phase théorique ⁽¹²⁾. La variation en ordonnée est équivalente à la fraction volumique ϕ de membranes.

En conséquence, une phase lamellaire devient instable par dilution lorsque sa période smectique d est plus grande que l'une des deux longueurs de persistance $\xi_{\pm}$. A ce point une instabilité se fait au profit d'une phase de vésicules (stabilisées entropiquement) si $\xi_+ < \xi_-$ ou vers une phase éponge dans le cas contraire. La dilution d'une phase lamellaire peut donc conduire selon la valeur des constantes élastiques $\bar{K}$ et K à une transition vers une phase éponge ou de vésicules. D'autre part à concentration de membranes fixée, il est possible de traverser les trois phases en variant $\bar{K}_0/K_0$ (fig 6). Ces deux types de scénario sont observés expérimentalement (fig. 3).

En conclusion l'utilisation de l'énergie élastique d'Helfrich et le calcul de la contribution des fluctuations de courbure permet une description unifiée des phases de membranes à l'équilibre et en particulier de la succession des phases. Toutefois ce modèle ne lie pas les modules K et $\bar{K}$ à la structure chimique du tensioactif. Ceux-ci peuvent cependant être calculés à partir des paramètres des monocouches qui la constituent (K_{mono} , $\bar{K}_{\text{mono}}$, C_0) si on suppose qu'il n'y a pas de couplage entre les 2 monocouches.

$$K=2K_{\text{mono}} \quad ; \quad \bar{K}=2\bar{K}_{\text{mono}} - 2\delta C_0 K_{\text{mono}} \quad (11)$$

où δ est l'épaisseur de la monocouche⁽⁵⁾. Cette dépendance de $\bar{K}$ avec la courbure spontanée explique la succession de phases $L_4 - L_\alpha - L_3$ obtenue par exemple dans les mélanges eau salée/alcool/SDS en augmentant la quantité d'alcool : l'alcool en diminuant C_0 augmente $\bar{K}$. Par ailleurs des modèles microscopiques montrent que K est reliée à l'aire par tête polaire du tensioactif a et à l'épaisseur de la bicouche δ par la relation $K \propto \delta^n / a^p$ où n et p sont des coefficients numériques ($n \approx 2-3$, $p \approx 5$)⁽¹³⁾.

4. PHASES DE MICELLES GÉANTES

Les micelles géantes résultent de l'autoassociation spontanée de molécules de tensioactifs sous forme d'agrégats localement cylindriques et flexibles. Leurs propriétés physiques sont liées d'une part à la flexibilité de ces structures unidimensionnelles et d'autre part au caractère réversible des structures⁽¹⁴⁻¹⁷⁾. Ces micelles présentent des analogies évidentes avec les polymères mais ce sont des "polymères vivants" qui ont la possibilité de se couper et de se recombinaison. A la différence des polymères dont la taille est fixée par les conditions de la synthèse, celle des micelles géantes n'est pas fixée a priori mais s'adapte aux conditions thermodynamiques. La distribution des longueurs micellaires est une distribution d'équilibre contrôlée par la compétition entre l'entropie d'une part qui tend à multiplier le nombre d'agrégats et l'excès d'énergie ΔE_{bouts} nécessaire pour créer les extrémités hémisphériques des micelles qui favorise la croissance des agrégats. Un calcul de thermodynamique statistique montre que la taille moyenne $\langle L \rangle$ des micelles augmente avec la concentration en tensioactif ϕ et avec l'énergie ΔE_{bouts} :

$$\langle L \rangle \sim \sqrt{\phi \frac{2\Delta E_{\text{bouts}}}{k_B T}} \quad (12)$$

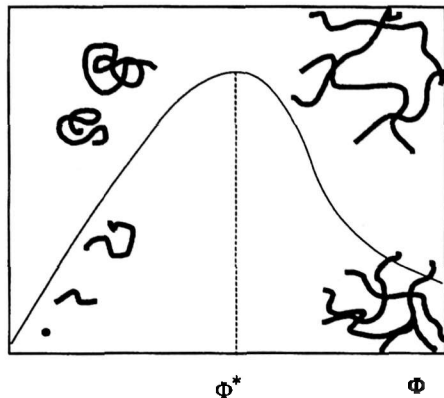


Figure 7 : Evolution d'une longueur caractéristique de micelles géantes avec la concentration en tensioactif⁽¹⁸⁾.

La figure 7 représente schématiquement l'évolution d'une longueur caractéristique d'une solution de micelles géantes avec la concentration ϕ . Cette évolution peut être mesurée expérimentalement par diffusion d'un rayonnement⁽³⁾. En solution diluée, la longueur caractéristique du système est le rayon de la micelle sphérique, puis au fur et à mesure que ϕ croît, les micelles s'allongent sous forme de bâtonnets. Lorsque ceux-ci ont atteint la longueur de persistance l_p (eq 2) ils se replient sur eux-mêmes sous l'effet des fluctuations thermiques pour former des pelotes statistiques possédant les propriétés des polymères. Au-delà d'une concentration de recouvrement ϕ^* (quelques %), les micelles s'enchevêtrent, la viscosité de la solution augmente fortement et le système passe dans le régime des solutions semi diluées. On définit alors une nouvelle longueur caractéristique, la longueur ξ entre enchevêtrement. Celle-ci diminue avec ϕ alors

que la longueur moyenne de la micelle continue à croître jusqu'à atteindre plusieurs μm dans les cas où l'énergie ΔE_{bouts} est élevée ($\sim 20 \text{ k}_B T$).

Du fait de leur flexibilité, les micelles géantes et les polymères présentent en solution une remarquable analogie de structure, mais ces deux types de colloïdes présentent aussi des différences liées à la nature autoassociée des micelles. Celles-ci peuvent comme nous l'avons dit, se couper et se recombinaison mais aussi dans certains cas former des branchements. Ces degrés de liberté supplémentaires par rapport aux polymères ont peu d'effet sur les propriétés statiques mais par contre modifient considérablement les propriétés dynamiques et la rhéologie en particulier ⁽¹⁸⁾.

5. PHASES LAMELLAIRES DILUÉES

La phase lamellaire usuellement rencontrée à des concentrations élevées existe parfois sur une gamme étendue de concentration en tensioactif et notamment à dilution élevée ⁽⁵⁻⁸⁾. La période de l'empilement smectique peut dès lors être continuellement variée depuis 5 nm valeur typique en régime concentré jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres. La stabilité de ces phases lamellaires extrêmement diluées pose le problème de la nature de l'interaction répulsive et à longue portée entre les bicouches d'amphiphiles. Dans le cas de tensioactif ionique dissous dans l'eau, il s'agit de l'interaction électrostatique non amoindrie, elle est responsable d'une pression s'exerçant sur les plans chargés et qui décroît comme l'inverse du carré de la distance qui les sépare. Dans les systèmes où le solvant aqueux est fortement salé et dans ceux contenant des tensioactifs non ioniques un mécanisme non spécifique est opérant il s'agit de l'interaction d'ondulation. Du fait de la présence des membranes adjacentes une bicouche donnée ne peut explorer toutes les configurations qui lui seraient accessibles si elle était isolée. Cette réduction d'entropie est d'autant plus importante que la distance d entre les couches est petite et que la membrane est flexible. De la même manière qu'un gaz parfait confiné dans un volume V fini exerce une pression effective sur les parois qui le délimitent, une membrane confinée exerce une pression effective sur les murs qui la confinent. Cette pression décroît comme l'inverse du cube de la distance d . Dans ce mécanisme élaboré par Helfrich en 1978, les interactions entre membranes, d'origine purement entropique et de très longue portée sont contrôlées par leur flexibilité, elles sont d'autant plus fortes que la constante élastique de courbure moyenne K est faible. Différentes techniques expérimentales parmi lesquelles la diffusion de rayonnement ont permis de mesurer cette interaction d'ondulation et d'en montrer l'importance sur la stabilité des phases lamellaires diluées ⁽¹⁹⁾.

6. PHASE ÉPONGE

La phase éponge (phase L_3) est une phase isotrope de membranes caractérisée par une topologie complexe : la membrane est partout courbée en forme de selle de cheval afin d'être multiconnectée à travers l'échantillon. Isotrope au repos, elle devient biréfringente sous l'effet d'un cisaillement et diffuse d'autant plus la lumière qu'elle contient plus de solvant ⁽¹⁶⁾. Son domaine d'existence qui s'étend entre quelques dixièmes et une vingtaine de pour-cent de tensioactif est très étroit et est limité par des droites définies par un rapport R (alcool/tensioactif) constant dans le cas des systèmes quaternaires. Ces caractéristiques indiquent que la stabilité de la phase éponge est très sensible à la composition de la membrane (rapport R) mais qu'il est possible de faire varier la distance entre les membranes de quelques dizaines à quelques milliers d'angströms ⁽²⁰⁾. La phase éponge peut être obtenue à partir de la phase lamellaire de deux manières différentes : soit par dilution, soit par changement de la température ou par augmentation de la concentration en alcool (fig3). Dans le premier mécanisme, le module de courbure K est impliqué et la phase L_3 diluée est stabilisée par des effets entropiques, tandis que dans le second le module $\bar{K}$ intervient dans la mesure où L_α et L_3 correspondent à des topologies différentes des bicouches. L'ajout d'alcool à la phase lamellaire ou l'élévation de la température dans les systèmes non ioniques, en diminuant C_0 et en augmentant $\bar{K}$ favorise la formation de la phase éponge L_3 .

Une des conséquences de la forme de l'hamiltonien d'Helfrich est la notion de lois d'échelle introduite par Porte en 1989 ⁽⁵⁾. En absence de renormalisation l'énergie élastique est invariante par une dilatation. Une homothétie de rapport λ change C_1 et C_2 en C_1/λ et C_2/λ et dA en $\lambda^2 dA$ si bien que dE_{el} reste invariante. Ces configurations duales ayant la même énergie élastique ont le même poids statistique. Ainsi toute la physique statistique des phases éponge présente également la propriété d'invariance d'échelle. Cela permet de déduire que certaines propriétés obéissent aux lois d'échelle :

énergie libre
taille

$F \sim \phi^3$
 $\xi \sim \phi^{-1}$

pression osmotique $\pi \sim \phi^3$
 intensité diffusée à $q=0$ $I(0) \sim \phi^{-1}$
 où ϕ est la fraction volumique de membrane.

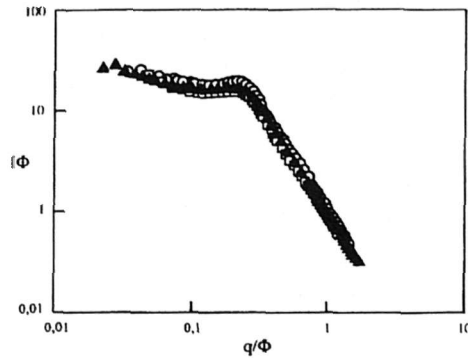


Figure 8 : Spectres de diffusion des neutrons d'échantillons L3 en unités réduites : $I(q)\phi$ en fonction de q/ϕ (5).

La dilution agit comme un simple gonflement. Cette prédiction est vérifiée expérimentalement. Le profil de diffusion de neutrons reste invariant si on le représente en coordonnées réduites appropriées (5). La superposition des spectres permet de vérifier les lois $\xi \sim \phi^{-1}$ et $I(0) \sim \phi^{-1}$ (fig 8). Ce comportement en loi d'échelle n'est vrai que lorsque les fluctuations de la membrane sur des échelles inférieures à ξ sont négligeables. L'existence de ces fluctuations thermiques a pour conséquence de renormaliser les rigidités effectives et de modifier les relations entre ξ et ϕ . L'énergie élastique s'exprime alors sous la forme

$$F = k_B T (A + B \ln \phi) \phi^3 \quad (13)$$

où A et B sont des coefficients qui dépendent de K et $\bar{K}$. Ces déviations logarithmiques ont été mises en évidence expérimentalement, mais elles sont quantitativement faibles (5).

Le comportement des phases éponges à très grandes dilutions dépend du système. En effet lorsque l'on suit une ligne de dilution la phase éponge de certains systèmes se sépare avec une dispersion diluée de micelles alors que pour d'autres il est possible d'aller continûment d'une phase L3 concentrée vers une phase de vésicules ou de micelles diluées sans observer de séparation de phase. Toutefois pour ces derniers systèmes, l'intensité diffusée à angle nul $I(0)$ passe par un fort maximum le long d'une ligne appelée MTL (ligne de maxima de turbidité) suggérant un comportement critique, le long de cette ligne. Deux scénarios ont été envisagés pour expliquer ces résultats expérimentaux. Le premier est basé sur des considérations de symétrie de la structure éponge (6). A concentration modérée la membrane divise l'espace en deux volumes statistiquement équivalents : ceci reflète la symétrie locale intrinsèque de la membrane. A forte dilution la symétrie globale peut être brisée spontanément. Au-delà de cette concentration critique la membrane se déconnecte progressivement et évolue continûment vers une phase de petits agrégats (vésicules ou micelles) loin de la transition. Cette brisure de symétrie permet le passage de la phase éponge symétrique S vers une phase asymétrique A via une transition de premier ou de second ordre. Le second scénario développé par Huse et Liebler (21) considère que le comportement critique est lié à la déchirure de la membrane. La transition entre la phase éponge symétrique et la phase éponge portant des bords libres (SFE) est déterminée par la prolifération de trous activés thermiquement dans la membrane. Le point critique correspond à l'état pour lequel la longueur moyenne des bords des trous diverge.

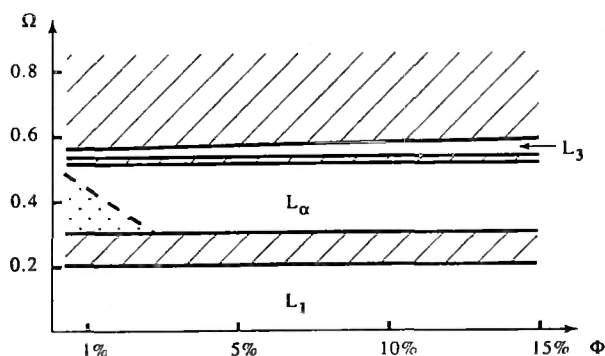
Le comportement des phases éponge à haute dilution reste un sujet controversé. Bien que la brisure de symétrie ait été caractérisée dans certains systèmes (6) la formation de défauts de type trous existe et peut devenir dominante dans d'autres cas (22).

7. PHASES DE VÉSICULES

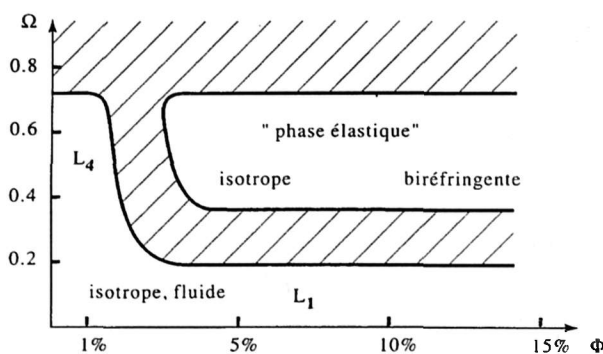
Pendant longtemps on a pensé que seuls les lipides possédant deux chaînes alkyles forment des vésicules uni ou multilamellaires et que les tensioactifs monocaténaires génèrent des petites micelles compactes. Aujourd'hui on connaît au moins quatre classes de systèmes formant des phases de vésicules thermodynamiquement stables.

- les systèmes ternaires de deux tensioactifs de charges opposées dans l'eau (appelées vésicules catanioniques) (23).
- les systèmes quaternaires de tensioactifs non ioniques ou zwitterioniques - alcool - eau dopés avec un tensioactif chargé (24,25).
- les systèmes pseudoternaires tensioactif ionique-alcool-eau salée (7)
- les systèmes binaires de certains tensioactifs dans l'eau comme le ganglioside GM3(26), le $C_{12}E_4$ (27).

Les figures 3 et 9 montrent les diagrammes de phase de quelques systèmes présentant une phase de vésicules L_4 . Dans le système eau salée-SDS-alcool, le domaine d'existence de L_4 est très étroit mais il s'étend entre pratiquement 0 et 10% de SDS. Dans le système neutre eau-triton-octanol l'augmentation de la teneur en alcool génère la séquence de phases $L_1 \rightarrow L_\alpha \rightarrow L_3$. Lorsqu'on ajoute en faible quantité un tensioactif chargé à ce mélange l'allure du diagramme subit de profondes modifications. La phase L_3 a disparu et le diagramme ne présente plus que deux phases : une très fluide à faible ϕ et une très



a)



b)

Figure 9 : Diagrammes de phase a- du système neutre eau-triton octanol. b- du système chargé -eau-triton-octanol-chlorure de cétylepyridinium (25).

viscoélastique à $\phi > 4\%$ qui devient progressivement biréfringente au fur et à mesure que la concentration en tensioactif augmente. La phase fluide notée L_4 à faible ϕ et à rapport Ω octanol/triton élevé est une phase diluée de vésicules de petite taille ($R \sim 100 \text{ \AA}$) qui évolue vers une phase de micelles quand Ω diminue. La phase viscoélastique est une phase d'ions smectiques en empilement compact dont la courbure diminue quand la teneur en tensioactif augmente.

Les méthodes de diffusion de rayonnement associées à la conductimétrie, qui donne une mesure de la fraction de volume de solvant encapsulé dans la vésicule, ont permis de caractériser les agrégats présents dans L_4 et de suivre leur taille en fonction de la quantité de tensioactif, de la force ionique etc. Les vésicules obtenues par addition de charges électriques présentent un état de courbure extrême avec un rayon de courbure comparable en ordre de grandeur à l'épaisseur de la bicouche ($R < 100 \text{ \AA}$). Ces microvésicules occupent un domaine de stabilité très restreint dans le diagramme de phase. Leur taille diminue avec le taux de charge et augmente avec la quantité d'alcool (25). Dans le système SDS-alcool-eau salée le rayon moyen des vésicules est plus grand ($\sim 500 \text{ \AA}$) et la distribution de taille plus large que dans le cas précédent (7). A

faible concentration en tensioactif ϕ les vésicules sont unilamellaires, lorsque $\phi \geq 3\%$, la fraction de volume encapsulé approche la limite d'empilement compact et le système commence à former des vésicules multicouches. Ces oignons qui sont visibles sur les clichés de microscopie électronique ne sont constitués que d'un petit nombre de bicouches ($n \sim 4-10$). Lorsque ces objets apparaissent la phase devient extrêmement visqueuse. La formation de vésicules est associée à des valeurs négatives de K_+ . Celles-ci sont le plus souvent obtenues en utilisant des membranes composites (mélanges de tensioactifs, ajout d'alcool, etc). Le rôle de l'alcool s'explique par la dépendance de K avec C_0 . Par ailleurs, Safran et al. (28) puis Ligoure et Porte (29) ont montré théoriquement qu'une interaction spécifique entre les tensio-actifs de la bicouche mixte et les effets électrostatiques liés à l'insertion de charges dans une bicouche neutre peuvent déclencher une instabilité de courbure de la membrane plane vers une phase de vésicules.

RÉFÉRENCES

- (1) *Micelles, membranes, microemulsions and monolayers*. Ed. W.M. Gelbart, A. Ben-Shaul, D. Roux, Springer-Verlag (1994).
- (2) P. Ekwall, *Adv. Liq. Cryst.* **1** (1975) 1.
- (3) F. Nallet dans "*de l'intensité à la structure en physicochimie des milieux dispersés*", ce volume.
- (4) J. Charvolin, J.F. Sadoc dans (1) p.219.
- (5) G. Porte, *Physica A* **176** (1991) 168; *J. Phys. Condens. Matter* **4** (1992) 8649; "*La juste argile*". ed M. Daoud, C. Williams. Les éditions de Physique (1995) p. 153.
- (6) D. Roux, C. Coulon, M. Cates. *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 4174.
- (7) P. Hervé, D. Roux, A.M. Bellocq, N. Nallet; T. Gulik *J. Phys. II*, **3** (1993) 1255.
- (8) A.M. Bellocq, D. Roux dans "*Microemulsions : structure and dynamics*" ed par S. Friberg et P. Bothorel, CRC Press, Boca Raton, 1986.
- (9) J. Israelachvili, D. Mitchell, B. Ninham, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I* **72** (1976) 1525.
- (10) D. Sornette et N. Ostrowsky dans (1) p. 251.
- (11) P.G. de Gennes et C. Taupin. *J. Phys. Chem.* **86** (1992) 2294.
- (12) D. Morse. *Phys. Rev. E* **50** (1994) R 2423.
- (13) I. Szleifer, D. Kramer, A. Ben-Shaul, D. Roux, W. Gelbart., *Phys. Rev. Lett.*, **60** (1988) 2253.
- (14) G. Porte, J. Appell, Y. Poggi. *J. Phys. Chem.* **84** (1980) 3105.
- (15) M.E. Cates, S.J. Candau. *J. Phys. Condens. Matter*, **2** (1990) 6869.
- (16) Rehage, H. Hoffman, *Mol. Phys.* **14**(1991) 939.
- (17) L.J. Magid, *J. Phys. Chem. B* **102** (1988) 4064.
- (18) D. Roux, S. Candau dans "*Images de la Recherche : les systèmes moléculaires organisés*". Ed. CNRS-Editions (1994) p 29.
- (19) D. Roux, C.R. Safinya, F. Nallet dans (1) p. 303
- (20) E. Freyssingeas, D. Roux, F. Nallet, *J. Phys. II France*, **7**(1997) 913.
- (21) D. Huse et S. Liebler. *Phys. Rev. Lett.*, **66** (1991) 437.
- (22) M. Filali, G. Porte, J. Appell et P. Pfeuty. *J. Phys. II. France* **4** (1994) 349.
- (23) E. Kaler, B.E. Rodriguez, A.K. Murthy, J. Zasadginski *Science*, **245** (1989) 1371.
- (24) H. Hoffmann, C. Thuning, U. Munkert, W.H. Meyer. *J. Colloid Interf. Sci.* **163** (1994) 217.
- (25) J. Oberdisse, C. Couve, J. Appell, J.F. Berret, C. Ligoure G. Porte. *Langmuir*, **12** (1996) 1212.
- (26) L. Cantu, M. Corti, M. Musolini, P. Salina. *Europhys Lett.* **13** (1990) 561.
- (27) U. Olsson, K. Nakamura, H. Kunieda, R. Strey. *Langmuir* **12** (1996) 3045.
- (28) S. Safran, P. Pincus, D. Andelman, F.C. Mac Intosh. *Phys. Rev. A*, **43** (1991) 1071.
- (29) G. Porte et C. Ligoure. *J. Chem. Phys.* **102** (1995) 4290.

DNPA : introduction et variations sur le contraste

J.P. Cotton

LLB, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

1. INTRODUCTION

2. SECTION EFFICACE DE DIFFUSION

2.1. L'absorption ou capture

2.2. Diffusion par un ensemble d'atomes

2.3. Cas de la DNPA : notion de contraste

2.4. Comparaison avec la diffusion de lumière et de R.X

3. SYSTÈMES BINAIRES OU SOLUTIONS DE PARTICULES HOMOGÈNES

3.1. Particules homogènes sans interaction

3.2. Solide ou fondu de particules : théorème 50/50

3.3. Exemple : conformation anisotrope d'un polymère nématique

3.4. Particules homogènes en interaction : contraste moyen nul

3.5. Exemple : interactions entre polymères en solution

4. SYSTÈMES COMPLEXES, SYSTÈMES MIXTES ET SOLUTIONS DE PARTICULES HÉTÉROGÈNES

4.1. La méthode de variation de contraste

4.2. La méthode de triangulation

4.3. La méthode de triple substitution isotopique

4.4. Comparaison avec la diffusion de R.X

4.5. Les R.X et la variation de contraste

5. DIFFICULTÉS DE LA SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

6. CONCLUSION

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

La technique de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est utilisée pour déterminer la forme et l'organisation de particules dispersées dans un milieu homogène (Fig.1). Les systèmes étudiés sont divers : par exemple, des polymères ou des colloïdes dans un solvant, des pores dans un solide, des amas dans un alliage métallique.

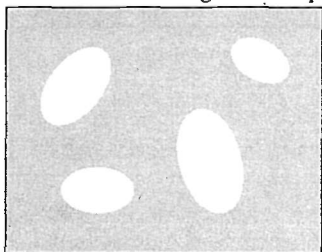


Fig. 1- Exemple naïf d'échantillon.

Pour pouvoir être étudiées avec une chance de succès, les tailles caractéristiques de ces systèmes doivent être comprises entre 0.5 et 50 nm environ. L'expérience consiste à envoyer un faisceau de neutrons de faible divergence angulaire, de longueur d'onde λ , sur l'échantillon à étudier et à mesurer la variation de l'intensité diffusée $I(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ (cf. Fig. 2). Le paramètre physique du processus est en fait le vecteur de diffusion q dont le module est

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) \quad (1)$$

Ce paramètre est le bon car il permet de regrouper sur une même courbe $I(q)$, les données acquises avec différentes valeurs de θ ou de λ . Sa dimension est l'inverse d'une longueur.

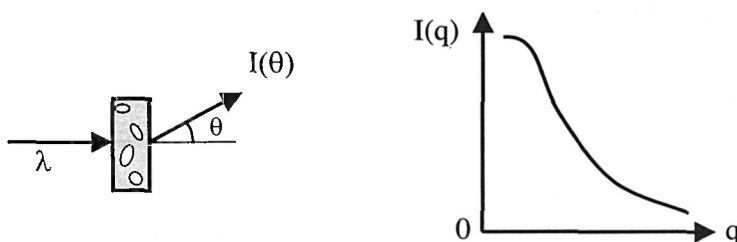


Fig. 2- Schéma de l'expérience de diffusion et courbe type obtenue

Le travail de l'expérimentateur consiste à déduire de la courbe $I(q)$ la forme et, si possible, l'organisation de ces particules. Pour que l'expérience aboutisse, deux conditions essentielles doivent être remplies :

- 1- le domaine de valeurs du vecteur de diffusion q doit être du même ordre de grandeur que celui de l'inverse des distances à mesurer. Comme les valeurs des longueurs d'onde des neutrons sont comprises entre 0.1 et 2 nm, les valeurs de q intéressantes ne peuvent être obtenues que pour des angles θ inférieurs à 5° environ. C'est l'origine du nom *diffusion aux petits angles*.
- 2- l'intensité diffusée ne doit pas être négligeable, c'est à dire que le contraste de la particule dans son milieu doit être suffisant.

Ces problèmes sont discutés dans le chapitre 2 où l'expression générale de l'intensité est donnée et où la notion de contraste sera formulée dans le cas des petits angles. Puis ces notions seront appliquées, chapitre 3, aux méthodes de détermination des structures des systèmes binaires simples, particules-solvant au sens large. Enfin, dans le chapitre 4, les extensions possibles de ces méthodes aux systèmes complexes (systèmes mixtes, solutions de particules hétérogènes) sont discutées.

Ici la description des neutrons, de leurs propriétés et de leur usage sera limitée au strict nécessaire indispensable aux expériences de DNPA. Le lecteur curieux pourra compléter ses connaissances en consultant la bibliographie suivante : le livre de J. Byrne¹ est le plus exhaustif, il commence avec la particule élémentaire pour terminer avec les étoiles à neutrons. L'introduction la plus accessible est donnée par G.L. Squires². L'introduction générale, la plus récente, est celle de B. Hennion³, elle est sur le réseau internet. L'ouvrage le plus riche en exemples est une œuvre collective.⁴ Enfin celui de S.W. Lovesey⁵ est le plus complet pour la matière dure car il décrit l'aspect quantique de l'interaction neutron matière en incluant le magnétisme.

2. SECTION EFFICACE DE DIFFUSION

Le neutron est une particule neutre qui, contrairement aux photons X et lumineux, ignore les cortèges électroniques des atomes pour interagir avec les noyaux. Son spin lui permet également d'interagir avec le moment magnétique des atomes qui en sont porteurs. Cette interaction magnétique sera traitée dans un autre chapitre⁶.

Lors d'une collision avec un atome, le neutron est soit absorbé soit diffusé par le noyau. Traitons d'abord le cas de l'absorption qui ne renseigne pas sur la structure nanométrique de l'échantillon.

2.1. L'absorption ou capture

L'absorption a pour inconvénient de diminuer le nombre de neutrons diffusés et d'émettre, par conservation d'énergie, des rayonnements ionisants nuisibles à l'homme, essentiellement des γ . Ils sont à l'origine des protections en plomb ou en béton situées autour des spectromètres. Elle a pour avantage de permettre d'éliminer les neutrons indésirables pour limiter la section des faisceaux ou le bruit de fond.

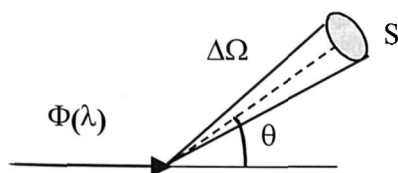
L'absorption est caractérisée par la probabilité $\exp(-\rho\sigma_a(\lambda)e)$ pour qu'un neutron ne soit pas absorbé après une épaisseur traversée e d'échantillon contenant ρ atomes par cm^3 . La capture des neutrons est ainsi caractérisée par une section efficace d'absorption $\sigma_a(\lambda)$, mesurée en barn (10^{-24} cm^2). Le parcours moyen, dans l'absorbant, $\Lambda_a = (\rho\sigma_a)^{-1}$, est un paramètre plus significatif.

Tableau I - Valeurs des sections efficaces d'absorption σ_a et longueurs de parcours moyen Λ_a de quelques corps. Les valeurs notées a sont extraites de la référence 7 celles notées b de la référence 3.

Elément	Naturel ou isotope	$\sigma_a(0.18 \text{ n m})^a$ 10^{-24} cm^2	$\Lambda_a(0.18 \text{ n m})$ cm	$\sigma_a(1.8 \text{ n m})$ 10^{-24} cm^2	$\Lambda_a(1.8 \text{ n m})$ cm
Bore	B	768	0.01 ^b	7680	0.001
	^{10}B	3836			
	^{11}B	0.006	1280		
Cadmium	Cd	2520	0.0086 ^b	25200	0.00086
	^{113}Cd	0.34	64		
	^{114}Cd	20600			
Gadolinium	Gd	49700	0.00068 ^b	497000	0.000068
Aluminium	Al	0.231	72 ^b	2.31	7.2
Quartz	SiO_2	0.171	195	1.71	19.5
Eau	H_2O	0.666	45	6.66	4.5
	D_2O	0.0012	24400	0.00012	2440
Chlore	Cl	33.5		335	
Brome	Br	6.9		69	
Chloroforme	CHCl_3	101	1.32	1010	0.13

La surface $\sigma_a(\lambda)$ ne dépend que du noyau et même que de l'isotope considéré comme le montrent les exemples donnés Tableau I. Pour les neutrons thermiques et froids, elle est proportionnelle à la longueur d'onde λ , c'est pourquoi les tables spécifient toujours la valeur de λ pour laquelle elle est donnée.

2.2. Diffusion par un ensemble d'atomes



La section efficace différentielle de diffusion de l'échantillon est le paramètre obtenu lorsqu'il reçoit un flux $\Phi(\lambda)$, en $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$, de neutrons et qu'il diffuse un nombre de neutrons $I(\theta)$, en s^{-1} , dans un compteur de surface S situé à une distance r (soit dans un angle solide $\Delta\Omega = S/r^2$).

$$I(\theta) = \Phi(\lambda) \frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} \Delta\Omega \quad (2)$$

La section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ a la dimension d'une surface et dépend de petites surfaces que les neutrons attribuent aux atomes et de la répartition moyenne de ces atomes dans l'échantillon. En effet, d'un point de vue théorique, l'amplitude de diffusion $A(\mathbf{q})$ est la transformée de Fourier de la densité^a $\rho(\mathbf{r})$ du système de n atomes, $\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^n \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$, dont chaque site $\mathbf{r}_i$ est pondéré par la longueur de diffusion a_i du noyau qui l'occupe:

$$A(\mathbf{q}) = \int d_3\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \sum_i^n a_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \quad (3)$$

Fait caractéristique de la diffusion de neutrons, a_i est une longueur indépendante de θ mais dépend de l'isotope et de l'état de spin du noyau considéré. Fait très surprenant, les valeurs de a peuvent être positive ou négative^b ce qui est un avantage énorme de la diffusion de neutrons.

Pour un ensemble de n noyaux du même isotope, sans spin, ($a_i = a$), la section efficace de diffusion s'écrit :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \langle A(\mathbf{q})A(-\mathbf{q}) \rangle = \sum_{i,j}^{n,n} \langle \exp(i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \rangle = a^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle = a^2 \int d\mathbf{r} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} p(\mathbf{r}) \quad (4)$$

où les crochets dénotent une moyenne sur les états et les positions des noyaux. La fonction $p(\mathbf{r})$ est la fonction de corrélation de paire. C'est la probabilité conditionnelle d'avoir deux atomes à une distance $\mathbf{r}$.

$$p(\mathbf{r}) = \frac{1}{2\pi^3} \int \langle \rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}') \rangle d_3\mathbf{r}' = \frac{1}{n} \langle \sum_{i,j}^{n,n} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i + \mathbf{r}_j) \rangle \quad (5)$$

Pour un ensemble de n atomes du même élément, il faut tenir compte de la probabilité aléatoire qu'à chaque site $\mathbf{r}_i$ d'être occupé par un isotope dans un état de spin donné. Il faut donc faire une moyenne sur les longueurs de diffusion correspondantes :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{i,j}^{n,n} \langle a_i a_j \rangle_{\text{isotopes}} \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle = \sum_{i=j}^n \langle a_i^2 \rangle + \sum_{i,j \neq i}^{n,n} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle \quad (6)$$

Evidemment, $\langle a_i \rangle \langle a_j \rangle = \langle a_i^2 \rangle = a^2$, la valeur moyenne a est appelée la **longueur de diffusion cohérente** de l'atome. Il est pratique de remettre en évidence la fonction de corrélation de paire en ajoutant et en retranchant na^2 à l'Eq. 6, soit :

$$\sum_{i=j}^n \langle a_i^2 \rangle + \sum_{i,j \neq i}^{n,n} \langle a_i \rangle \langle a_j \rangle \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \rangle - \sum_i^n \langle a_i \rangle \langle a_i \rangle + \sum_i^n \langle a_i \rangle \langle a_i \rangle = \sum_{i=j}^n (\langle a_i^2 \rangle - a^2) + a^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = na_{\text{inc}}^2 + a^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle ; \quad a_{\text{inc}}^2 = \langle a_i^2 \rangle - \langle a_i \rangle^2 \quad (7)$$

Cette opération met en évidence l'écart quadratique moyen des longueurs de diffusion, $a_{\text{inc}}^2 \cdot \sigma_{\text{inc}} = 4\pi a_{\text{inc}}^2$ est appelée la **section efficace de diffusion incohérente** car elle provient de l'absence de corrélation entre la position considérée et l'isotope ou l'état de spin du noyau qui l'occupe. En DNPA, diffusion quasi-statique⁸, cette diffusion incohérente est indépendante de q . Elle est considérée comme un bruit de fond plat qu'il faudra soustraire.⁹

Pour résumer, la valeur des longueurs de diffusion cohérente n'est pas corrélée avec le nombre Z d'électrons du noyau comme c'est le cas avec celle, a_X , des R. X, $a_X = 0.282Z10^{-12}$ cm (cf. Tableau II). Ce fait rend déjà ces deux techniques très complémentaires. En outre, les valeurs de a peuvent varier

^a Notons que $p(\mathbf{r})$ est un nombre par unité de volume alors que sa transformée de Fourier est un nombre sans dimension : $p(\mathbf{q}) = \sum_i \exp(i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i)$.

^b L'existence de valeurs négatives de la longueur de diffusion cohérente provient d'une approximation de l'interaction neutron-noyau par un potentiel de cœur dur. Elle donne toute satisfaction car son rayon a a une valeur de l'ordre de 10^{-13} cm, il n'est pas calculé mais mesuré à une échelle de l'ordre de 10^{-10} m échelle à laquelle il est utilisé. Dans le cas des rayons X, la longueur de diffusion cohérente d'un électron est calculée. Il s'agit du rayon classique de l'électron $e^2/m_e c^2 = 2.82 \cdot 10^{-12}$ cm. Ce calcul exact ne conduit pas à des longueurs négatives.

fortement d'un isotope à l'autre et même être positive ou négative comme le montre l'exemple, fameux, de l'hydrogène et du deutérium. Notons enfin que la valeur de a du ^{58}Ni est une des plus élevées.

Tableau II – Exemples de valeurs de longueurs de diffusion pour les neutrons et pour les rayons X à $q=0$.

Numéro atomique Z	Éléments naturels ou isotopes	Neutrons ⁷		Rayons X ¹⁰
		Longueur de diffusion cohérente 10^{-12}cm	Longueur de diffusion incohérente 10^{-12}cm	Longueur de diffusion cohérente 10^{-12}cm
1	H	- 0.374	2.53	0.282
	D	+0.667	0.404	0.282
6	C	+0.665	0.005	1.69
	^{13}C	+0.619	0.05	1.69
25	Mn	- 0.373	0.179	7.05
28	Ni	1.03	0.64	7.90
	^{58}Ni	1.44	0	
	^{60}Ni	0.28	0	

La longueur de diffusion incohérente est nulle s'il n'y a pas de désordre isotopique ou de spin. C'est le cas du ^{58}Ni ou du ^{60}Ni qui ont un spin nul. Notons la valeur prédominante de celle du proton (80 barns) dont la présence sera source de bruit de fond élevé.

Pour un ensemble d'atomes ne comportant que deux isotopes sans spin, soit x la proportion d'isotopes d'espèce $i=1$ et $1-x$ celle d'espèce $i=2$. Dans ces conditions, on a :

$$\langle a_i \rangle = xa_1 + (1-x)a_2 \quad \langle a_i^2 \rangle = x(a_1)^2 + (1-x)(a_2)^2 \quad (8)$$

et l'Eq. 7 devient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = nx(1-x)(a_1 - a_2)^2 + \langle a \rangle^2 \langle \rho(\mathbf{q})\rho(-\mathbf{q}) \rangle \quad (9)$$

Une forme analogue de l'intensité diffusée sera rencontrée en DNPA lors de l'étude de mélanges de particules marquées et non marquées.

Pour un ensemble d'atomes différents, chaque élément α comportant n_α atomes (a_α , $\sigma_{\text{inc}}^\alpha$), l'Eq. 7 est généralisée par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_\alpha n_\alpha \frac{\sigma_{\text{inc}}^\alpha}{4\pi} + \sum_{\alpha,\beta} \langle a_\alpha \rangle \langle a_\beta \rangle \sum_{i,j}^{n_\alpha, n_\beta} \langle \exp[i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i^\alpha - \mathbf{r}_j^\beta)] \rangle \quad (10)$$

Notons qu'en diffusion incohérente les intensités s'ajoutent alors qu'en diffusion cohérente ce sont les amplitudes de diffusion qui s'ajoutent. Dans ce qui suit, l'absorption et la diffusion incohérente, seront oubliées mais l'expérience devra en tenir compte.⁹

2.3. Cas de la DNPA : notion de contraste

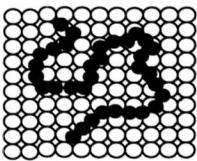


Fig.3- Schéma naïf d'une solution de polymères montrant les deux espèces de diffuseurs élémentaires.

La spécificité de la DNPA provient de l'échelle de distances, au-dessus de 0.5nm, que cette technique explore. A cette échelle, il est pratique de considérer comme diffuseurs non plus les noyaux mais des molécules de tailles plus importantes les **diffuseurs élémentaires (DE)**. La longueur de diffusion cohérente d'un DE est la somme des longueurs de diffusion cohérente des atomes qui le composent. Elle sera également notée a . Comme pour les noyaux, les longueurs de diffusion cohérente des DE peuvent être négatives ou positives. On retrouve ainsi pour l'eau légère et pour l'eau lourde une différence aussi importante que celle rencontrée avec les atomes H et D :

$$a_{\text{D}_2\text{O}} = -0.168 \cdot 10^{-12}\text{cm} \quad a_{\text{D}_2\text{O}} = +1.92 \cdot 10^{-12}\text{cm}.$$

Mais attention, la notion de diffuseurs élémentaires ne peut être utilisée sans précautions que si leur taille ℓ_{DE} est suffisamment petite, dans le domaine de q considéré ($q\ell_{DE} < 1$), pour que leurs facteurs de forme demeurent égaux à l'unité.

Une deuxième conséquence de l'échelle de q considérée provient du peu d'influence des fluctuations de densité dans ce domaine. C'est ce que montrent les exemples de courbes de diffusion de la Fig. 4. La Fig. 4a montre une courbe de diffusion (diffraction) type d'un monocristal avec ses pics de Bragg. Lorsque la valeur de q est inférieure à la position q^* du pic le plus proche de l'origine, l'intensité est pratiquement nulle. Son niveau est donné par la compressibilité isotherme χ_T du cristal. Pour un liquide, Fig. 4b, cette valeur est plus élevée, mais la courbe de diffusion reste, aussi, pratiquement plate jusqu'à une valeur q^* . La valeur de q^* dépend de la taille des motifs élémentaires mais est d'environ 1 à 5 nm⁻¹.

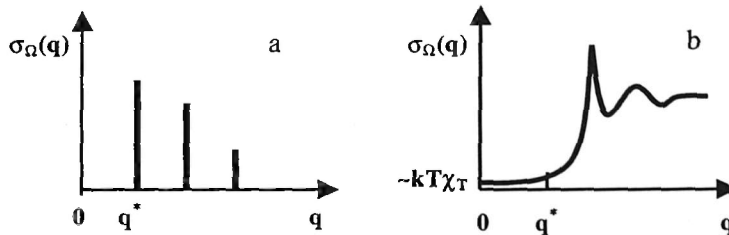


Fig.4 – Représentation schématique de la courbe de diffusion d'un solide (4a) et d'un liquide (4b). Ces figures montrent que dans le domaine $q < q^*$, l'intensité est faible, indépendante de q et peu différente de $\sigma_\Omega(0)$.

Considérons **un ensemble de diffuseurs élémentaires de $\alpha = 1...m$ espèces chimiques différentes**. Les paramètres sont le nombre moyen $\langle n_\alpha \rangle$, le volume molaire partiel v_α et la longueur de diffusion cohérente a_α de chaque espèce de DE. La section efficace de diffusion cohérente, $\sigma_\Omega(q)$ pour simplifier, s'écrit :

$$\sigma_\Omega(q) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \sum_{\alpha,\beta} a_\alpha a_\beta \sum_{i,j}^{n_\alpha, n_\beta} \langle \exp[iq(r_i^\alpha - r_j^\beta)] \rangle = \sum_{\alpha,\beta} a_\alpha a_\beta S_{\alpha\beta}(q) \quad (11)$$

où $S_{\alpha\beta}(q)$ sont les facteurs de structure partiels des DE. Mais cette relation, quoique correcte, est dangereuse car elle ne rend pas compte du contraste particule-milieu qui est un amplificateur des fluctuations de concentrations. Pour l'introduire, le plus simple¹¹ est de considérer la limite thermodynamique $S_{\alpha\beta}(q)_{q \rightarrow 0} = S_{\alpha\beta}(0)$, qui est directement reliée aux fluctuations de concentrations car $S_{\alpha\beta}(0) = \langle n_\alpha n_\beta \rangle - \langle n_\alpha \rangle \langle n_\beta \rangle$. Comme les m équations qui définissent la compressibilité isotherme du système s'écrivent¹² :

$$\langle n_\beta \rangle kT\chi_T = \sum_\alpha v_\alpha (\langle n_\alpha n_\beta \rangle - \langle n_\alpha \rangle \langle n_\beta \rangle) \equiv \sum_\alpha v_\alpha S_{\alpha\beta}(0) \quad (12)$$

Cette règle de somme signifie que les fluctuations de concentrations, aussi importantes soient elles, se compensent pour conserver les fluctuations de densité du système.

La combinaison de l'Eq.11 et des m Eq. 12 permet d'éliminer un composant ($m=1$ par exemple) à $q=0$ et d'écrire :

$$\sigma_\Omega(0) = \sum_{\alpha,\beta} b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(0) + AkT\chi_T, \quad b_\alpha = a_\alpha - a_1(v_\alpha/v_1) \quad (13)$$

où A est une constante.[†] La longueur b_α est la longueur de contraste du DE α par rapport aux diffuseurs d'espèce 1, « le solvant ».

Par ailleurs dans les solides et les solutions habituels, les intensités provenant des fluctuations de densité sont négligeables dans le domaine des petits angles ($q < q^*$) comme le montre la Fig. 4. Cela permet d'étendre l'Eq. 13 de la valeur $q=0$ aux valeurs de $q < q^*$:

[†] Un exemple numérique de l'intensité diffusée par un solvant, y compris le terme de compressibilité, est donné dans le paragraphe 4.2.

$$\sigma_{\Omega}(q) = \sum_{\alpha,\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q) + AkT\chi_T \equiv \sum_{\alpha,\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(q), \quad b_{\alpha} = a_{\alpha} - a_1(v_{\alpha}/v_1) \quad q < q^* \quad (14)$$

L'Eq. 14 admet que : i- le terme $AkT\chi_T$ est indépendant de q , ii- il est négligeable par rapport aux fluctuations de concentrations pondérées ou soustrait avec le bruit de fond ou négligeable par rapport au bruit de fond incohérent délivré par l'échantillon. Ces hypothèses sont connues sous le nom d'**hypothèse d'incompressibilité**. Elle ne peut pas être utilisée si le système comporte de fortes fluctuations de densité à longue portée comme c'est le cas lors d'un changement de phase du système. Cette relation est fondamentale en DNPA car elle permet de réduire d'une unité le nombre de composants du système. Dans la suite nous supposons que ses conditions d'application sont remplies.

Dans le cas d'un système binaire, comme la solution de polymères représentée Fig. 3, l'Eq. 14 devient :

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_m^2 S_{mm}(q) \quad b_m = a_m - a_s(v_m/v_s) \quad (15)$$

L'indice m caractérise le DE (monomère) du soluté et s celui du solvant. La difficulté du calcul de la longueur de contraste b_m réside dans la détermination des volumes molaires partiels des DE qui obéissent à la relation : $V = n_s v_s + n_m v_m$ où n_i est le nombre de DE d'espèce i contenus dans le volume V de l'échantillon. Pratiquement, ces volumes sont déduits de la masse volumique ρ_i du corps pur et de la masse molaire, M_i , du DE : $v_i = M_i/(\rho_i N_a)$, N_a est le nombre d'Avogadro. Donnons, à titre d'exemple, les valeurs de la longueur de contraste pour le polystyrène $(-C_6H_5-)_N$ dans un bon solvant le disulfure de carbone (CS_2).

Table III – Longueurs de contraste du polystyrène H et D dans du disulfure de carbone.

DE	M_i g/mol	ρ_i gcm ⁻³	a_i 10 ⁻¹² cm	b_m 10 ⁻¹² cm	v_m 10 ⁺¹⁰ cm ⁻²	$(b_m)^2$ barn
CS_2	76	1.26	1.23	-	-	-
$(-C_6H_5-)$	104	1.06	2.33	0.33	0.202	0.11
$(-C_6D_5-)$	112	1.14	10.65	8.65	5.31	74.8

Cet exemple est caractéristique d'un très mauvais contraste, le polystyrène H dans du CS_2 et d'un contraste exceptionnel celui du polystyrène D dans du CS_2 . En effet le passage d'une solution comportant des polymères H à une solution, ayant les mêmes caractéristiques, mais contenant des polymères deutériés conduit à augmenter l'intensité diffusée d'un facteur 700 ! Le fait que le contraste d'un polystyrène H soit négligeable par rapport au polymère D a permis¹³ de mesurer la conformation d'une chaîne D en fonction de la concentration en polymères en ajoutant des chaînes H, invisibles.

Pour estimer l'importance d'un contraste, le mieux est d'utiliser la **densité de longueur de contraste** : $^v b_m = b_m / v_m$. Ce tableau permet d'évaluer à $5.0 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2}$, la densité de longueur de contraste d'un polystyrène D dans du polystyrène H, système dont le bon contraste peut servir de référence.

Ces exemples montrent la puissance de la substitution isotopique. Ils mettent bien en évidence la méthode de marquage qu'est la substitution isotopique associée à la DNPA. En outre, cette méthode est unique car elle conserve les cortèges électroniques des atomes donc les propriétés chimiques des particules marquées. Ceci est très important car un mélange d'objets mésoscopiques chimiquement différents, conduit à des séparations de phases, incompatibles avec un marquage aléatoire. La diffusion de photons, lumineux ou X, ne permet pas un marquage aussi inoffensif car, pour ces rayonnements électromagnétiques qui interagissent avec les cortèges électroniques des atomes, le marquage nécessite un changement de l'espèce chimique. Mais ces techniques ont bien d'autres avantages.

2.4. Comparaison avec la diffusion de lumière et de R.X

Dans leur principe, ces trois techniques sont très similaires car les intensités diffusées obéissent à des relations tout à fait analogues aux Eq. 14 et 15. Ce qui les différencie sont les longueurs d'onde donc les domaines de vecteurs de diffusion (ou de distances) explorées et les durées d'expériences liées aux flux incidents et aux valeurs des longueurs de contraste.

Le domaine de distances. La lumière, ayant une longueur d'onde d'environ 500nm, permet d'explorer un domaine de q compris entre 10^{-4} et $4 \cdot 10^{-2} \text{ nm}^{-1}$ avec des photons d'énergie de 5eV environ. Les synchrotrons délivrent des faisceaux de rayons X intenses permettant d'obtenir, sans problème, le domaine 10^{-2} à 6 nm^{-1} avec des photons de longueur d'onde de 0.1 à 0.5nm. L'énergie élevée de ces photons, 10^4 eV environ, peut parfois endommager les échantillons. Quant aux neutrons, ils ont l'énergie la plus faible, 10^{-3} eV environ, pour des longueurs d'onde comprises entre 0.3 et 2nm. Cela leur permet d'explorer une gamme de valeurs de q similaire à celle des R.X

Pratiquement, les R. X et les neutrons permettent de mesurer des longueurs inférieures à 30nm ou des distances de Bragg inférieures à 200nm. La lumière, très complémentaire, permet d'obtenir le domaine de 10 à 150nm mais exige des échantillons transparents.

La durée des mesures. Elle est liée aux flux de particules sur l'échantillon, soit en nombre par cm^2 par seconde : 10^4 à 10^8 neutrons, 10^{12} à 10^{16} photons X à l'ESRF¹⁴ et supérieur à 10^{22} photons pour les lasers. Donc, pour la lumière, l'intensité de la source n'est pas un problème. Maintenant il faut pondérer ces flux, par les volumes d'échantillon et par le carré des longueurs de contraste particule milieu. Le tableau IV donne un exemple de ces longueurs de contraste obtenue par les trois techniques pour une solution de polystyrène H (PSH) ou D (PSD) dans du cyclohexane H ou D. Le lecteur intéressé par la détermination de la longueur de contraste en diffusion de lumière en trouvera le calcul dans le livre de des Cloizeaux et Jannink.¹⁵

Tableau IV – Valeurs comparatives des densités de longueurs de contraste. Extrait de la référence 11.

$v_b \cdot 10^{-10} \text{ cm/cm}^3$	Lumière ($\theta=0 \lambda=546\text{nm}$)	Rayons X ($\theta=0$)	Neutrons
PSH/CycloH	0.0294	2.12	1.70
PSH/CycloD			5.24
PSD/CycloH	0.0294	2.12	6.80
PSD/CycloD			0.09

Les valeurs du tableau IV montrent que la valeur du contraste pour la lumière est de l'ordre de 10^{-4} celle des neutrons ou des R.X. Le problème, en diffusion de lumière, est donc d'avoir une différence d'indice solvant soluté suffisante pour que le signal émerge du bruit de fond. En diffusion de neutron, la substitution isotopique permet de pallier ce problème. Les temps de mesure vont de quelques minutes à une dizaine d'heures. En diffusion de R. X, les temps de mesure sont généralement plus courts mais il faut que les densités électroniques du solvant et du soluté soient suffisamment différentes. Ainsi, en métallurgie,¹⁶ il est déconseillé d'étudier les amas d'un métal dans un métal voisin du tableau de Mendeleviev, alors que le contraste peut être suffisant pour les neutrons.

Dans les années 1960, les expériences de diffusion de RX aux petits angles¹⁷ concernaient surtout des particules compactes de fortes densités électroniques comme les amas en métallurgie. Celles de diffusion de lumière¹⁸ concernaient les solutions organiques de macromolécules de grande taille comme les solutions de polymères. Pratiquement ces deux communautés s'ignoraient jusqu'à l'arrivée de la diffusion de neutrons dans ces domaines.

Bibliographie. Outre les ouvrages déjà cités, il y a peu de livres récents dédiés à la diffusion aux petits angles de Neutrons ou de rayons X. Il s'agit de la revue déjà ancienne consacrée aux R. X éditée Glatter et Kratky¹⁹. Le livre de Feigin et Svergun²⁰ compare les rayons X et les neutrons pour les études de molécules biologiques alors que celui de Higgins et Benoît²¹ est destiné aux études de polymères par DNPA. Pour les matériaux, il y a la revue ancienne de Kostorz²² et deux cours très récents.^{23,24} Les mérites comparés des photons X et des neutrons sont décrits dans deux revues^{25,26} très récentes. Enfin, le lecteur trouvera dans les compte rendus²⁷ de la Dixième Conférence Internationale sur la Diffusion aux Petits Angles (Campinas, Brésil) de nombreux exemples concernant toutes les disciplines utilisatrices.

3. SYSTÈMES BINAIRES OU SOLUTIONS DE PARTICULES HOMOGÈNES



Fig. 5 – Exemples de systèmes binaires extrêmes. Un polymères de 500 monomères peut adopter plus de 10^{1000} configurations dont la moyenne est la conformation. Les particules sphériques ont une seule structure indépendante de leurs orientations.

Les systèmes binaires sont composés de particules homogènes dispersées dans un milieu homogène (Fig. 5). Homogène signifie composé de diffuseurs élémentaires d'une seule espèce chimique. La section efficace d'un tel système binaire dont le volume V comprend n particules de N diffuseurs élémentaires (DE) s'écrit :

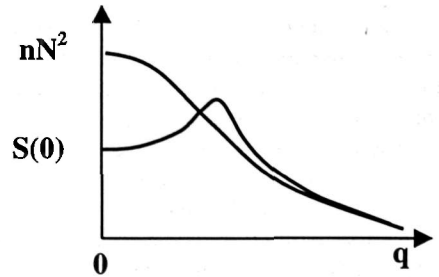
$$\sigma_{\Omega}(q) = b^2 \sum_{\alpha, \beta} \sum_{i, j}^{n, N} \left\langle \exp[iq(r_i^{\alpha} - r_j^{\beta})] \right\rangle = b^2 S(q) \quad (16)$$

Un résultat très général est l'extrapolation à $q=0$ de $\sigma_{\Omega}(q)$ qui donne accès aux **propriétés thermodynamiques** de la solution. Comme nous sommes en présence d'un mélange, c'est le potentiel chimique μ de la solution qui intervient :

$$\sigma_{\Omega}(0) = b^2 N^2 (\langle n^2 \rangle - \langle n \rangle^2) = b^2 N^2 kT \left(\frac{\partial \mu}{\partial \langle n \rangle} \right)^{-1} = b^2 N^2 \langle n \rangle kT \left(\frac{\partial \pi}{\partial p} \right)^{-1} = b^2 S(0) \quad (17)$$

Dans le cas de solutions, $S(0)$ est directement liée à la pression osmotique π de la solution de concentration $\rho = \langle n \rangle N/V$. Ceci permet de conforter les mesures de diffusion par des mesures thermodynamiques.

Fig. 6 - Intensité diffusée $S(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q . Rappelons que $(\partial \mu / \partial n)^{-1} = n/kT$ dans le cas d'une solution idéale où les particules sont sans interaction et 0 dans le cas d'un cristal où la portée des interactions est infinie. Le passage d'un système à l'autre peut faire apparaître une bosse dans l'intensité diffusée. C'est la raison pour laquelle la présence d'une bosse est généralement attribuée à l'existence d'un organisation inter-particule bien que ce ne soit pas toujours le cas.



Il est souvent utile de faire intervenir la position R_{α} du centre de gravité G_{α} de la particule α en écrivant les positions des DE :

$$r_i^{\alpha} = l_i^{\alpha} + R_{\alpha} \quad \sum_i l_i^{\alpha} = 0$$

où l_i^{α} est la position du DE relative au centre de masse. Ainsi, pour la solution idéale, l'absence de corrélation entre les positions des DE appartenant à des particules différentes, réduit l'Eq. 16 à $S_1(q)$ dont les seuls termes non nuls sont :

$$S_1(q) = \sum_{\alpha=\beta} \sum_{i, j}^{n, N} \left\langle \exp[iq(l_i - l_j)] \right\rangle = nN^2 P(q) \quad (18)$$

$P(q)$ est appelé le facteur de forme de la particule, $P(0)=1$. Commençons par traiter ce cas simple avant de prendre en considération les interactions.

3.1. Particules homogènes sans interaction

Comme nous venons de le voir, l'intensité diffusée par une solution idéale de particules homogènes est directement proportionnelle à $nN^2 P(q)$, donc au facteur de forme d'une seule particule dans la

solution. Il est possible de le vérifier. En effet lorsque q tend vers zéro, l'expérience permet d'obtenir le nombre N de DE ou la masse moléculaire $M = Nm$ d'une particule. Pour une solution, définie par sa concentration $c = m\rho = mnN/V$ en gcm^{-3} , on a:

$$S_1(0)/V = nN^2/V = cMN_a/m^2 \quad (19)$$

Pratiquement, la mesure absolue de $S_1(0)$ permet d'obtenir la valeur de M et, en particulier, de vérifier ainsi que les interactions entre particules sont bien négligeables.

Plus généralement, en jouant sur les valeurs de q il est possible d'obtenir soit la masse, soit la taille, soit la forme de la particule. En fait, pratiquement sinon rigoureusement, **le paramètre q joue le rôle du grossissement d'un microscope**. C'est ce que nous allons voir dans deux cas, dans l'un, le cas isotrope, les particules peuvent prendre toutes les orientations possible dans l'espace, dans l'autre, elles sont orientées.

3.1.1. Système isotrope de particules

Dans ces conditions, la moyenne sur les orientations de l'Eq. 18 permet d'écrire¹⁷:

$$P(q) = N^{-2} \sum_{i,j} \left\langle \frac{\sin(q l_{ij})}{q l_{ij}} \right\rangle \quad (20)$$

où l_{ij} est le module du vecteur $\mathbf{l}_i - \mathbf{l}_j$.

Aux petites valeurs de q , le développement de $P(q)$ s'écrit¹⁷:

$$P(q) = 1 - q^2 R_g^2 / 3 \quad ; \quad q R_g \ll 1 \quad (21)$$

R_g est le rayon de giration de la particule, défini comme:

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i \langle l_i^2 \rangle \quad ; \quad \sum_i l_i = 0 \quad (22)$$

C'est une longueur quadratique (le moment d'inertie divisée par sa masse) qui caractérise la dimension globale de la particule. L'Eq. 21 n'est correcte que dans **le domaine de Guinier** ($q R_g \ll 1$). Notons que la dépendance en q^2 des premiers termes de $P(q)$ facilite l'extrapolation de $S(q)$ à $q = 0$ permettant d'obtenir la masse d'une particule.

Aux grandes valeurs de q ($1/\ell_{DE} \geq q \geq 4/R_g$), c'est **le régime intermédiaire** où il se trouve que $P(q)$ varie comme $q^{-\alpha}$, l'exposant α permettant d'identifier la forme de la particule. C'est la richesse de ce domaine où une seule mesure permet cette identification alors qu'il n'est pas facile d'obtenir cette information de la seule valeur de R_g . Les valeurs de α sont déduites de la forme analytique de $P(q)$ qui peut être calculée pour différents modèles.

Pratiquement, une fois la forme de la particule identifiée, c'est par des ajustements de l'intensité diffusée avec des **modèles de facteurs de forme** que l'on obtient tous les paramètres de la particule. Les modèles les plus utiles sont les suivants^{21,17}:

La chaîne gaussienne est la conformation de base des polymères. C'est celle d'une marche au hasard de N pas de longueur ℓ . Son facteur de forme est la fonction de Debye :

$$P(q) = \frac{2}{X^2} (e^{-X} - 1 + X) \quad ; \quad X = q^2 R_g^2 = q^2 \frac{N \ell^2}{6} \quad (23)$$

Ses caractéristiques sont $R_g \sim N^{1/2}$ et la variation en q^{-2} dans le domaine intermédiaire.

Le polymère à volume exclu n'a pas de facteur de forme connu. Son rayon de giration varie comme $N^{0.588}$ et $P(q)$ varie comme $q^{-1.70}$ dans le domaine intermédiaire.

Le bâton de longueur L , sans diamètre, a le facteur de forme suivant :

$$P(q) = \frac{1}{X} \int_0^{X/2} \frac{\sin u}{u} du - \frac{\sin^2 X}{X^2} \quad ; \quad X = \frac{qL}{2} ; R_g^2 = \frac{L^2}{12} \quad (24)$$

Dans le domaine intermédiaire, sa variation est $\pi/q\ell$.

La chaîne à longueur de persistance correspond à un modèle plus réaliste de polymère. C'est une chaîne gaussienne qui évolue continûment vers un bâton lorsque la distance est inférieure à la longueur de persistance ℓ_p . Deux paramètres définissent cette chaîne : la longueur L de la chaîne étirée et ℓ_p . La plus simple expression de $P(q)$ est obtenue par la concaténation de trois fonctions^{28,29,30}. Elle est valable uniquement pour $L \geq 10\ell_p$. Ces fonctions sont :

$$P_1(q) = \frac{\pi}{qL} + \frac{2}{3q^2\ell_p L} \quad ; \quad q\ell_p \geq 4 \quad (25)$$

$$q^2\ell_p LP_2(q) = 6 + 0.5470(q\ell_p)^2 - 0.01569(q\ell_p)^3 - 0.002816(q\ell_p)^4 \quad ; \quad 2 < q\ell_p < 4$$

$$P_3(q) = \frac{2}{x^2}(e^{-x} - 1 + x) + \frac{2}{15u} \left[4 + \frac{7}{x} - \left(11 + \frac{7}{x} \right) e^{-x} \right] ; \quad x = q^2\ell_p L/3 ; \quad u = L/\ell_p ; \quad q\ell_p \leq 2$$

Le rayon de giration d'une telle chaîne est²¹:

$$R_g^2 = b^2 \left(\frac{u}{3} - 1 + \frac{2}{u} - \frac{2}{u^2}(1 - e^{-u}) \right) \quad (26)$$

Quand u tend vers l'infini, R_g^2 tend vers $L\ell_p/3$, donc le pas de chaîne gaussienne est $\ell = 2\ell_p$.

Le disque de rayon R , sans épaisseur, a le facteur de forme suivant :

$$P(q) = \frac{2}{q^2 R^2} \left[1 - \frac{J_1(2qR)}{qR} \right] \quad (27)$$

$J_1(x)$ est la fonction de Bessel d'ordre 1, la variation en q^{-2} dans le domaine intermédiaire est le propre des objets bidimensionnels.

La sphère de rayon R a pour facteur de forme :

$$P(q) = \Phi^2(X) = \frac{9}{X^6} (\sin X - X \cos X)^2 \quad ; \quad X = qR \quad ; \quad R_g^2 = 3R^2/5 \quad (28)$$

Dans le domaine intermédiaire, si la distribution des rayons des sphères est suffisamment large pour niveler les oscillations de cette fonction (cf Fig. 7), $P(q)$ a une variation en q^{-4} caractéristique des interfaces abruptes. Ce résultat est la loi de Porod³¹ : $V^{-1}\sigma_N(q) = 2\pi(b_1/v_1 - b_2/v_2)^2 (S/V)q^{-4}$ qui permet de déterminer la surface par unité de volume S/V de l'interface abrupte entre les deux milieux 1 et 2.

La Fig. 7 montre les variations de $P(q)$ pour une sphère comprenant $N=9600$ DE de taille $\ell = 0.25\text{nm}$, soit $R=N^{1/3}\ell = 5.3\text{nm}$ ($R_g = 4.0\text{nm}$) ainsi que pour un polymère gaussien du même nombre de pas ℓ ($R_g = 10\text{nm}$). En échelle normale ces fonctions, décroissantes monotones, paraissent susceptibles d'être confondues comme tous les facteurs de forme donnés ci-dessus. En fait, l'expérience montre qu'il n'est pas possible d'ajuster une forme par le facteur de forme d'une autre géométrie.

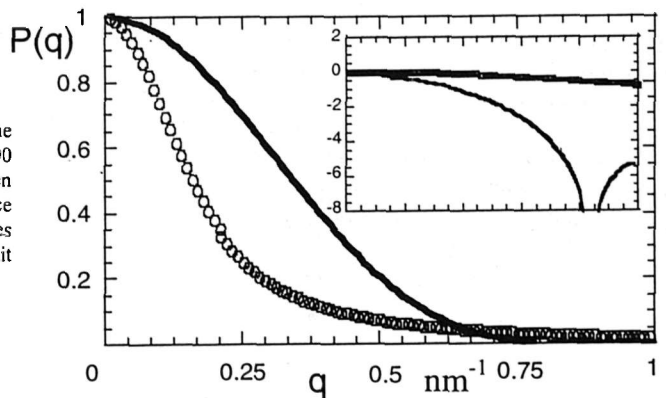


Fig. 7 - Tracé du facteur de forme $P(q)$ d'une sphère (-) et d'un polymère (o) ayant chacun 9600 DE. Ces courbes sont tracées dans l'encart en représentation semi-Log afin de mettre en évidence les oscillations caractéristiques des particules compactes que la décroissance en q^{-4} fait disparaître dans la représentation directe.

Les facteurs de forme diffèrent surtout dans le domaine intermédiaire. Une représentation permettant de mettre cette différence en évidence est le tracé $q^4 P(q)$ qui devient constant. Ainsi les oscillations d'une sphère apparaissent mieux sur le tracé $q^4 P(q)$ alors que le caractère gaussien d'un polymère apparaît dans la représentation de Kratky $q^2 P(q)$.

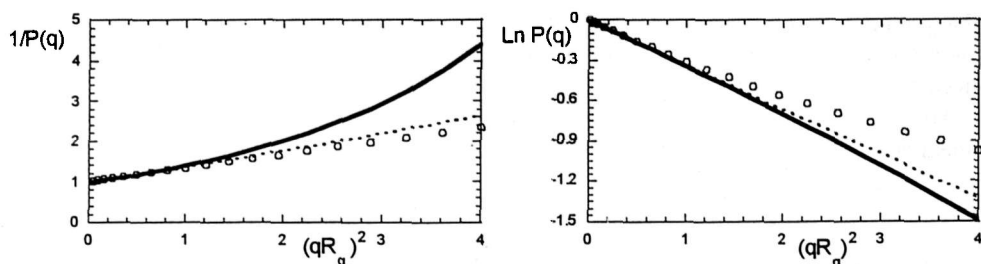


Fig. 8 – A gauche la représentation de Zimm pour une sphère (—) et un polymère (o) ayant même valeur de R_g , la droite en pointillés est $1+q^2R_g^2/3$. A droite la représentation de Guinier pour les mêmes particules, la droite en pointillée est $-q^2R_g^2/3$.

Dans le domaine de Guinier, deux approximations du développement de l'Eq. 21 sont utilisées : la représentation de Zimm, $P^{-1}(q^2)$,

$$\frac{1}{P(q)} \approx 1 + q^2 R_g^2 / 3 \quad (29)$$

qui permet d'ajuster les facteurs de formes d'objets linéaires (polymères, bâtons) dans un domaine $qR_g \leq 2$ plus large que le strict domaine de Guinier $qR_g \ll 1$. Cette approximation n'est pas bonne pour les particules compactes (sphères, cylindres trapus), pour lesquelles c'est l'approximation de Guinier,

$$P(q) \approx \exp(-q^2 R_g^2 / 3) \quad (30)$$

dont la représentation $\text{Log}(P(q))$ en fonction de q^2 permet de mesurer R_g dans un domaine de q plus large qu'attendu $qR_g \leq 2$. Ces deux représentations sont montrées Fig. 8' pour une sphère et un polymère.

Remarque : Toutes ces fonctions et les paramètres dont elles dépendent peuvent être très modifiés si les particules ont une distribution de taille³² ou par la résolution du spectromètre.³³

3.1.2. Cas des particules orientées

Aux petites valeurs de q , le développement du facteur de forme $P(q_x)$, pour toute direction x est :

$$P(q_x) \approx 1 - q_x^2 R_x^2 / 3 \quad ; \quad q_x^2 R_x^2 \ll 1 \quad (31)$$

R_x est la distance moyenne d'inertie¹⁰:

$$R_x^2 = \frac{1}{N} \int s^2 n(s) ds \quad ; \quad N = \int n(s) ds \quad (32)$$

où $n(s)$ est le nombre de DE entre deux plans normaux à cette direction et à des distances $x=s$ et $x=s+ds$ du centre de gravité G de la particule. Pour un polymère, $n(s)$ est le nombre d'intersections de la chaîne avec ce plan (voir Fig. 9).

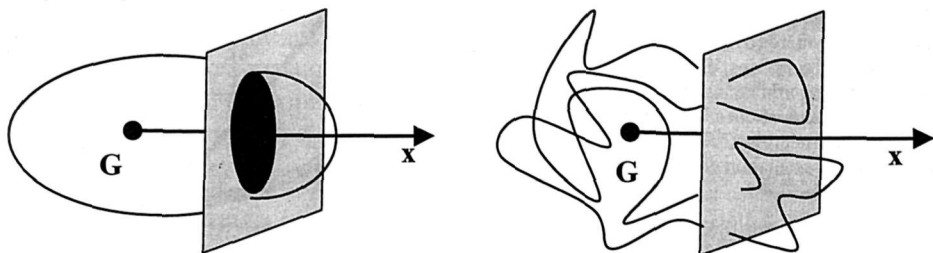


Fig. 9 – Particules et polymères orientés. s est la distance du plan en grisé au centre de gravité.

Pour une particule isotrope, le rayon de giration est :

$$R_x^2 = R_y^2 = R_z^2 \quad R_g^2 = 3R_x^2 \quad (33)$$

Des modèles permettant de calculer le facteur de forme d'une particule orientée peuvent aussi être utilisés. Le plus connu est celui du cylindre de longueur $2H$ et de rayon R pour lequel:

$$P(q, \alpha) = C^2(q, H, R, \alpha) = \left(\frac{\sin(qH \cos \alpha)}{qH \cos \alpha} \frac{2J_1(qR \sin \alpha)}{qR \sin \alpha} \right)^2 \quad (34)$$

α est l'angle entre l'axe du cylindre et le vecteur q . La distance d'inertie dans la direction α est:

$$R_\alpha^2 = \frac{4H^2 \cos^2 \alpha}{12} + \frac{R^2 \sin^2 \alpha}{4} \quad ; \quad q(2H \text{ ou } R) \ll 1 \quad (35)$$

D'autres facteurs de formes sont donnés ailleurs^{20,34}. Bien souvent les particules ne sont pas, exactement, orientées dans la même direction, il faudra alors tenir compte d'une distribution d'orientations (voir l'exemple de la section 3.3).

3.2. Solide ou fondu de particules : théorème 50/50

Ce système ne comporte que n_s particules et du vide. Le problème est plus compliqué car les corrélations de positions de DE appartenant à des particules différentes interviennent dans la fonction de diffusion $S(q)$. Il y a deux fonctions à déterminer, soit :

$$S(q) = S_1(q) + n_s^2 S_2(q) \quad S_1(q) = n_s N^2 P(q) \quad S_2(q) = \sum_{\beta \neq \alpha, \alpha}^{n_s-1, n_s} \sum_{i,j}^{N,N} \langle \exp[iq(r_i^\alpha - r_j^\beta)] \rangle \quad (36)$$

Un solide de particules peut présenter des fluctuations de densité négligeables (Figs. 10a et 10b), ou non (Figs. 10c et 10d), dans le domaine de q de l'expérience.

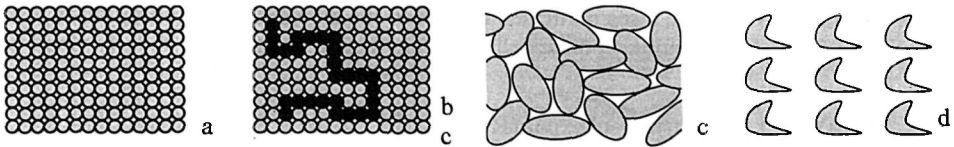


Fig. 10 - Représentations schématiques de solides de particules. La Fig. 10a représente un solide homogène incompressible à l'échelle considérée tel un fondu de polymères. La Fig. 10b représente un fondu de polymères obtenu d'un mélange de polymères marqués et non marqués. La Fig. 10c schématise un solide désordonné de particules dures. Alors que la Fig. 10d montre un cristal de grandes particules.

Un solide homogène ne présente pas de fluctuations de concentration et ses fluctuations de densité sont négligeables. Il peut être considéré comme incompressible (voir paragraphe 2.3). L'intensité qu'il diffuse est nulle :

$$S(q) = \frac{n_s N}{v} kT \chi_T \approx 0 \quad ; \quad q < q^* \quad (37)$$

$n_s N/V$ est la masse volumique de ce solide. Dans ces conditions l'Eq. 36 implique que

$$S_1(q, n_s) = -n_s^2 S_2(q, n_s) \quad (38)$$

Donc, dans un solide homogène incompressible, il y a une compensation parfaite entre la diffusion intra particule et la diffusion inter particule. Le facteur de forme de la particule ne peut être obtenu qu'en créant artificiellement des fluctuations de concentration en changeant le contraste de certaines d'entre elles en les marquant, par substitution isotopique par exemple. Considérons un tel solide, Fig. 10b, comportant $x n_s$ particules marquées (a_D, v) et $(1-x)n_s$ particules non marquées (a_H, v). L'intensité qu'il diffuse est :

$$\sigma_\Omega(q) = b^2 \{ x n_s N^2 P(q, n_s) + x^2 n_s^2 S_2(q, n_s) \} = b^2 \{ x n_s N^2 P(q, n_s) - x^2 S_1(q, n_s) \}$$

$$\sigma_\Omega(q) = (a_D - a_H)^2 x(1-x) n_s N^2 P(q, n_s) \quad (39)$$

Elle est donc directement proportionnelle au facteur de forme d'une particule dans son solide. Ce résultat est indépendant de la forme de la particule tant que le solide est homogène. Il est connu sous le nom de **théorème 50/50** car l'intensité est maximum pour $x = 0.50$. Il a été d'abord prédit par des Cloizeaux³⁵ et vérifié par des expériences sur des fondus de polymères³⁶. Ces conditions correspondent à des solides de particules molles qui se déforment ou s'interpénètrent facilement pour mieux s'empiler.

Notons que l'Eq. 39 est une généralisation aux mélanges de particules de l'incohérence isotopique (Eq. 9) détaillée paragraphe 2.2.

Lorsque les particules marquées et non marquées n'ont pas la même taille, mais qu'elles sont toujours considérées sans interaction, l'intensité diffusée doit en tenir compte de la façon suivante :

$$\frac{(a_D - a_H)^2}{\sigma_\Omega(q)} = \frac{1}{x n_s N_D^2 P(q, N_D)} + \frac{1}{(1-x) n_s N_H^2 P(q, N_H)} \quad (39A)$$

N_D et N_H sont les nombres de diffuseurs élémentaires des particules marquées et non marquées. Cette relation initialement démontrée pour des fondus de polymères³⁷ est vraie pour tout mélange de particules incompressible.³⁸

Un solide inhomogène présente des fluctuations de densité qui peuvent être considérées comme des fluctuations de concentrations de vides, de dimensions non négligeables vis à vis de q^{-1} , dans un milieu homogène. C'est le cas d'amas de particules dures, comme celui de la Fig. 10c ou celui de milieux poreux. Dans ce cas, les vides doivent être traités comme des particules. Par exemple, si les particules sont de grandes tailles et si l'interface est abrupte on retrouve la fameuse loi de Porod³¹.

$$\sigma_\Omega(q) = 2\pi \frac{a^2}{v_g^2} \frac{S}{V} q^{-4} \quad qR_g \gg 1 \quad (40)$$

où a/v_g est la densité de longueur de diffusion cohérente d'un DE de la particule. Ce cas est celui des solutions traitées plus tard de façon générale.

Le solide cristallin, Fig. 10d, a ses particules localisées sur un réseau. Il faut introduire les positions R_α des nœuds du réseau de particules. Si on appelle $af_\alpha(q)$ le facteur de structure de la particule α , on peut écrire :

$$\sigma_\Omega(q) = a^2 \left\langle \sum_{\alpha, \beta}^{n_s, n_s} f_\alpha(q) f_\beta(-q) \exp[iq(R_\alpha - R_\beta)] \right\rangle \quad f_\alpha(q) = \sum_i^N \exp(iq \cdot l_i^\alpha) \quad (41)$$

Si les particules sont figées et forment un réseau de Bravais, l'intensité diffusée s'écrit¹⁰ comme pour un cristal usuel :

$$\sigma_\Omega(q) = \frac{n_s (2\pi)^3}{v_0} a^2 \sum_{\tau} |f(\tau)|^2 \delta(q - \tau) \quad (42)$$

τ est un vecteur du réseau réciproque et v_0 le volume de la maille. La figure de diffusion donne des pics de Bragg modulés par le carré du module du facteur de structure. La diffraction aux petits angles ne présente pas de particularités.

Remarque : La reconnaissance de l'homogénéité d'un solide se fait par une simple mesure de l'intensité diffusée. Si le signal est faible et constant, on est en présence d'un milieu homogène !

3.3. Exemple : Conformation d'un polymère cristal liquide linéaire en phase nématique

Cet exemple décrit la détermination expérimentale de la conformation d'une particule anisotrope dans son solide en utilisant le théorème 50/50.

Un polymère linéaire cristal liquide est formé de l'enchaînement de molécules cristal liquide d'environ 3nm de long (voir Fig. 11). Dans la phase nématique d'un tel polymère, tous les bâtonnets ont une orientation privilégiée. Dans ces conditions, la compétition entre le désordre provoqué par l'entropie du polymère et l'ordre orientationnel à longue distance de la phase nématique produit elle³⁹ une chaîn dont la conformation comporte des virages en épingle à cheveux ou seulement ondulante comme sur la figure 11a?

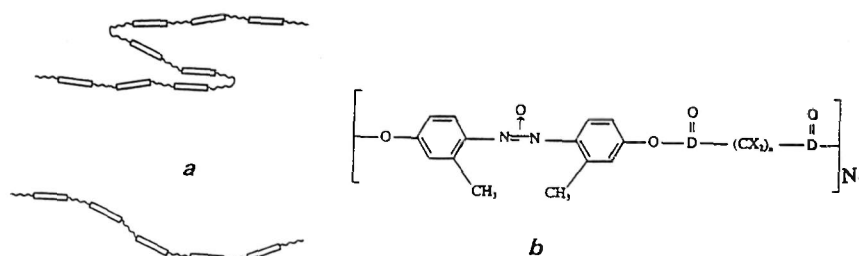


Fig. 11 - a- Représentation de polymères nématiques linéaires dans une phase nématique dont le directeur est horizontal : l'un a une conformation ondulante l'autre comporte deux épingles à cheveux. b- formule chimique de l'unité répétitive du polyester nématique. N est le degré de polymérisation.

L'expérience a pour objet de déterminer la conformation du polyester, Fig. 11b, dans sa phase nématique (de 125 à 156°C) alignée. Elle est réalisée en synthétisant⁴⁰ deux polyesters analogues, l'un normal ($X=H$, $N_{WH}=33$; $N_w/N_n=1.16$) l'autre ($X=D$, $N_{WD}=34$; $N_w/N_n=1.19$) ayant ses espaceurs (les chaînes alkyl) deutériés soit 20 deutérium par monomère. Le mélange 50-50 est effectué par l'évaporation d'une solution des deux polymères dans un bon solvant, l'éther. L'échantillon, une pastille de 1mm d'épaisseur et de 1 cm de diamètre, est fondu sous pression pendant 15 mn à 126°C puis trempé. Cette procédure usuelle donne lieu à un échantillon homogène sans les bulles sources d'une diffusion parasite intense. Deux échantillons, l'un ne contenant que des polymères ordinaires et l'autre que des polymères partiellement deutériés, sont également préparés : la moyenne des intensités qu'ils diffusent est une bonne mesure du bruit de fond.

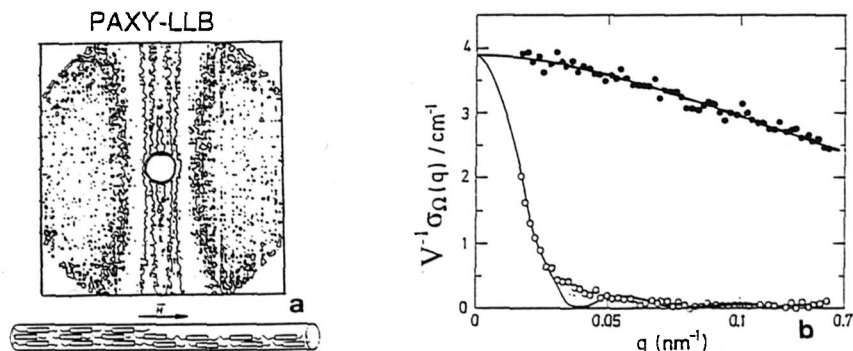


Fig. 12a- Figure de diffusion XY obtenue par l'échantillon aligné par le champ magnétique horizontal. Le rond central est le piège du faisceau direct, son centre est l'origine du vecteur de diffusion q dont la valeur maximum est 0.7 nm^{-1} . Dans l'espace direct, le polymère est confiné dans le cylindre dessiné dessous. Fig. 12b- Valeurs absolues de l'intensité mesurée par unité de volume dans les directions parallèle (○) et perpendiculaire (●) au champ. Les courbes en trait continu sont le résultat de l'ajustement avec le modèle de cylindre. Extraits de la ref. 40.

La Fig. 12a montre la figure de diffusion obtenue sur un multicompteur XY par un échantillon aligné par un champ magnétique de 1.4 Tesla nécessaire à l'obtention d'une phase nématique monodomaine. La Fig. 12b montre les intensités $\sigma_{\parallel}(q)$ et $\sigma_{\perp}(q)$ déduites du spectre de la Fig. 12a en regroupant les cellules centrales dans les directions parallèle et perpendiculaire au champ magnétique. Comme la diffusion est très anisotrope, il paraît raisonnable d'ajuster ces intensités avec le facteur de forme d'un cylindre de hauteur $2H$ et de rayon R , dont l'axe est parallèle au champ magnétique. Sur cette figure, les traits continus correspondent à un ajustement de ces points par les facteurs de forme $C^2(q, H, R, \alpha_{\perp})$ et $C^2(q, H, R, \alpha_{\parallel})$ provenant de l'Eq. 34. Cet ajustement n'est possible que grâce à l'utilisation simultanée des deux courbes. La courbe $\sigma_{\Omega}(q)$ à une courbure faible qui permet de déterminer facilement $\sigma_{\Omega}(0) = \sigma_{\Omega\parallel}(0)$ et donc $\sigma_{\Omega\parallel}(0)$ qui est une donnée indispensable à une détermination précise de $2H$. En effet cette valeur est trop élevée pour que le domaine de q , $q2H \ll 1$, indispensable à l'utilisation de la formule de Zimm, soit accessible à l'expérience. La qualité de cet ajustement conduit à considérer que le polymère est inclus dans un cylindre de 32nm de long et de 0.8nm de rayon. Comme la longueur déployée

du polymère est de 68.5nm, le polymère ne peut être contenu dans ce cylindre qu'en effectuant, en moyenne, les 2.1 virages en épingle à cheveux représentés Fig. 12a.

Comme ce cylindre est très allongé, les fluctuations d'orientation autour de $q_{//}$ ont dû être considérées pour tenir compte de l'influence de la projection de la hauteur sur la valeur du rayon. Les courbes calculées sont donc obtenues en faisant intervenir la distribution $p(\alpha)$ de l'angle α de l'axe du cylindre avec la direction nématique (ou $q_{//}$)⁴¹.

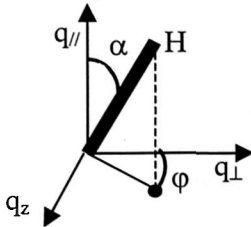


Fig. 13- Demi cylindre de hauteur H dans le trièdre défini par $q_{//}$ et $q_{\perp}$.

$$p(\alpha) = N_0 e^{a \cos^2 \alpha} ; \quad N_0 = \int_0^{\pi/2} e^{a \cos^2 \alpha} \sin \alpha d\alpha \quad (43)$$

Dans ces conditions $\sigma_{//}(q)$ et $\sigma_{\perp}(q)$ s'écrivent:

$$\sigma_{//}(q) = \int_0^{\pi/2} p(\alpha) C^2(q, H, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha \quad (44)$$

L'intensité $\sigma_{\Omega}(q)$ dépend de l'angle $\alpha_{\perp}$ entre l'axe du cylindre et $q_{\perp}$ mais aussi de l'angle α qui intervient dans la distribution $p(\alpha)$. Ces deux angles ne sont pas indépendants et leur relation, $\cos \alpha_{\perp} = \sin \alpha \cos \phi$, fait intervenir l'angle azimutal ϕ de l'axe du cylindre dans le trièdre $(q_z, q_{\perp}, q_{//})$ de la Fig. 13.

$$\sigma_{\Omega}(q) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} p(\alpha) C^2(q, H, R, \alpha_{\perp}(\alpha, \phi)) \sin \alpha d\alpha d\phi \quad (45)$$

L'ajustement de la Fig. 12b donne la valeur $a=40$. Cela correspond à des fluctuations d'orientation des cylindres extrêmement faibles puisque la valeur correspondante du paramètre d'ordre $(1/2)\langle 3\cos^2 \alpha - 1 \rangle$ est 0.96 au lieu de 1 pour des cylindres parfaitement alignés. Cette distribution d'orientation n'est pourtant pas négligeable. Elle explique pourquoi la valeur $R_{\perp} = 1.3 \pm 0.1 \text{ nm}$, mesurée avec la relation $\sigma_{\perp}(q) \sim 1 - q^2 R_{\perp}^2$, est bien supérieure au rayon du cylindre (0.87nm). Ceci est dû à la projection de la grande longueur du cylindre sur l'axe $q_{\perp}$ provenant de ces fluctuations d'orientation.

3.4. Particules homogènes en interactions : contraste moyen nul

Le système est maintenant une solution de n particules de N DE dans un milieu homogène. L'intensité diffusée, $\sigma_{\Omega}(q) = b^2 S(q)$, est maintenant gouvernée par la longueur de contraste b . La fonction de diffusion dépend des fonctions de corrélation intra- et inter- chaînes et le problème est d'extraire ces deux fonctions des mesures de $S(q)$. Voyons d'abord comment exprimer $S(q)$ en fonction de $G(q)$, la fonction de corrélation entre les centres de masse des particules.

$$G(q) = \left\langle \sum_{\alpha, \beta} \exp[iq(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})] \right\rangle \quad (46)$$

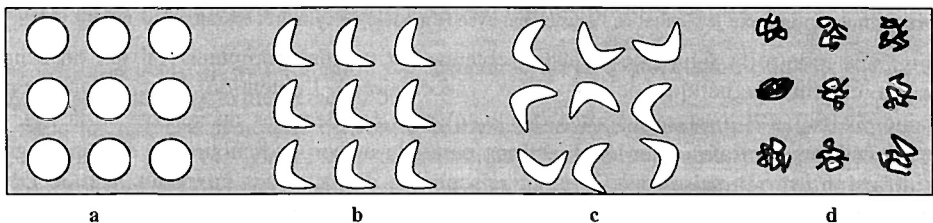


Fig. 14 - Particules dures à symétrie sphérique (a), orientées (b), sans orientation privilégiée (c) et particules statistiques sans orientation privilégiée (d).

$S(q)$ va dépendre des moyennes à effectuer et donc du degré d'ordre des DE constituant les particules. La Fig. 14 en donne des exemples pour un réseau de particules en solution. L'Eq. 41 permet d'écrire :

$$S(q) = \left\langle \sum_{\alpha, \beta} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(-q) \exp[iq(\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta})] \right\rangle$$

Considérons que les positions des DE dans une particule sont indépendantes de la particule considérée soit :

$$S(q) = \sum_{\alpha, \beta}^{n, n} \langle f_{\alpha}(q) f_{\beta}(-q) \rangle \langle e^{iq(R_{\alpha} - R_{\beta})} \rangle = n \langle f_{\alpha}(q) f_{\alpha}(-q) \rangle + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha}^{n, n-1} \langle f_{\alpha}(q) \rangle \langle f_{\beta}(-q) \rangle \langle \exp[iq(R_{\alpha} - R_{\beta})] \rangle$$

$$S(q) = n \langle f(q) f(-q) \rangle + \sum_{\alpha, \beta \neq \alpha}^{n, n-1} \langle f_{\alpha}(q) \rangle \langle f_{\beta}(-q) \rangle \langle e^{iq(R_{\alpha} - R_{\beta})} \rangle = n \langle f(q) f(-q) \rangle - \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle + \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle G(q)$$

$$S(q) = n [\langle f(q) f(-q) \rangle - \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle] + \langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle G(q) \quad (47)$$

Notons que les deux termes de cette équation sont toujours positifs et que le premier est nul à $q = 0$.

Regardons ce que devient cette équation dans les cas particuliers suivants :

Particules à symétrie sphérique, Fig. 14a, $\langle f(q) \rangle \langle f(-q) \rangle = \langle f(q) \rangle^2 = \langle f(q) f(-q) \rangle = N^2 P(q)$, la fonction de diffusion est le produit du facteur de forme par le facteur de structure :

$$S(q) = N^2 P(q) G(q) \quad (48)$$

Pour les systèmes isotropes de particules centrosymétriques, pour lesquelles à tout DE (i) en position $\mathbf{l}_i$ correspond un DE (j) en position $\mathbf{l}_j = -\mathbf{l}_i$ on a :

$$S(q) = n [N^2 P(q) - \langle f(q) \rangle^2] + \langle f(q) \rangle^2 G(q) \quad (49)$$

Pour insister sur la différence qui existe entre les Eq. 48 et 49, calculons les fonctions $N^2 P(q)$ et $\langle f(q) \rangle^2$ pour un cylindre pouvant prendre toutes les orientations.

$$P(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} C^2(q, H, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha \quad \langle f(q) \rangle = N \int_0^{\frac{\pi}{2}} C(q, H, R, \alpha) \sin \alpha d\alpha$$

La Fig. 15 montre les courbes correspondantes obtenues pour un cylindre de 20nm de long et de 1nm de rayon et pour un palet de 20nm de rayon et de 1nm de haut. La différence est toujours visible mais moins sensible pour le palet qui est un objet plus compact. L'Eq. 49 est donc à utiliser avec précautions.

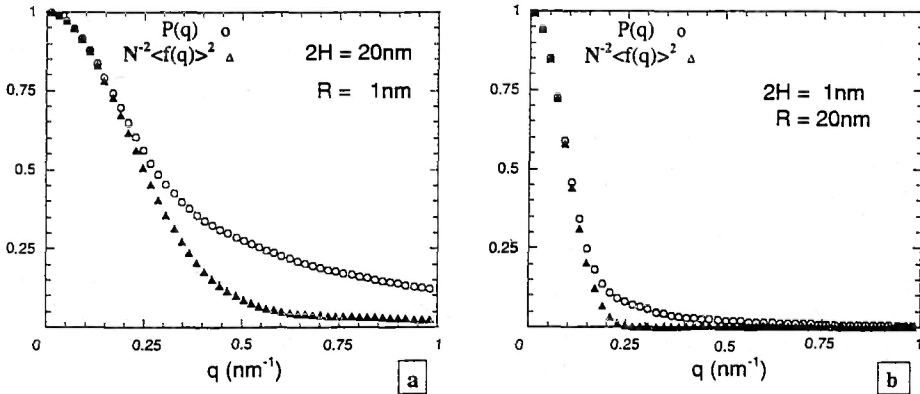


Fig. 15 – Tracés de $P(q) = \langle f^2(q) \rangle$ et $\langle f(q) \rangle^2$ pour un cylindre allongé (a) et pour un palet (b).

Pratiquement, il arrive que $G(q)$ tende vers n pour les grandes valeurs de q ce qui implique que $S(q)$ tend vers $nN^2 P(q)$. Aux grandes valeurs de q ($qR_g \gg 1$), il est généralement admis que le terme d'interférence est négligeable et que seul le facteur de forme est mesuré.

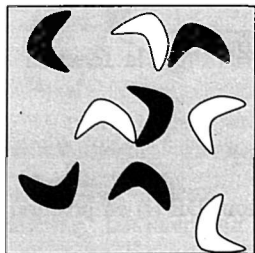
Les relations à utiliser dépendent donc essentiellement du type de particules. Dans le cas de sphères, c'est l'Eq. 48 qui est souvent utilisée. Pour un polymère, on ne sait ni situer le centre de masse, ni a fortiori, définir $f(q)$. Dans ce cas il est donc préférable d'utiliser l'équation suivante :

$$S(q) = nN^2 P(q) + n^2 S_2(q) \quad (50)$$

Mesures du facteur de forme en solution diluée. Lorsque le système comporte des particules dont le facteur de forme $P(q)$ ne dépend pas de la concentration, le plus simple, lorsque c'est possible, est d'extraire la fonction $P(q)$ par extrapolation à concentration nulle. Ensuite la fonction $G(q,n)$ ou $S_2(q,n)$ est déduite par soustraction du signal total. Cette opération nécessite que les particules soient éloignées les unes des autres ($nR_g^3 \ll V$) ce qui caractérise une *solution diluée*.

Si l'extrapolation n'est pas possible, la diffusion peut être proportionnelle au facteur de forme si la solution est extrêmement diluée. L'intensité devra être alors directement proportionnelle à la concentration c , le terme en c^2 étant négligeable.

Mesures du facteur de forme : mélange de particules marquées et non marquées. Il est parfois possible de déterminer directement le facteur de forme d'une particule au sein de la solution à une



concentration donnée. Pour cela un mélange de xn particules marquées (indice D) de longueur de contraste b_D et $(1-x)n$ non marquées (H, b_H) est réalisé. L'intensité diffusée, en appliquant l'Eq. 14 à ce système binaire, s'écrit :

$$\sigma_\Omega(q) = b_D^2 S_{DD}(q) + 2b_D b_H S_{DH}(q) + b_H^2 S_{HH}(q) \quad (51)$$

$$\text{avec} \quad \begin{cases} S_{DD}(q) = xn N^2 P(q,n) + x^2 n^2 S_2(q,n) \\ S_{DH}(q) = x(1-x)n^2 S_2(q,n) \\ S_{HH}(q) = (1-x)n N^2 P(q,n) + (1-x)^2 n^2 S_2(q,n) \end{cases} \quad (52)$$

Fig. 16 - Solution de $x\%$ de particules marquées et $(1-x)\%$ de particules normales. Elle permet d'obtenir le facteur de forme d'une particule à cette concentration.

Finalement $\sigma_\Omega(q)$ est:

$$\sigma_\Omega(q) = \langle b^2(x) \rangle n N^2 P(q,n) + \langle b(x) \rangle^2 n^2 S_2(q,n) \quad (53)$$

$$\text{où} \quad \langle b^2(x) \rangle = x b_D^2 + (1-x) b_H^2 \quad \text{et} \quad \langle b(x) \rangle = x b_D + (1-x) b_H$$

Ici aussi, comme pour les Eq. 7 et 47, ajouter et retrancher $\langle b(x) \rangle^2 N^2 P(q,n)$ au deuxième terme de l'Eq. 53 permet d'introduire $S(q)$. Pratiquement l'écart quadratique moyen

$$\langle b^2(x) \rangle - \langle b(x) \rangle^2 = (b_D - b_H)^2 = (a_D - a_H)^2$$

ne dépend que des longueurs de diffusion cohérente a_D et a_H des diffuseurs élémentaires D et H car ils ont le même volume ce qui élimine le solvant. Ceci conduit à une généralisation plus complète de l'Eq. 9:

$$\sigma_\Omega(q) = x(1-x)(a_D - a_H)^2 n N^2 P(q,n) + \langle b(x) \rangle^2 S(q) \quad (54)$$

Ainsi deux mesures effectuées sur deux échantillons de même concentration ayant deux valeurs de x différentes permettent d'obtenir les fonctions $P(q,n)$ et $S_2(q,n)$ ou $G(q)$.

Cette méthode a été beaucoup utilisée dans le domaine des polymères^{42,43,44} car leur conformation dépend beaucoup de la concentration et que le marquage par deutériation ne pose pas de problèmes insurmontables.

La méthode de contraste moyen nul⁴⁵ (CMN) simplifie encore cette mesure de $P(q)$. Elle consiste à annuler le contraste moyen $\langle b(x) \rangle$ dans l'équation ci-dessus. Comme l'intensité sera maximum pour $x=1/2$, il faut choisir $b_D = -b_H = b = (a_D - a_H)/2$ soit :

$$\sigma_\Omega(q) = b^2 n N^2 P(q,n) \quad (55)$$

Obtenir ces conditions de contraste moyen nul n'est pas facile. Si le milieu homogène est un solvant organique, cela peut être fait en utilisant la **variation de contraste**⁴⁶. Celle ci consiste à utiliser comme solvant un mélange contenant $y\%$ (volume par volume) molécules marquées de longueur de diffusion cohérente a_{sD} et $(1-y)\%$ molécules ordinaires a_{sH} . Dans ces conditions, la longueur de diffusion cohérente moyenne $a_s(y)$ du solvant et la longueur de contraste d'un DE de particule s'écrivent :

$$a_s(y) = y a_{sD} + (1-y) a_{sH} ; \quad b_\alpha(y) = a_\alpha - a_s(y) \quad v_\alpha / v_s. \quad (56)$$

Avec les solvants organiques, cette méthode est très puissante car la substitution des protons par des deutons produit des variations continues de la longueur de contraste allant de 1 à 9. Soient des variations de 1 à 100 de l'intensité diffusée, suffisantes même si y ne peut varier que de 0 à 1. La variation de contraste est extrêmement utile pour les études de systèmes mixtes du chapitre 4.

3.5. Exemple : interaction entre polymères en solution

Cet exemple décrit la détermination expérimentale du terme d'interférences de particules en solution par la méthode du contraste moyen nul. L'expérience a pour but de déterminer la dépendance en q de $S_2(q, n)$ pour une solution de polymères en bon solvant⁴⁷.

La **prévision théorique**⁴⁸ peut être déduite d'une loi d'échelle comme c'est souvent le cas en physique des polymères³⁷. A la limite de la concentration nulle, R_g étant la seule dimension du système, $S_2(q, 0)$ est supposée varier comme

$$S_2(q, 0) \sim -A_2 f(qR_g) \quad (57)$$

Quand q tend vers zéro, $S_2(q, 0)$ tend vers le covolume, $A_2 \sim R_g^d$ (d est la dimension de l'espace : $d=3$ le plus souvent). Si la fonction $S_2(q, 0)$ suit une loi d'échelle aux grandes valeurs de q , l'Eq. 57 devient :

$$S_2(q, 0) \sim -A_2 (qR_g)^\alpha \sim R_g^d (qR_g)^\alpha \quad qR_g \gg 1$$

Aux grandes valeurs de q , $S_2(q, 0)$ doit être indépendante de R_g donc α vaut $-d$. La prédiction théorique est ainsi :

$$S_2(q, 0) \sim -q^{-d} \quad (58)$$

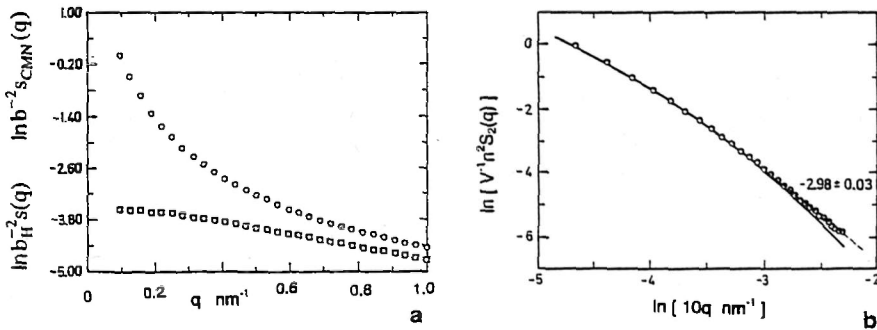


Fig. 17a – Tracé semi-log en fonction du vecteur de diffusion de la fonction de diffusion totale ($\square$) de la solution et du facteur de forme ($\circ$) d'une chaîne dans cette même solution, obtenu par la méthode CMN. $p = nN/V$ est la concentration en monomères de la solution. Les données proviennent de la référence 48.

Fig. 17b – Tracé log-de l'opposé de la fonction interchaîne $S_2(q)$ obtenue de la différence des deux courbes de la Fig. 17a. La courbe en trait continu est l'ajustement des données avec une RPA (ref. 48). La courbe en tireté obtenue pour $q\xi > 1$ a une pente en bon agrément avec $d=3$ la dimension de l'espace.

L'**expérience**⁴⁸ est effectuée à l'aide de deux solutions. L'une contenant 0.1 g cm^{-3} de polystyrène (C_8H_8)_N, de masse moléculaire $M_w = 10^6$, dissous dans du toluène deutérié (C_7D_8). L'intensité diffusée par unité de volume $s(q)$ par cet échantillon est :

$$s(q) = V^{-1} \sigma_\Omega(q) = p b_H^2 [NP(q, n) + (n/N) S_2(q, n)] \quad (59)$$

avec $b_H = -6.86 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $p = nN/V$.

La deuxième solution est préparée dans les conditions du contraste moyen nul (CMN). Elle contient 50% du polymère H précédent et 50% de polymère D ayant un nombre de monomères très voisin ($M_w = 10^6$). Le solvant est un mélange de toluène H et D avec $y = 65\%$. L'intensité diffusée est :

$$s_{\text{CMN}}(q) = p b^2 NP(q, n) \quad (60)$$

avec $\rho = nN/V$ et, ici, $b = 4.16 \cdot 10^{-12}$ cm.

L'expérience de diffusion de neutrons aux petits angles est effectuée sur le spectromètre PACE au LLB avec un domaine de valeurs q comprises entre $9.4 \cdot 10^{-3}$ et $0.1 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité absolue $s(q)$, en cm^{-1} , est déduite de la mesure du nombre de neutrons dans le faisceau incident mesuré sur le multidétecteur.⁹ La Fig. 17 montre les courbes $b_H^{-2} s(q)$ et $b^{-2} s_{\text{CMN}}(q)$ en 10^{-24} cm^{-3} . Le tracé est en semi-log car les fluctuations de concentration sont beaucoup plus importantes dans le cas CMN. Le terme d'interférence est obtenu de la différence de ces courbes :

$$V^{-1} n^2 S_2(q, n) = b_H^{-2} s(q) - b^{-2} s_{\text{CMN}}(q)$$

La fonction $S_2(q, n)$ est négative car les interactions entre monomères sont répulsives. Son tracé log-log en fonction de q est donné Fig. 17b. Aux grandes valeurs de q , la pente 2.98 ± 0.03 est en très bon agrément avec la prévision théorique $d=3$.

Il peut paraître surprenant de vérifier, en solution semi-diluée, une prévision faite pour le régime dilué. C'est un résultat connu^{47,15,37} des solutions de polymères qui montre qu'à grand q ($q\xi > 1$, ξ est la taille du blob de la solution semi-diluée), les variations des solutions diluées et semi diluées sont analogues. Notons, Fig. 17b que la position du changement de comportement correspond justement à la valeur de ξ^{-1} .

Le résultat, $S_2(q) \sim -q^{-d}$, confirme l'existence d'une décroissance rapide de cette fonction. Comme l'exposant d n'est pas spécifique des polymères, ce résultat pourrait être une caractéristique générale de l'interaction entre particules diffuses.

4. SYSTÈMES COMPLEXES OU SYSTÈMES DE PARTICULES HÉTÉROGÈNES

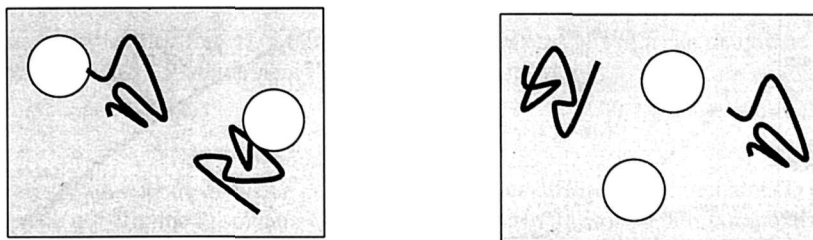


Fig. 18 – Exemples de systèmes complexes : (a) un système binaire de particules hétérogènes et (b) un système complexe de particules homogènes.

Nous abordons maintenant le cas des systèmes plus complexes que sont : i - les systèmes binaires où chaque particule est dite hétérogène car elle comprend des diffuseurs élémentaires (DE) de plusieurs espèces chimiques, voir Fig. 18a. ii - des systèmes comportant différentes espèces de particules homogènes, comme sur la Fig. 18b, ou non. Formellement ces systèmes soulèvent des difficultés similaires que l'on ne sait pas résoudre en général.

Dans un premier temps, la forme de l'intensité diffusée par le seul cas i, Fig. 18a, va être formulé. Ceci permettra de montrer les problèmes à résoudre. Les n particules, dans le milieu homogène de DE (a_s, v_s), sont maintenant composées chacune de N_α DE d'espèces chimiques différentes (a_α, v_α) $\alpha = 1, \dots, m$. Pour un tel système, l'intensité s'écrit, Eq. 14 :

$$\sigma_\Omega(q) = \sum_{\alpha, \beta} b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(q) \quad , \quad b_\alpha = a_\alpha - a_s(v_\alpha/v_s) \quad q < q^*$$

$S_{\alpha\beta}(q)$ sont les facteurs de structure partiels qui peuvent, ici aussi, être séparés en fonctions de diffusion intra- $S^1_{\alpha\beta}(q, n)$ et inter- $S^2_{\alpha\beta}(q, n)$ particule, soit :

$$S_{\alpha\beta}(q) = n S^1_{\alpha\beta}(q, n) + n^2 S^2_{\alpha\beta}(q, n) \quad (61)$$

Dans le cas de particules à symétrie sphérique, il est aussi possible d'introduire la fonction de diffusion $G(q)$ entre centres de masse comme pour l'Eq. 48 :

$$\sigma_{\Omega}(q) = n \left(\sum_{\alpha, \beta} b_{\alpha} b_{\beta} S'_{\alpha\beta}(q) \right) G(q) \quad (62)$$

Ainsi, aux difficultés rencontrées dans le cas des systèmes binaires simples du Chapitre 3, s'ajoutent celles provenant d'une mesure d'intensité qui mélange intimement les longueurs de contraste de la technique et les fonctions de diffusion. Séparer ces fonctions est un problème difficile qui n'a pas de solution générale^{49,50} même dans le cas simple des particules ne comportant que deux espèces de DE, sans interaction que nous allons étudier maintenant.

Particules hétérogènes ne comportant que deux espèces de DE. Lorsque $\alpha=1$ ou 2, comme c'est le cas Fig. 18a, l'intensité s'écrit :

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_1^2 S_{11}(q) + 2b_1 b_2 S_{12}(q) + b_2^2 S_{22}(q) \quad (63)$$

où les fonctions $S_{\alpha\beta}(q)$ comportent des termes intra et inter particules. Le problème est plus simple lorsque les particules sont sans interaction. Dans ces conditions, l'intensité est n fois celle diffusée par une particule.

$$n^{-1} \sigma_{\Omega}(q) = b_1^2 S'_{11}(q) + 2b_1 b_2 S'_{12}(q) + b_2^2 S'_{22}(q) \quad (64)$$

De l'intensité extrapolée à $q = 0$,

$$\sigma_{\Omega}(0) = n(b_1 N_1 + b_2 N_2)^2 = nN^2 \langle b \rangle^2 \quad (65)$$

seule une masse apparente est obtenue ; elle peut être nulle. On ne peut l'obtenir que si tous les éléments de la solution sont connus, en particulier N_1 et N_2 .

Le développement aux petites valeurs de q de l'intensité donne^{21, 49,50} un rayon de giration apparent, R_{app}

$$\sigma_{\Omega}(0) = nN^2 \langle b \rangle^2 [1 - (qR_{app})^2/3] ; R_{app}^2 = z R_1^2 + (1-z) R_2^2 + z(1-z) g_{12}^2 ; z = N_1 b_1 / N \langle b \rangle \quad (66)$$

où R_1 et R_2 sont les rayons de giration des parties 1 et 2 de la particule et la distance g_{12} qui sépare leurs centres de masse (si la particule est à symétrie sphérique $g_{12} = 0$). Ce rayon est un faux carré car il peut être positif, négatif ou nul et même diverger. Il est difficile d'en déduire R_1 et R_2 . Par ailleurs, utiliser ce développement en q nécessite d'être dans le domaine de Guinier, $qR_{app} < 1$, ce qui n'est pas toujours facile compte tenu de la variété de valeurs que peut prendre R_{app} . Les Eq. 64 et 65 sont généralisables^{49,50} au cas de m espèces différentes de diffuseurs.

L'interprétation des courbes de diffusion pose des problèmes difficiles que peut parfois résoudre la diffusion de neutrons lorsqu'il est possible d'utiliser la substitution isotopique comme méthode de marquage. En particulier, lorsque le milieu homogène est un solvant organique. Ce sont les méthodes parmi les plus utilisées qui vont être décrites maintenant.

4.1. La variation de contraste

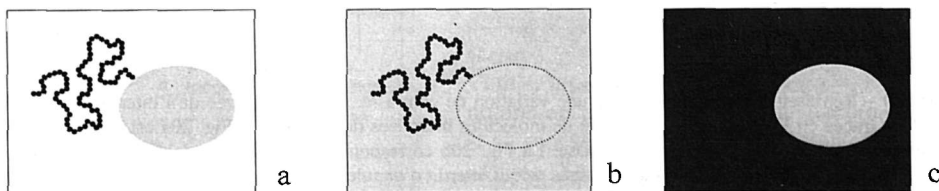


Fig. 19 – La variation de contraste obtenue par des mélanges de molécules marquées et non marquées de solvant peut permettre d'éteindre le signal du grain (b) ou celui du polymère (c) qui y est adsorbé (a).

Principe de la variation de contraste - Déjà évoquée chapitre 3.3 (cf. Eq.56), cette méthode consiste à faire varier la longueur de contraste en mettant $y\%$ de molécules marquées (a_{sD} , v_s) dans le solvant ordinaire (a_{sH} , v_s). Cette longueur devient, ainsi, une fonction linéaire de y

$$b_{\alpha}(y) = a_{\alpha} - [y a_{sD} + (1-y) a_{sH}] v_{\alpha} / v_s.$$

En jouant sur y , il est possible de faire de l'**extinction de contraste** en obtenant soit la valeur y_1 pour laquelle $b_1(y_1)=0$ et l'intensité ne dépend plus que de $S_{22}(q)$, soit celle y_2 pour laquelle $b_2(y_2)=0$ et l'intensité ne dépend plus que de $S_{11}(q)$:

$$\sigma_{\Omega}(q) = b_1^2(y_2)S_{11}(q) \quad \text{ou} \quad \sigma_{\Omega}(q) = b_2^2(y_1)S_{22}(q)$$

Dans ces conditions, le système devient un système de particules homogènes qu'il est possible de traiter comme dans le chapitre 3. Cependant, il n'est pas toujours possible d'éteindre le contraste. Il suffit alors d'utiliser trois solutions obtenues avec trois valeurs de y différentes pour avoir trois intensités diffusées permettant d'obtenir $S_{11}(q)$, $S_{12}(q)$ et $S_{22}(q)$ en résolvant le système de trois équations à trois inconnues. C'est le principe de la variation de contraste dont des exemples sont donnés dans d'autres chapitres^{51,52,32} de cet ouvrage.

Notons que $\sigma_{\Omega}(q,y)$ est une équation du deuxième degré en y . Donc, quel que soit le nombre de mesures faites avec des valeurs de y différentes, on n'obtiendra jamais que trois fonctions. La variation de contraste devrait permettre de résoudre toutes les fonctions d'un système à deux constituants dans un milieu homogène. Pour les systèmes plus complexes, elle ne pourra apporter que des solutions partielles.

Pratiquement, il n'est plus possible d'annuler le contraste sauf dans certains cas à $q=0$ et encore pour des particules sans interaction ou à symétrie sphérique. Ce sont ces cas que nous considérons dans la suite.

Particules monomoléculaires. Ces particules ont toutes la même taille comme c'est le cas pour les macromolécules biologiques. Dans ces conditions on a :

$$\sigma_{\Omega}(0) = n \langle (b_1 N_1 + b_2 N_2)^2 \rangle = n [b_1(y) N_1 + b_2(y) N_2]^2 \quad (67)$$

En traçant la racine carrée de l'intensité, il est possible de déterminer la fraction y_1 de molécules de solvant marqué qui annule cette intensité comme sur la Fig. 20a. Comme le signe de cette racine carrée est indéterminé, il y a bien souvent une ambiguïté pour savoir si la valeur de y_1 est comprise entre 0 et 1 ou non. La valeur de y_1 permet de trouver le rapport N_1/N_2 .

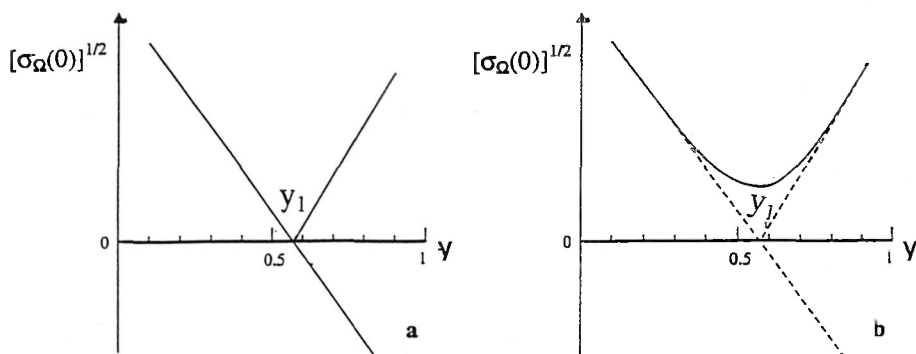


Fig. 20 – Représentation schématique d'une variation de contraste. La racine carrée de l'intensité extrapolée à $q=0$ est tracée en fonction de y la fraction de molécules marquées du solvant. La Fig. 20a est obtenue pour une solution de particules ayant la même masse. La Fig. 20b correspond à un ensemble de particules hétérogènes ayant une distribution de masses moléculaires ce qui interdit d'annuler l'intensité.

Particules polymoléculaires. Avec ces particules, la valeur moyenne du carré n'est plus le carré des valeurs moyennes dans l'Eq. 67 donc :

$$\begin{aligned} n^{-1} \sigma_{\Omega}(0) &= \langle N_1^2 \rangle b_1^2 + \langle N_2^2 \rangle b_2^2 + 2 \langle N_1 \rangle \langle N_2 \rangle b_1 b_2 \\ &= (\langle N_1^2 \rangle - \langle N_1 \rangle^2) b_1^2 + (\langle N_2^2 \rangle - \langle N_2 \rangle^2) b_2^2 + [b_1(y) \langle N_1 \rangle + b_2(y) \langle N_2 \rangle]^2 \quad (68) \end{aligned}$$

Dans ces conditions, la racine carrée de l'intensité ne peut plus s'annuler (Fig. 20b) mais passe par un minimum dont la valeur est la racine carrée de la somme des carrés des écarts quadratiques moyens des distributions de N_1 et N_2 .

Exemple. C'est par cette technique que Stuhrman⁴⁶ a pu montrer la masse de fer transportée par la ferritine. Dans ce cas,

$$n^{-1}\sigma_{\Omega}(0) = (\langle N_{Fe}^2 \rangle - \langle N_{Fe} \rangle^2) b_{Fe}^2 + [b_{Fe}(y) \langle N_{Fe} \rangle + b_2(y) \langle N_2 \rangle]^2$$

En utilisant la masse (460 000) de protéine sans fer, l'apo-ferritine, il a obtenu de y_1 la masse moyenne (600 000) de la ferritine et son écart quadratique moyen (200 000) de la valeur absolue de l'intensité minimum mesurée pour $y = y_1$.

Attention, pour la variation de contraste dans l'eau, il ne faut pas oublier la possibilité d'échanges entre les protons de la macromolécule et les deutons du solvant. Il faut les prendre en compte dans les valeurs des longueurs de contraste en considérant que tous les protons échangeables seront remplacés par un nombre d'atomes D avec une probabilité proportionnelle au nombre de molécules d'eau lourde dans l'eau.

4.2. Bruit de fond diffusé par un mélange solvant-solvant deutérié

Considérons un solvant contenant yn molécules D. Le calcul complet de l'intensité diffusée est fait ref. 11 p. 30. Il est possible de le retrouver en disant que le bruit de fond incohérent usuel est la somme de celui de chacun des atomes soit :

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}^{inc} = \rho[y(a_{sD}^{inc})^2 + (1-y)(a_{sH}^{inc})^2] \quad (69)$$

A cette diffusion incohérente s'ajoute une intensité cohérente qui comporte un terme de mélange, comme dans l'Eq. 34 mais avec un facteur de forme égal à l'unité pour $q < q^*$. Ce terme est de ce fait un bruit de fond plat qui est un **terme incohérent de mélange** même s'il fait intervenir les longueurs de diffusion cohérente des atomes

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}^{mél} = \rho y(1-y)(a_{sD} - a_{sH})^2 \quad (70)$$

En toute rigueur, l'intensité cohérente fait également intervenir la compressibilité isotherme χ_T , pour $q < q^*$:

$$V^{-1}\sigma_{\Omega}(0) = \rho^2 \langle a_s(y) \rangle^2 kT\chi_T \quad (71)$$

Ces trois termes sont importants car ils interviennent dans la soustraction du bruit de fond des solutions.

Exemple du benzène. Il s'agit du mélange yn molécules de C_6D_6 et $(1-y)n$ de C_6H_6 . L'intensité est calculée, suivant les trois équations ci-dessus, avec les données numériques. Le volume molaire partiel v est obtenu à partir de la masse volumique, $\rho = n/V = v^{-1} = 6.76 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3$. Il est indépendant de la deutériation. Les différentes longueurs de diffusion sont :

$(a_{C_6H_6}^{inc})^2 = 38.4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, $(a_{C_6D_6}^{inc})^2 = 0.98 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, $a_{C_6D_6} = 7.991 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, $a_{C_6H_6} = 1.75 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$, notons en passant que $a_{C_6D_6} - a_{C_6H_6} = 6(a_D - a_H)$ où a_D et a_H sont les longueurs de diffusion cohérentes des atomes D et H. Le terme de mélange est donc $V^{-1}\sigma_{\Omega}^{mél} = \rho y(1-y) 36 (a_D - a_H)^2$. Quant au terme de compressibilité isotherme, à 25°C, c'est $kT\chi_T = 3.95 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

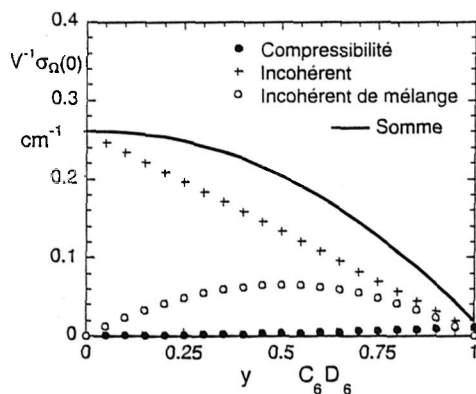


Fig. 21 - Variation des trois composantes du bruit de fond diffusé par du benzène, C_6H_6 , contenant une fraction y de C_6D_6 .

La Fig. 21 montre la variation de ces trois bruits de fond. **Il apparaît que le terme de compressibilité reste toujours inférieur à 10^{-2} cm^{-1} donc pratiquement négligeable. Quant au terme de mélange il peut atteindre 50% du signal incohérent usuel qui est le terme prédominant. C'est un résultat exemplaire.**

Exemple de l'eau. Un raisonnement similaire à celui utilisé pour le benzène, conduirait pour un mélange $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$, uniquement, à un terme incohérent de mélange¹¹

$$V^{-1} \sigma_{\Omega}^{\text{mél}} = \rho y(1-y) 4 (a_D - a_H)^2 \quad (72).$$

En réalité, il faut tenir compte des échanges H D entre molécules d'eau. Ces échanges sont instantanés et considérés comme totalement aléatoires. Le terme de mélange, $\sigma_{\Omega}^{\text{mél}} \sim \langle (a_s(y))^2 \rangle - \langle a_s(y) \rangle^2$, doit donc tenir compte des probabilités y^2 d'avoir une molécule DDO , de celle $(1-y)^2$ d'avoir HHO et de celle $2y(1-y)$ d'avoir HDO ou DHO . Dans ces conditions, la valeur moyenne de la longueur de diffusion est :

$$\langle a_s(y) \rangle = y^2 a_{\text{D}_2\text{O}} + 2y(1-y) a_{\text{DHO}} + (1-y)^2 a_{\text{H}_2\text{O}} = y a_{\text{D}_2\text{O}} + (1-y) a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (73)$$

Elle reste comme s'il n'y avait pas eu d'échange car $a_{\text{DHO}} = (a_{\text{D}_2\text{O}} + a_{\text{H}_2\text{O}})/2$. Par contre, le terme quadratique lui change.

$$\langle [a_s(y)]^2 \rangle = y^2 (a_{\text{D}_2\text{O}})^2 + 2y(1-y) (a_{\text{DHO}})^2 + (1-y)^2 (a_{\text{H}_2\text{O}})^2$$

Le terme incohérent de mélange devient ainsi :

$$V^{-1} \sigma_{\Omega}^{\text{mél}} = \langle (a_s(y))^2 \rangle - \langle a_s(y) \rangle^2 = \rho y(1-y) 2 (a_D - a_H)^2 \quad (74).$$

La comparaison avec l'Eq. 72 montre que l'incohérent de mélange peut être diminué d'un facteur deux par les échanges isotopiques à l'intérieur du solvant !

4.3. Marquage sélectif : méthode de triangulation⁵³

La méthode de triangulation est un bon exemple de marquage sélectif. Elle a pour objet de déterminer la distance ℓ entre deux sous unités 1 et 2 d'une particule. Elle consiste à faire quatre expériences : une avec des sous unités ordinaires, une avec les deux sous unités deutériées, une avec la sous unité 1 deutériée et, enfin, une avec la sous unité 2 deutériée. Puis à ajouter et retrancher ces intensités de la façon représentée Fig. 22.

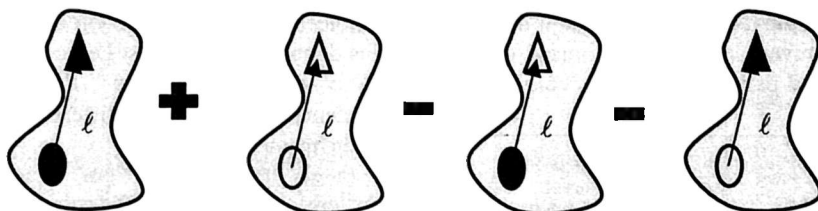


Fig. 22 – Schéma de la combinaison des intensités permettant de déterminer la distance ℓ entre deux sous unités d'une particule. Une sous unité deutériée est colorée en noir.

En effet, l'intensité obtenue par cette combinaison s'écrit suivant l'Eq. 61 :

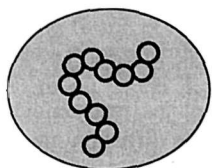
$$\begin{aligned} n^{-1} \Sigma_{\Omega}(q) = & + [b_{1D}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1D}b_{2D} S_{12}^1(q) + b_{2D}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \\ & + [b_{1H}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1H}b_{2H} S_{12}^1(q) + b_{2H}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \\ & - [b_{1H}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1H}b_{2D} S_{12}^1(q) + b_{2D}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \\ & - [b_{1D}^2 S_{11}^1(q) + 2b_{1D}b_{2H} S_{12}^1(q) + b_{2H}^2 S_{22}^1(q) + \dots] \end{aligned}$$

$$n^{-1} \Sigma_{\Omega}(q) = 2(b_{1H} - b_{1D})(b_{2H} - b_{2D}) S_{12}^1(q) \approx 2(b_{1H} - b_{1D})(b_{2H} - b_{2D}) \sin(q\ell)/q\ell$$

Cette relation est correcte qu'il y ait ou non des interactions entre les particules car les termes correspondants se retranchent.

Cette méthode a été utilisée⁵⁴ d'abord à Brookhaven pour déterminer les positions relatives des 21 protéines du ribosome 30S. Cette expérience a duré une quinzaine d'années car elle représente un énorme travail de marquage spécifique.

4.4. La méthode de triple substitution isotopique⁵⁵



Cette méthode permet de déterminer le facteur de forme $S^1_{11}(q,n)$ d'une sous unité (le polymère sur la figure ci-contre) $\alpha = 1$ d'une particule hétérogène quelconque en solution. Elle consiste à soustraire les intensités diffusées par deux solutions contenant des particules astucieusement marquées. Voyons comment :

L'intensité diffusée par une solution de n particules ordinaires s'écrit en mettant en évidence les termes contenant la longueur de contraste b_1 des DE de cette sous unité :

$$\sigma_{\Omega}(q,n,b_1, b_{\alpha \neq 1}) = b_1^2 S^1_{11}(q,n) + 2b_1 A(q,n,b_{\alpha \neq 1}) + B(q,n,b_{\alpha \neq 1}, b_{\beta \neq 1}) \quad (75)$$

La première solution contient xn particules ayant la sous unité 1 marquée, indice D, et $(1-x)n$ particules ordinaires, H, (cf. la partie gauche de la Fig. 23). L'intensité diffusée par cette solution fait, ici encore, intervenir les longueurs $\langle b_1(x) \rangle^2$ et $\langle b_1^2(x) \rangle$ pour pondérer les termes inter et intra sous unités soit

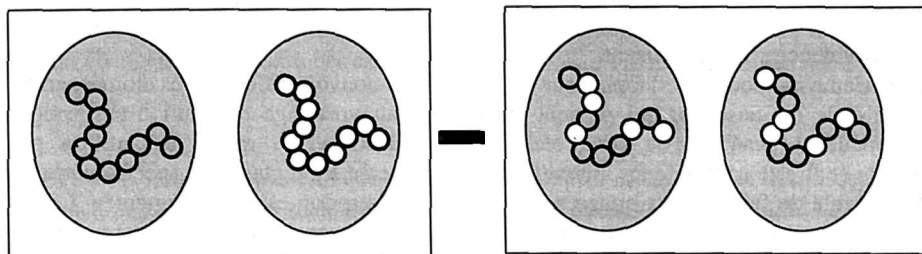
$$n \langle b_1^2(x) \rangle S^1_{11}(q,n) + n^2 \langle b_1(x) \rangle^2 S^2_{11}(q,n) = nx(1-x) (b_{1D} - b_{1H})^2 S^1_{11}(q,n) + \langle b_1(x) \rangle^2 S^1_{11}(q,n)$$


Fig. 23 – Principe de la triple substitution isotopique : si l'on soustrait à l'intensité diffusée par une solution contenant xn particules dont une sous unité est marquée et $(1-x)n$ particules ordinaires, l'intensité diffusée par une solution dont toutes les particules ont ces sous unités avec un taux de marquage aléatoire x , on obtient un signal uniquement proportionnel au facteur de forme de la sous unité considérée.

En définissant par $\sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1})$

$$\sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1}) = \langle b_1(x) \rangle^2 S^1_{11}(q,n) + 2 \langle b_1(x) \rangle A(q,n,b_{\alpha \neq 1}) + B(q,n,b_{\alpha \neq 1}, b_{\beta \neq 1}),$$

l'intensité diffusée par une solution de particules dont la longueur de diffusion b_1 serait $\langle b_1(x) \rangle$, on obtient :

$$\sigma_{\Omega}(q,n,b_1,b_{\alpha \neq 1},x) = nx(1-x) (a_{1D} - a_{1H})^2 S^1_{11}(q,n) + \sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1}) \quad (76)$$

Si la deuxième solution diffuse une intensité $\sigma_{\Omega}(q,n, \langle b_1(x) \rangle, b_{\alpha \neq 1})$, il n'y aura plus qu'à soustraire cette intensité de l'Eq. 76 pour obtenir le facteur de forme recherché. Une telle solution est obtenue avec la troisième substitution qui consiste à marquer, de façon aléatoire, une fraction x des sous unités 1 de toutes les particules (comme sur la partie droite de la Fig. 23). Dans ces conditions, la longueur de contraste moyenne de la sous unité sera $\langle b_1(x) \rangle$ et le terme quadratique, $\langle b_1^2(x) \rangle$ donnera lieu à un terme incohérent de mélange monomères D monomères H : $nN_1x(1-x) (a_{1D} - a_{1H})^2$.

La difficulté de cette méthode est bien entendu d'obtenir des sous unités marquées de façon aléatoire et de s'en assurer. Elle a été utilisée⁵⁶ pour l'étude d'une molécule biologique dont le marquage de la sous unité pouvait être obtenu par échange isotopique dans le bon mélange eau légère eau lourde. Il serait également possible de l'utiliser avec des polymères puisqu'il vient d'être montré⁵⁷ qu'il était possible de les marquer de façon aléatoire. Il a été proposé⁵⁸ d'arriver au même résultat en remplaçant le marquage aléatoire par une variation de contraste particulière utilisant la méthode de contraste moyen nul.

4.5. Les R.X et la variation de contraste

En diffusion de R. X aux petits angles (DXPA), il est également possible de faire varier le contraste. Deux méthodes sont utilisées.

La première²⁰ est destinée aux études des particules hétérogènes que sont les macromolécules biologiques dans l'eau. Elle consiste à changer la densité électronique (la longueur de diffusion moyenne) de l'eau en introduisant du sel ou des substances considérées comme inactives comme la glycérine ou le saccharose. Outre le changement d'espèce chimique des molécules de solvant, l'inconvénient majeur de cette méthode provient de l'étrécissement du domaine de variation obtenu lorsque la fraction de ces molécules passe de 0 à 1. En effet ce domaine reste cinq fois plus étroit que celui obtenu avec des mélanges D₂O/H₂O. Ce sont les raisons pour lesquelles cette méthode est pratiquement abandonnée depuis le développement de la DNPA. Elle peut rester utile en cas d'échanges H/D non contrôlables ou si le contenu de solvant dans la macromolécule est recherché. En effet, en DNPA, l'eau (ou le solvant) contenue dans une macromolécule a un contraste nul par rapport à l'eau (ou le solvant) du milieu et elle ne peut apparaître dans la masse moléculaire mesurée qui sera toujours celle de l'extrait sec même si la macromolécule est gonflée d'eau. Par contre, si la glycérine ne pénètre pas, la masse mesurée avec les R. X mettra la masse de cette eau en évidence. Notons que la valeur du rayon de giration peut mettre ce gonflement en évidence s'il est suffisant.

La deuxième méthode^{20,59} s'appuie sur la variation du pouvoir diffusant des atomes, en fonction de la longueur d'onde du faisceau, qui devient importante au voisinage du seuil d'absorption, c'est la diffusion anormale. L'avantage de cette technique est d'utiliser le même échantillon puisque les changements de contraste sont obtenus uniquement en changeant les réglages du spectromètre. Par contre, il n'est pas possible de faire du marquage spécifique et l'absorption est très augmentée. Cette diffusion anormale est surtout observable, pour des longueurs d'onde raisonnables (0.2-0.6nm), avec des atomes lourds comme les métaux mais pas avec les éléments légers que sont l'hydrogène, le carbone et l'oxygène. C'est donc un outil bien mieux adapté à la métallurgie qu'à la matière molle. Comme ce phénomène est observable avec le soufre ou le phosphore, il peut être utile avec les molécules biologiques. Dans ce cas les atomes concernés sont peu nombreux mais la faiblesse de la diffusion est compensée par les flux de photons très intenses des rayonnements synchrotrons. De ce point de vue, DNPA et DXPA sont deux techniques très complémentaires.

5. DIFFICULTÉS DE LA SUBSTITUTION ISOTOPIQUE

Le principal avantage de la diffusion de neutrons aux petits angles, nucléaire, provient de la substitution isotopique. Cette méthode de marquage présente un certain nombre d'inconvénients sur lesquels il est nécessaire d'insister maintenant.

Pour la fabrication des échantillons, si faire des mélanges solvants ordinaires solvants marqués ne présente pratiquement pas de difficulté, fabriquer des particules totalement ou spécifiquement marquées augmente considérablement le travail de synthèse.

Les diverses possibilités de la substitution isotopique ont été développées en considérant que ce marquage est aléatoire c'est à dire qu'il n'y a aucune corrélation entre la position d'un diffuseur élémentaire et le fait qu'il soit marqué ou non. Cette hypothèse est parfaitement vérifiée pour les solvants. En effet, il n'a pas été observé jusqu'ici d'amas d'une espèce marquée dans l'autre ou d'adsorption préférentielle à la surface d'une particule. Ce n'est pas le cas pour les polymères car, même si l'interaction entre monomères H et D est négligeable, son effet sur le polymère doit être multiplié par le degré de polymérisation N du polymère³⁷. Ainsi, plus le polymère sera long plus la tendance à la ségrégation entre espèces marquées et non marquées sera forte.

Une autre difficulté provient des échanges possibles entre les divers isotopes. Même faibles, ils peuvent conduire à des changements énormes des longueurs de contraste. C'est particulièrement important avec l'eau dont les protons sont labiles. Il est donc prudent d'évaluer l'importance de ce phénomène lors d'une mesure préliminaire de variation de contraste.

Les échanges entre particules peuvent également fortement perturber les mesures. C'est le cas des micelles⁶⁰ qui sont des particules formées de l'agréation en solution de molécules amphiphiles, d'environ 2nm de long. Comme ces particules ont un facteur de forme qui dépend de la concentration de ces petites molécules⁶¹, il est tentant de faire des mélange de micelles ordinaires et marquées pour en étudier la forme et les interactions. Mais les petites molécules s'échangent d'une micelle à l'autre en des temps de l'ordre de la microseconde et le mélange de micelles initial devient très rapidement un mélange ordinaire où toutes les micelles sont marquées statistiquement ce qui ne permet pas de résoudre le problème initial. C'est un des rare cas où le marquage, impuissant, a dû être remplacé par des simulations.⁶² Un cas analogue concerne les polymères, c'est celui de la transésterification. Ce phénomène^{63,64}, induit par la température, produit une suite de coupures et de recombinaisons de sous chaînes aléatoires. Ainsi, un mélange de polyesters ordinaires et de polyesters marqués tend à devenir un mélange de polymères marqués, non marqués et partiellement marqués qui se traduit par une décroissance continue de l'intensité diffusée et qui interdit la mesure du rayon de giration d'une chaîne. Mais, comme il s'agit de chaînes, les temps d'échange de quelques heures, permettent de contrôler ce phénomène (à condition d'en être averti).

Enfin, la substitution isotopique peut introduire des changements légers des paramètres physiques. Ainsi la glace d'eau lourde apparaît dès 4°C et non à 0°C. Pour les polymères, il est connu que les températures de cristallisation peuvent changer de quelques degrés. C'est également vrai pour la température de compensation de Flory (thêta).⁴⁷ Ce n'est pas beaucoup relativement à 300K mais cela peut conduire à des résultats désastreux au cours d'une expérience où ces effets seraient négligés, au voisinage d'un changement de phase par exemple.

6. CONCLUSION

En conclusion, nous pouvons dire que la DNPA est une technique d'étude très puissante de la forme et de l'organisation des systèmes nanométriques simples et mixtes. Par la gamme de distances qu'elle permet de mesurer dans des conditions que ni la diffusion de lumière (longueurs inférieures à 10nm, échantillons ou porte-échantillons opaques) ni celle de R. X (échantillons ou porte-échantillons épais) ne permettent d'accéder. Ses possibilités liées à sa sensibilité originale aux noyaux des atomes, au marquage par substitution isotopique et aux mesures des fonctions de corrélations entre moments magnétiques en font une technique inégalable même si elle a souvent besoin de l'apport de diverses autres techniques.

L'auteur souhaite remercier A. Brûlet pour ses critiques constructives du manuscrit.

RÉFÉRENCES

- ¹ J. Byrne, *Neutrons, Nuclei and Matter : An Exploration of the Physics of Slow Neutrons*, Institute of Physics Publishing, Bristol, Philadelphie, 1993.
- ² G.L. Squires, *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*, Cambridge University Press, 1978.
- ³ B. Hennion, http://www.ill.fr/Info/diff_neutrons/Introduction, 1997.
- ⁴ *Neutron Scattering*, ed. K. Sköld, D.L. Price, tomes A, B et C dans la série *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, 1987.
- ⁵ S.W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering*, Clarendon, Oxford, 1984.
- ⁶ M. Hennion, I. Mirebeau cet ouvrage.
- ⁷ G.D. Sears, *Neutron News*, 3(1992)26.

⁸ L'approximation quasi statique considère que les transferts d'énergie sont suffisamment faibles pour que le compteur intègre les transferts d'énergie de tous les neutrons qui arrivent dans le compteur. Soit :

$d\sigma/d\Omega = \int d\omega \int e^{i\omega t} dt \int e^{iqr} p(r, t) d_3r = \int e^{iqr} p(r, t=0) d_3r$. La structure déterminée correspond donc à une moyenne des positions des diffuseurs à un instant donné. Elle est différente de la structure de leurs positions moyennes que l'on obtiendrait si les transferts d'énergie ω étaient nuls.

⁹ P. Calmettes, cet ouvrage.

¹⁰ A. Guinier, *Théorie et Principe de la Radiocristallographie*, 3^{ème} Ed., Dunod, Paris, 1964

¹¹ J.P. Cotton, *Introduction to scattering experiments*, p.3, ed P. Lindner et T. Zemb, North Holland, Delta série, 1991.

¹² J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Physica*, **102A**(1980)120.

¹³ 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.

¹⁴ P. Bösecke, O. Diat, *J. Appl. Cryst.*, **30**(1997)867

¹⁵ J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Les Polymères en solution*, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1987.

¹⁶ M.H. Mathon, C.H. de Novion, cet ouvrage.

¹⁷ A. Guinier, G. Fournet, *Small Angle Scattering of X-rays*, Wiley Interscience, New-York 1955

¹⁸ M.G. Huglin, *Light Scattering from polymer solutions*, A. Press, 1972.

¹⁹ *Small Angle X-ray Scattering*, ed. O. Glatter, O. Kratky, Academic Press, New-York, 1982.

²⁰ L.A. Feigin, D.I. Svergun, *Structure Analysis by Small Angle X-ray and Neutron Scattering*, Plenum Press, NY, 1969.

²¹ J.S. Higgins, H.C. Benoît, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.

²² G. Kostorz, *A treatise on materials sciences and technology*, Vol. 15, p. 227, ed ; H. Herman, A.P., 1979.

²³ Cours de Poinot, www.ill.fr/info/diff_neutrons

²⁴ P. Fratzl, *Introduction to neutron scattering*, p. 162, PSI Proceedings, Villigen, 1996.

²⁵ C. Williams, R.P. May, A. Guinier, *Materials Science and Technology*, chap. 21, vol. 2B p. 1-90, (1993).

²⁶ G.D. Wignall, *Physical properties of polymers Handbook*, p. 299, ed. Mark, AIP New York, 1996.

²⁷ *Tenth International Conference on Small Angle Scattering*, ed. A. Craievich, G. Kostorz, J. Teixeira, J. Appl. Cryst., **30**(1997)569.

²⁸ J. des Cloizeaux, *Macromolecules*, **6**(1973)403.

²⁹ P. Sharp, V.A. Bloomfield, *Biopolymers*, **6**(1968)1201.

³⁰ A. Brûlet, F. Boué, J.P. Cotton, *J. Phys. II (France)*, **6**(1996)885.

³¹ G. Porod, *Kolloid-Z.*, **124**(1951)83. Voir également L. Auvray cet ouvrage.

³² M. Rawiso, cet ouvrage.

³³ D. Lairez, cet ouvrage.

³⁴ Cours de J.S. Pederson, Bombannes, 1996.

³⁵ 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.

³⁶ A/ A.Z. Akcasu, G.C. Summerfield, S.N. Jahsan, C.C. Han, C.Y. Kim, Y.J. Hyuk, *J. Polym. Sc.*, **18**(1980)863. B/ F. Boué, M. Nierlich, L. Leibler, *Polymer*, **23**(1982)29.

³⁷ P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell Univ. Press, NY, 1979.

³⁸ J.P. Cotton, F. Hardouin, *Prog. Polym. Sci.*, **22**(1997)795, voir l'appendice.

³⁹ P.G. de Gennes, *Polymer Liquid Crystal*, ed. A. Ciferri, W.R. Krigbaum and R.B. Meyer, Academic Press, NY, 1982.

⁴⁰ M.H. Li, A. Brûlet, J.P. Cotton, P. Davidson, C. Strazielle, P. Keller, *J. Phys. II France*, **4**(1994)1843.

⁴¹ R.M. Richardson, J.M. Allman, G.J. McIntyre, *Liq. Cryst.*, **7**(1990)701.

⁴² C. Williams, M. Nierlich, J.P. Cotton, G. Jannink, F. Boué, M. Daoud, B. Farnoux, C. Picot, P.G. de Gennes, M. Rinaudo, M. Mohan, C. Wolf, *J. Polym. Sci. (Polym. Lett. Ed)*, **17**(1979)370.

⁴³ M. Nierlich, F. Boué, A. Lapp, R. Oberthür, *J. Phys. (France)*, **46**(1985)649.

⁴⁴ J. King, W. Boyer, G.D. Wignall, R. Ullman, *Macromolecules*, **18**(1985)709.

- ⁴⁵ 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.
- ⁴⁶ H.B. Stuhmann, J. Appl. Cryst. **7**(1974)173.
- ⁴⁷ E. Raphaël cet ouvrage.
- ⁴⁸ G. Jannink, P. Pfeuty, A. Lapp, J.P. Cotton, Europhys. Lett., **27**(1994)47.
- ⁴⁹ J.P. Cotton, H. Benoît, J. Phys. France, **36**(1975)905.
- ⁵⁰ H.B. Stuhmann, A. Miller, J. Appl. Cryst. **11**(1978)325.
- ⁵¹ F. Nallet, cet ouvrage.
- ⁵² L. Auvray, cet ouvrage.
- ⁵³ R.P. May, *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, p. 119, ed. P. Lindner and T. Zemb, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- ⁵⁴ M.S. Capel, D.M. Engelman, B.R. Freeborn, M. Kjeldgaard, J.A. Langer, V. Ramakrishnan, D.G. Schindler, D.K. Schneider, B.P. Schoenborn, I.Y. Sillers, S. Yabuki, P.B. Moore, Makromol. Chem., Macromol. Symp., **15**(1988)123.
- ⁵⁵ Y. Pavlov, I.N. Serdyuk, J. Appl. Cryst., **20**(1987)105.
- ⁵⁶ M.Y. Pavlov, I.N. Rublevskaya, I.N. Serdyuk, G. Zaccari, R. Leberman, Biophys. Chem., **53**(1994).
- ⁵⁷ A. Lapp, J.P. Cotton, G. Jannink, Polymer, **34**(1993)3302.
- ⁵⁸ J.P. Cotton, Adv. Colloid Interface Sci. **69**(1996)1.
- ⁵⁹ C. Williams, *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, p. 101, ed. P. Lindner and T. Zemb, North-Holland, Amsterdam, 1991.
- ⁶⁰ A.M. Bellocq cet ouvrage.
- ⁶¹ S.H. Chen, T.S. Lin, *Neutron Scattering* part B, p.489, ed. K. Skoeld and D.L. Price, Vol. 23 of the Series *Methods of Experimental Physics*, Academic Press, New-York, 1986.
- ⁶² J.B. Hayter, J. Penfold, J.Chem.Soc.Faraday Trans., **177**(1981)1851.
- ⁶³ A/ K.P. Alea, J.M. Schultz, K.H. Gardner, G.D. Wignall, Polymer, **27**(1986)1581. B/ H. Benoît, E.W. Fischer, H.G. Zachmann, Polymer, **30**(1989)379.
- ⁶⁴ M.H. Li, A. Brûlet, P. Keller, C. Strazielle, J.P. Cotton, Macromolecules, **26**(1993)119.

Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et magnétisme : concepts et applications

M. Hennion et I. Mirebeau

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

1. INTRODUCTION

2. FORMULES DE BASE

2.1. Cas général

2.2. Champ magnétique appliqué

2.3. Neutrons polarisés

3. APPLICATION AUX SYSTÈMES HOMOGÈNES

3.1. Corrélations de spins dans un ferromagnétique classique : les différentes gammes de q

3.2. Corrélations dynamiques

3.3. Corrélations statiques : systèmes ferromagnétiques frustrés (réentrants, verres de spins)

4. SYSTÈMES INHOMOGÈNES : PARTICULES MAGNÉTIQUES, FERROFLUIDES

4.1. Cas général

4.2. Champ nul

4.3. Champ magnétique appliqué

4.4. Petites particules ferrofluides étudiées par neutrons polarisés

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

La diffusion magnétique aux petits angles concerne toutes les situations physiques où il existe des corrélations ferromagnétiques à longue distance, mais cependant finies. On peut citer le cas des parois de Bloch dans un ferromagnétique, les inhomogénéités magnétiques au sein d'un milieu moyen magnétique frustré, les corrélations magnétiques à l'approche d'une transition de phase ferromagnétique, ou encore les petites particules superparamagnétiques dans un milieu solide ou liquide (ferrofluides), les multicouches magnétiques et enfin les polarons magnétiques dans certains semi-conducteurs magnétiques dopés. Ces trois derniers exemples font l'objet actuellement d'une intense activité expérimentale et théorique en raison de leurs applications technologiques potentielles (enregistrement magnétique lié à la magnétorésistance

L'origine de l'intensité magnétique autour du faisceau direct est liée au caractère ferromagnétique dominant du système, la structure locale des spins pouvant être « cantée », (spins déviés d'un certain angle par rapport à l'aimantation moyenne), ferrimagnétique (sous réseau de spins dans la direction opposée à la direction moyenne) ou partiellement désordonnée. Il sera alors intéressant de définir la densité d'aimantation $\mu(r)$ sur un petit volume, comme une variable continue à la place du spin local S .

Dans bon nombre de cas, l'étude sur poudre ou sur polycristaux est suffisante. L'étude sur monocristaux permet d'observer le couplage du magnétisme avec la structure nucléaire (observation d'anisotropie d'intensité le long de certaines directions de symétrie cristalline), qui existe généralement mais est souvent de faible importance. L'intensité aux petits angles se retrouve également autour de tous les pics de Bragg, mais avec une section efficace différente. La mesure de DNPA est plus facile à modéliser grâce à la notion de densité d'aimantation, et dans certains cas particuliers, à la notion de « contraste de densité d'aimantation » comme cela existe dans le cas de la diffusion nucléaire.

Dans une expérience aux petits angles, le détecteur compte tous les neutrons diffusés, ceux-ci pouvant avoir subi une diffusion inélastique avec l'échantillon par création ou annihilation des énergies propres du système. Il s'agit donc d'une intégration en énergie, allant de $E=k^2/2m$ du côté positif (énergie maximale créée par un neutron de vecteur d'onde $k_i=2\pi/\lambda_i$) jusqu'à l'énergie maximale thermiquement peuplée du système, côté négatif, sur un chemin particulier dans l'espace (q,ω) . Deux cas sont alors envisageables.

1) Lorsque les corrélations magnétiques que l'on veut mesurer fluctuent dans le temps (phénomènes critiques à l'approche d'une transition magnétique, effets de relaxation des spins dans un verre de spin au-dessus de la température de gel, relaxation de particules superparamagnétiques, par exemple), il est important que l'intensité observée corresponde à une intégration complète du spectre d'énergie, c'est à dire non tronquée par le choix de la longueur d'onde incidente. On observe alors la transformée de Fourier des corrélations instantanées de spin. Par le théorème de fluctuation-dissipation, cette intégration correspond à la partie réelle de la susceptibilité $\chi(q)$.

2) Lorsqu'on s'intéresse aux inhomogénéités magnétiques statiques ($\Delta E=0$), liées à des défauts d'origine chimique par exemple, dans un système ayant ses excitations propres, il est important de réaliser que les excitations magnétiques, intégrées dans la mesure, peuvent être d'une intensité comparable aux corrélations statiques et occulter ces dernières. Alors que dans le cas d'une diffusion de type nucléaire, les excitations vibrationnelles (phonons) ont une intensité faible aux petits angles (proportionnelle à Q^2 , $Q=q+\tau$) et sont absentes lorsque la vitesse du son est élevée (schéma de diffusion impossible), dans le cas magnétique, l'intensité des excitations magnétiques liée au facteur de forme $|F(Q)|^2$ est maximale aux petits angles. Dans ce cas, la mesure n'est possible qu'à basse température, où le facteur de population de ces excitations est faible. L'étude en fonction de la température nécessite un spectromètre 3 axes qui effectue une analyse en énergie.

Cependant, la diffraction aux petits angles peut être aussi utilisée pour mesurer et caractériser les ondes de spin dans le cas de métaux par exemple dont on connaît la loi de dispersion *a priori*. Il s'agit d'une

mesure intégrée en énergie sur les surfaces de diffusion données par les lois de dispersion. Ainsi, des méthodes de mesure de la constante de raideur des ondes de spin ont été développées utilisant l'intensité diffusée du multidétecteur XY sous champ magnétique dont nous donnerons le principe. Pour les mesures d'ondes de spin comme celles des fluctuations critiques, l'accès aux faibles valeurs de q peut permettre d'observer les anomalies liées aux effets dipolaires.

Bien que l'utilisation du champ magnétique soit très courante pour approfondir la physique du système, il est intéressant de souligner que la technique de diffusion des neutrons, est la seule méthode expérimentale permettant une observation à champ nul.

La différence essentielle entre la diffusion magnétique et nucléaire provient du caractère vectoriel de l'élément diffusant : seules les composantes d'aimantation perpendiculaires à Q peuvent être observées. Dans la partie II nous donnons les formules de base utilisées.

Dans les parties III et IV nous illustrons ces formules à l'aide de quelques exemples pris dans des systèmes magnétiques que nous regroupons en deux parties, systèmes « homogènes » et « inhomogènes ».

2. FORMULES DE BASE

2.1. Cas général

Nous rappelons tout d'abord quelques généralités sur la diffusion magnétique, non spécifique de la diffusion aux petits angles proprement dite (Ref 1).

Le potentiel d'interaction magnétique provient de l'interaction entre le spin du neutron σ et le spin de l'électron s_e . Dans le cas général, elle est composée de deux termes, l'un est l'interaction classique dipôle-dipôle $H_1 = 2\mu_B \sigma \cdot \text{rot}\{s_e \wedge R / |R|^3\}$, l'autre $H_2 = (-e)/c \cdot v_e \wedge R / R^3$ provient de l'interaction entre le spin du neutron et le mouvement de l'électron. Ce dernier terme n'existe que si le moment magnétique de l'atome a une composante d'origine orbitale. Dans la plupart des cas (métaux de transition) la composante orbitale est bloquée et seule la composante de spin intervient. Appliquant la règle d'or de Fermi, et intégrant sur tous les états de spin électroniques, la section efficace qui s'écrivait pour un ensemble de diffuseurs nucléaires purs :

$$\Sigma = d\sigma/d\Omega = |A(q)|^2 = \sum_{i,j} b_i b_j \exp(-iq(r_i - r_j)) \quad (1)$$

se généralise en ajoutant une « longueur de diffusion magnétique », p , à la longueur de diffusion de l'atome b , soit :

$$b \rightarrow b + p, \text{ avec } p = \gamma r_0 (1/2 g f(q)) \sigma S^\perp \quad (2)$$

où $\gamma r_0 = \gamma e^2 / m_e c^2 = -0.54 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ($\gamma = -1.91$), soit $\gamma r_0 g \mu_B = 0.27 \cdot 10^{-12} \text{ cm}/\mu_B$ si $S^\perp$ est remplacé par $M^\perp = g \mu_B S^\perp$ exprimée en μ_B et $g=2$. $S^\perp$ est la projection de l'opérateur S dans le plan perpendiculaire au vecteur de diffusion Q . $f(q)$ (s'écrit aussi $f(Q)$ avec $Q = q + \tau$, mais en DNPA on peut identifier $Q = q$ car $\tau=0$) est le facteur de forme de l'ion magnétique, dont la dépendance en q correspond à la transformée de Fourier de la densité d'électrons non appariés qui définit le spin local S . En DNPA, $f(q) \equiv 1$. σ est la matrice de Pauli caractérisant l'état de spin du neutron. Dans le cas le plus courant de neutrons non polarisés, la section efficace totale, qui fait intervenir la somme sur les deux états de spins, s'écrit comme une somme indépendante de la diffusion nucléaire et magnétique,

$$\Sigma = d\sigma/d\Omega^{\text{nucl}}(q) + d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}(q) = \sum_{i,j} \langle b_i b_j \rangle \exp(-iq(r_i - r_j)) + \sum_{i,j} \langle p_i p_j \rangle \exp(-iq(r_i - r_j)) \quad (3)$$

le terme croisé $b.p$ s'éliminant.

Il apparaît donc que :

1) la longueur de diffusion magnétique est du même ordre de grandeur que celle d'origine nucléaire. Dans le cas le plus courant de neutrons incidents non polarisés, la composante nucléaire doit donc être déterminée séparément afin d'être soustraite. Ceci s'effectue généralement soit par des mesures à haute température où les corrélations magnétiques n'existent plus, soit par des mesures complémentaires de rayons X.

2) la longueur de diffusion magnétique ne fait intervenir que $\mu^\perp$, ou $S^\perp$, c'est à dire les composantes d'aimantation ou de spins perpendiculaires au vecteur de diffusion total. Cette propriété provient directement de la forme du potentiel d'interaction magnétique dipôle-dipôle entre les spins des neutrons et des électrons. Ceci peut s'exprimer aussi par l'utilisation d'un facteur géométrique $(\delta_{\alpha\beta} - K_\alpha K_\beta)$ où K_α représente la composante du vecteur de diffusion unitaire $\mathbf{K}=\mathbf{q}/q$ projetée sur S^α :

$$\Sigma = d\sigma/d\Omega = (\gamma r_0)^2 (1/2gf(q))^2 \int \exp(i\omega t) dt \sum_{\alpha,\beta} (\delta_{\alpha\beta} - K_\alpha K_\beta) \sum_{i,j} \langle S_i^\alpha(0) S_j^\beta(t) \rangle \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (4)$$

équivalent à

$$\Sigma = d\sigma/d\Omega = (\gamma r_0)^2 (1/2gf(q))^2 \int \exp(i\omega t) dt \sum_{\alpha,\beta} \iint_{\mathbf{r}, \mathbf{r}'} M^\perp(\mathbf{r}, 0) M^\perp(\mathbf{r}, t) \exp(-i\mathbf{q}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')) d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \quad (5)$$

où la variable continue $M(\mathbf{r})$ a remplacé la variable discrète S_i .

- Pour la diffusion magnétique critique, les produits de type $\langle S^x S^y \rangle$ ou $\langle S^x S^z \rangle$ sont nuls, seules les corrélations $\langle S^x(0) S^x(t) \rangle = \langle S^y(0) S^y(t) \rangle = \langle S^z(0) S^z(t) \rangle$ interviennent. La moyenne thermique est à calculer dans le cadre d'une théorie (théorie de renormalisation).

- Dans le cas des ondes de spin les corrélations à considérer sont transverses à l'aimantation, (soit $\langle S^x(0) S^x(t) \rangle + \langle S^y(0) S^y(t) \rangle$), le terme $\langle S^z S^z \rangle$ relié à l'aimantation moyenne donnant une intensité sur les pics de Bragg ou à $q=0$. L'Hamiltonien du système permet de calculer les moyennes thermiques (temporelles dans le cas de corrélations dynamiques, et spatiales dans le cas de corrélations statiques).

2.2. Champ magnétique appliqué

A cause du facteur géométrique $(\delta_{\alpha\beta} - K_\alpha K_\beta)$ la diffusion aux petits angles sera anisotrope dès que l'on applique un champ magnétique, situation expérimentale classique pour étudier le système magnétique observé.

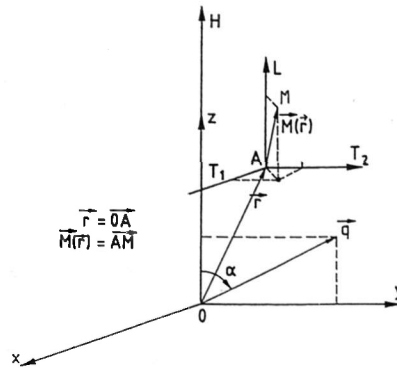
On définit le trièdre orthogonal (Ox, Oy, Oz) où Ox est la direction des neutrons incidents, (Oy, Oz) le plan du détecteur et Oz est la direction du champ.

Sous l'influence du champ, il existe toujours une aimantation moyenne M^z , correspondant à l'aimantation macroscopique, donnant par transformée de Fourier un pic de Dirac à $Q=0$, et autour des pics de Bragg. Dans un système magnétique quelconque, on définit :

$$L(\mathbf{r}) = M^z(\mathbf{r}) - M^z, \quad T_1(\mathbf{r}) = M^x(\mathbf{r}), \quad T_2(\mathbf{r}) = M^y(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Si α est l'angle entre $\mathbf{q}$ et la direction du champ $\mathbf{H}$, le produit scalaire des projections de l'aimantation perpendiculaire à $\mathbf{q}$ s'écrit :

$$\langle M^\perp(\mathbf{r}) M^\perp(\mathbf{r}') \rangle = \langle T_1(\mathbf{r}) T_1(\mathbf{r}') \rangle + \langle T_2(\mathbf{r}) T_2(\mathbf{r}') \rangle \cos^2 \alpha + \langle L(\mathbf{r}) L(\mathbf{r}') \rangle \sin^2 \alpha \quad (7)$$

Figure 1. Représentation de l'aimantation locale $M(r)$

Tous les termes croisés, $T_1(r)T_2(r')\cos(\alpha)$, $T_1(r)L(r')\sin(\alpha)$, et $T_2(r)L(r')\sin(\alpha)\cos(\alpha)$, qui donneraient des dissymétries dans le plan de diffusion doivent s'annuler dans les moyennes spatiales. De même en général, $T_1=T_2$ (pas d'autre source d'anisotropie que le champ).

La section efficace correspondant à la transformée de Fourier s'écrit donc :

$$d\sigma/d\Omega = A(q) + B(q)\sin^2\alpha \quad (8)$$

où les termes A et B sont reliés aux transformées de Fourier des corrélations entre composantes transverses T et longitudinales L.

L'anisotropie de la figure de diffusion renseigne ainsi sur le caractère transverse ou longitudinal des corrélations observées. Ceci est illustré dans le cas des systèmes frustrés magnétiques (verres de spin réentrants paragraphe 3.3)

2.3. Neutrons polarisés

La diffusion magnétique est sensible à l'état quantique du spin du neutron. Cette caractéristique ne prend son sens qu'en cas d'utilisation de neutrons polarisés que nous décrivons ici brièvement. Cette situation signifie qu'on a interposé avant l'échantillon i) un polariseur de neutrons qui définit un axe de quantification avec un état + ou - pour le spin du neutron ii) un champ magnétique dit « champ guide » sur le trajet du neutron iii) un flipper permettant de changer l'état de spin du neutron, avant l'échantillon. Dans le cas, très rare, d'une analyse de polarisation, les mêmes éléments sont interposés également après l'échantillon.

Bien qu'une installation fixe de ce type soit peu courante aux petits angles (il en existe une, Papol, au laboratoire Léon Brillouin), on peut indiquer ici son intérêt. L'introduction des neutrons polarisés avec analyse de polarisation, fait intervenir 4 sections efficaces (++, -- +-, -+) selon l'état + ou - du spin du neutron σ avant et après.

Si l'on définit par z la composante de spin dans la direction du champ appliqué, et x,y dans le plan perpendiculaire, les 4 longueurs de diffusion totale $L^{\pm\pm}$ permettant d'exprimer les 4 sections efficaces $d\sigma/d\Omega^{\pm\pm}$ s'écrivent :

$$\begin{aligned} L^{++} \quad L^{+-} &= b + p^z \quad p^x + ip^y \\ L^{-+} \quad L^{--} &= p^x - ip^y \quad b - p^z \end{aligned} \quad (9)$$

où p est défini dans l'équation (2). En conséquence :

- la composante longitudinale des spins du système étudié, p^z (c'est à dire composante selon l'axe de quantification, qui correspond aussi à la direction du champ appliqué sur l'échantillon) ne change pas l'état de polarisation du neutron, alors que la composante transverse le change.

- le terme magnétique s'ajoute ou se retranche de b selon l'état + ou - des neutrons incidents.

Lorsqu'il n'existe pas d'analyse de polarisation du neutron, ce qui est généralement le cas aux petits angles du fait de l'utilisation d'un multidétecteur, il reste deux mesures possibles, $d\sigma/d\Omega^+$, $d\sigma/d\Omega^-$, correspondant aux deux états de spin du neutron incident. Lorsque la diffusion liée aux composantes transverses est nulle ou négligeable aux valeurs de q considérées, les intensités diffusées pour chaque état de spin du neutron incident sont alors:

$$\begin{aligned} d\sigma/d\Omega^+ &= d\sigma/d\Omega^{++} + d\sigma/d\Omega^{+-} \propto (b + p^z)^2 I(q) \\ d\sigma/d\Omega^- &= d\sigma/d\Omega^{--} + d\sigma/d\Omega^{-+} \propto (b - p^z)^2 I(q) \end{aligned} \quad (10)$$

Si la diffusion magnétique est de type longitudinal avec une composante nucléaire, la mesure de la différence $d\sigma/d\Omega^+ - d\sigma/d\Omega^- = 4bp^z$ permet d'augmenter la contribution magnétique par le facteur b . Inversement, il est intéressant de souligner, que l'on peut également sélectionner le terme transverse d'ondes de spin en éliminant le terme croisé bp^z . Dans la différence $d\sigma/d\Omega^+ - d\sigma/d\Omega^-$, les termes $d\sigma/d\Omega^{++}$ et $d\sigma/d\Omega^{--}$ sont proportionnels aux corrélations antisymétriques d'ondes de spin $p^x p^y$. Pour une direction quelconque du champ, celles-ci présentent une asymétrie $+\theta, -\theta$ dans la figure de diffusion que l'on peut mesurer (méthode de Toperverg Ref. 7 illustrée figure 4c).

Enfin, signalons les expériences de reflectométrie magnétique, que nous n'abordons pas ici.

Dans ce qui suit, nous avons choisi d'illustrer les concepts développés ci-dessus par quelques cas concrets, correspondant à des corrélations magnétiques soit statiques soit dynamiques. Il faut souligner que les modèles théoriques permettant de calculer les moyennes spatiales des corrélations de spin n'existent que dans le cas de systèmes chimiquement homogènes. Dans le cas contraire, seuls des systèmes simples peuvent être étudiés rigoureusement. Nous avons choisi d'illustrer ces concepts avec plusieurs exemples statiques et dynamiques, pour des systèmes magnétiquement homogènes et inhomogènes.

3. APPLICATION AUX SYSTÈMES HOMOGÈNES

3.1. Corrélations de spin dans un ferromagnétique classique : les différentes gammes de q

Dans les ferromagnétiques usuels, l'étude de la DNPA en fonction de la température au voisinage et en dessous du point de Curie permet de visualiser différents types d'inhomogénéités statiques ou dynamiques. Comme en général on ne peut pas séparer les corrélations associées par une analyse en énergie du signal, c'est l'étude de la dépendance avec le vecteur de diffusion, la température et éventuellement le champ magnétique qui va permettre de les identifier. Il est important de noter que les deux types d'inhomogénéités se rencontrent dans tous les systèmes (y compris dans un monocristal de nickel par exemple).

En première approximation:

- 1) *les corrélations statiques* (parois de Bloch, défauts de surface, dislocations magnétiques..., Ref 2) sont surtout visibles dans la gamme de $q \leq 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, et en dessous de T_C . La dépendance en q est souvent très forte (typiquement $1/q^n$ avec $n \geq 4$) et difficile à modéliser. La dépendance en température est proche de celle du carré de l'aimantation à saturation. L'influence du champ magnétique dépend du traitement métallurgique : dans le cas de défauts mobiles (parois dans des alliages recuits par exemple), un petit champ de quelques dizaines d'Oersted suffit à aligner les spins et à supprimer la diffusion.

2) les *corrélations dynamiques* comprennent la diffusion critique (dans la phase paramagnétique au voisinage de T_C) et les ondes de spin (en dessous de T_C). L'intensité diffusée à q constant (dans la gamme $10^{-2} < q < 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$) présente un pic caractéristique à T_C . La dépendance en q ($1/q^2$) est plus faible et a été bien expliquée (voir III-2). De forts champs magnétiques (du kOe au Tesla) sont nécessaires pour modifier la diffusion. Ceci s'explique par le fait que l'énergie Zeeman doit être comparable à l'énergie d'échange (ondes de spin) ou à l'énergie thermique (phase paramagnétique) et non plus à des énergies de type dipolaire comme dans le cas précédent.

La figure 2 montre sur un exemple que le choix d'une gamme de q appropriée permet de sélectionner tel ou tel type d'inhomogénéité.

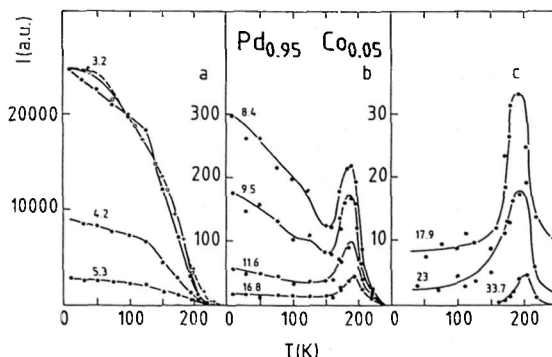


Fig. 2 DNPA dans un échantillon $\text{Pd}_{0.95}\text{Co}_{0.05}$. L'intensité diffusée est portée en fonction de la température T pour différentes valeurs de q . Les figures (a), (b) (c) montrent les résultats correspondant à plusieurs gammes de q (en unités de $10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$), avec des échelles comparables. A très petits q , (Fig 2a), le signal est dominé par la contribution des inhomogénéités statiques et varie en température à peu près comme le carré de l'aimantation (en tirets). A plus grands q (Fig 2c) on observe seulement le signal de diffusion critique (pic à T_C), et la contribution des ondes de spin qui décroît avec T . Inhomogénéités statiques et dynamiques coexistent dans la gamme de q intermédiaire (Fig 2b). D'après la Ref 3.

3.2. Corrélations dynamiques

3.2.1. Diffusion critique

L'approche de la transition de Curie se caractérise par une divergence de l'amplitude des fluctuations magnétiques, liée à un ralentissement de celles-ci. Dans la théorie du champ moléculaire, la susceptibilité statique de ces fluctuations s'exprime par la formule d'Ornstein-Zernike (Ref 4).

$$\chi(q) = \chi_0 / r_1^2 (\kappa^2 + q^2) \quad (11)$$

χ_0 est la susceptibilité de l'ion isolé et r_1^2 donne une mesure de l'extension dans l'espace de l'interaction d'échange. Le coefficient κ est égal à l'inverse de la longueur de corrélation ξ qui diverge à T_C ($\kappa = \kappa_0 (T - T_C / T_C)^\nu$). La section efficace des neutrons s'écrit:

$$d^2\sigma/d\Omega d\omega = A k_i/k_f f^2(q) kT/(g\mu_B)^2 \beta \hbar \omega / (1 - e^{-\beta \hbar \omega}) \chi(q) F(q, \omega) \quad (12)$$

k_i et k_f sont les vecteurs d'ondes incident et diffusé des neutrons, $\beta = 1/kT$ et $f(q)$ est le facteur de forme magnétique, qui est proche de 1. $F(q, \omega)$, fonction spectrale qui décrit le processus de relaxation, s'exprime au-dessus de T_C comme une lorentzienne de demi-largeur en énergie Γ . Γ tend vers 0 à T_C . C'est le ralentissement critique. κ et Γ obéissent à des lois d'échelle. Le couplage entre leur variations a été prédit dans le cadre de différentes théories (loi de Résibois et Piette, théorie de couplage de modes, groupe de renormalisation) dont la forme asymptotique est valable dans la limite hydrodynamique ($q\xi \ll 1$). Si l'intégration en énergie est complète, la section efficace est proportionnelle à la susceptibilité

statique et sa mesure permet donc d'obtenir κ . Cette approximation est faite dans la plupart des cas (Fig 3). Toutefois il faut rappeler que la section efficace mesurée en DNPA correspond à une mesure de type 2 axes (k_i constant, coupe de la section efficace $S(q, \omega)$ dans l'espace (q, ω) suivant un chemin à θ constant). Tenir compte de l'inélasticité du phénomène permet d'expliquer les petits écarts entre la section efficace expérimentale $S(q)$ mesurée en DNPA et la susceptibilité statique : pic critique arrondi et un peu au dessus de T_C aux grandes valeurs de q , déviation de la dépendance en q par rapport à la forme théorique lorentzienne (cf Als-Nielsen Ref 4).

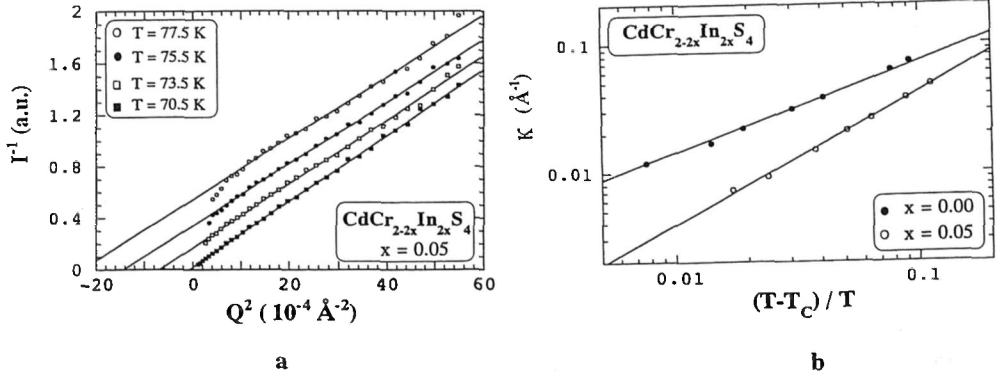


Fig 3a: Intensité magnétique inverse en fonction de q^2 , à différentes températures au voisinage de T_C dans le ferromagnétique isolant $\text{CdCr}_{2-2x}\text{In}_{2x}\text{S}_4$ ($T_C = 68.5 \text{ K}$) Ref 5). L'ajustement par l'équation (11) permet de déduire le paramètre κ **Fig 3b** variation du coefficient κ en fonction de la température. L'ajustement par les lois d'échelles permet de déterminer T_C et le coefficient ν (Ref 5)

3.2.2. Ondes de spin

Elles correspondent à un processus purement inélastique qui doit être pris en compte de façon exacte. Les équations de conservation des moments et de l'énergie $k_i - k_f = q$, $a(k_i^2 - k_f^2) = \hbar\omega$ avec $a = \hbar^2/2m = 2.069 \text{ meV \AA}^2$ doivent être associées à l'équation de dispersion des ondes de spin $\hbar\omega = \pm Dq^2$. La représentation vectorielle de ce système d'équations (Stringfellow Ref 6) est montrée en Fig. 4a. Une représentation équivalente dans le plan (q, ω) est montrée en Fig. 4b.

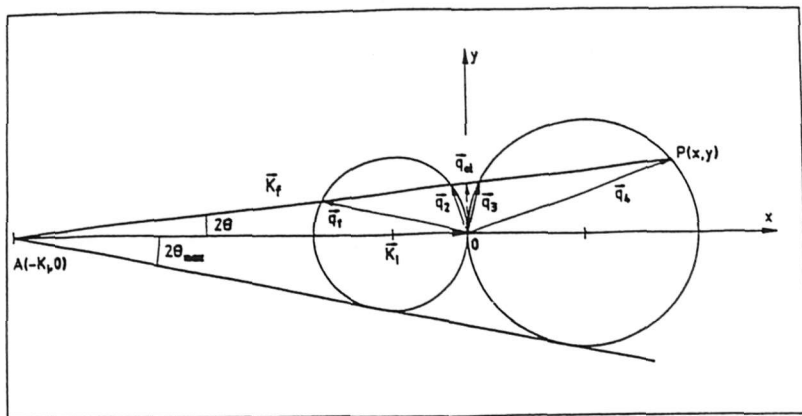


Fig 4a Représentation géométrique des surfaces de diffusion d'ondes de spin dans le plan (k_i, k_f) . Pour un angle de diffusion donné $\theta < \theta_{\max}$, quatre vecteurs q sont interceptés. Les extrémités de ces vecteurs se situent sur deux cercles qui correspondent aux processus de création et d'annihilation des excitations magnétiques. $\theta_{\max}$ est d'autant plus grand que la constante de rigidité D est faible.

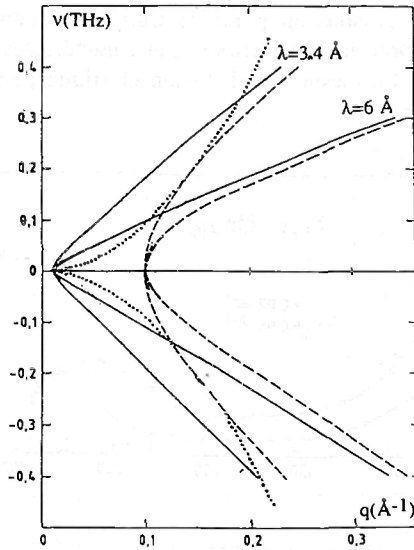


Fig 4b Représentation dans le plan (q, ω) . Les équations de conservations des moments et de l'énergie sont tracés pour une longueur d'onde incidente et un vecteur de diffusion élastique donnés ($\lambda = 3.4$ et $6 \text{ \AA}$, $q_0 = 0.01$ et $0.1 \text{ \AA}^{-1}$). Elles correspondent aux courbes en traits pleins et en tirets. La courbe de dispersion $\omega = \pm Dq^2$ (en pointillés) intercepte ces courbes lorsqu'il y a diffusion des ondes de spin pour le couple (k_i, θ) concerné.

L'angle $\theta_{\max}$ au delà duquel il n'y a plus de diffusion inélastique est donnée par la relation *indépendante de la longueur d'onde* $\sin 2\theta_{\max} = a/D$. C'est cette relation qui a permis de déterminer les constantes de rigidité dans les premières mesures de neutrons. Actuellement, ce type de mesure est abandonné au profit des mesures sur 3 axes, sauf cas particuliers comme l'étude de l'influence des effets dipolaires à très petits q (Ref 7 et Fig. 4c). La diffusion par les ondes de spin peut toutefois constituer une contamination importante pour d'autres phénomènes « statiques » que l'on souhaite étudier en dessous de T_C . Le domaine de q contaminé ($q < 4\pi \sin \theta_{\max} / \lambda$) est d'autant plus réduit que la longueur d'onde et la constante de rigidité sont grandes.

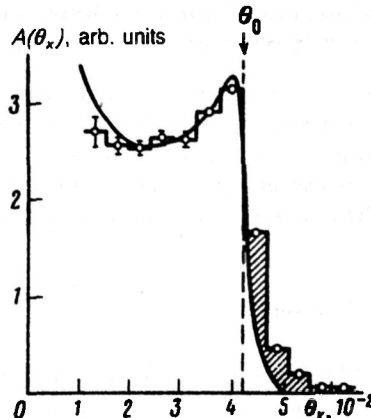


Fig 4c Intensité diffusée due aux ondes de spin dans $\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.22}\text{Cr}_{0.1}\text{P}_{0.18}$ amorphe. L'angle de coupure $\theta_0 = \theta_{\max}$ détermine la constante de rigidité des ondes de spin. Pour améliorer la précision, les neutrons polarisés ont été utilisés selon la méthode de Toperverg (Ref. 7).

3.3. Corrélations statiques : systèmes ferromagnétiques frustrés (réentrants, verres de spin)

Les systèmes ferromagnétiques réentrants fournissent un bon exemple de l'intérêt des mesures de DNPA sous champ magnétique pour déterminer la nature (transverse ou longitudinale) des inhomogénéités magnétiques. Ici, ces expériences peuvent se substituer aux mesures en analyse de polarisation. Les

systèmes réentrants présentent en dessous du point de Curie des anomalies particulières, - liées au désordre chimique et à une frustration des interactions -, et caractérisées par une intensité statique qui croît quand la température décroît. La mesure en diffusion élastique permet une séparation d'avec les excitations d'ondes de spin. (Fig 5, ref 8).

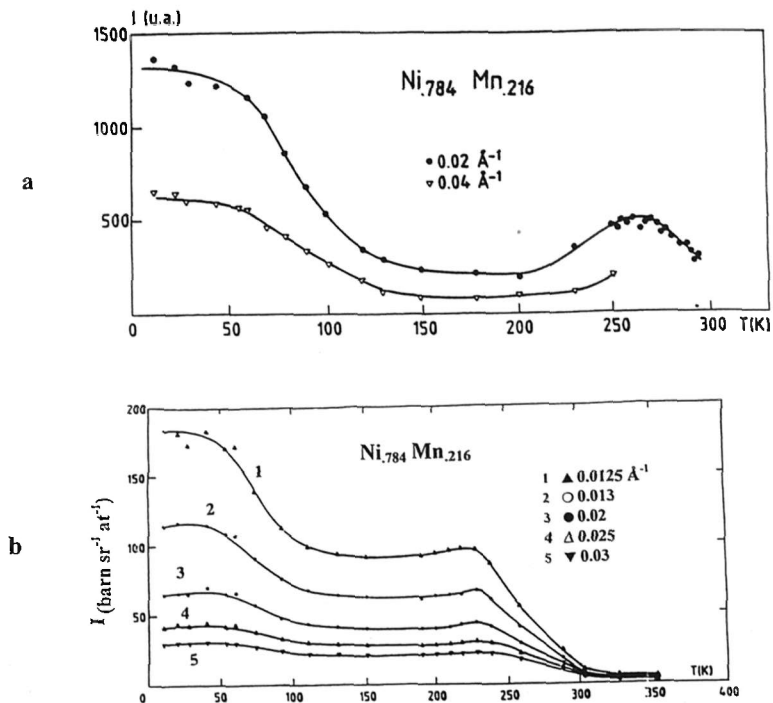
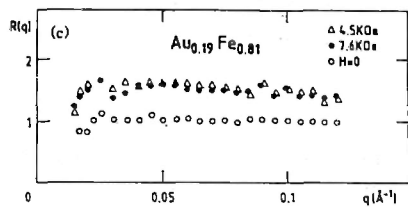


Fig 5 Intensité diffusée en fonction de la température dans $\text{Ni}_{0.78}\text{Mn}_{0.22}$: on observe l'apparition de corrélations statiques très en dessous de T_C . a) Mesure en diffusion élastique ; b) Mesure sur spectromètre petits angles.

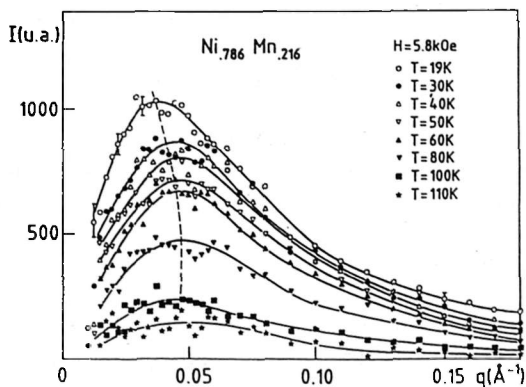
Deux interprétations ont été proposées : 1) une cassure des domaines de Weiss en « microdomaines », dont la taille correspondrait à la longueur de corrélation mesurée en DNPA (inhomogénéités longitudinales) 2) un gel de composantes transverses à l'aimantation moyenne dans un domaine. L'anisotropie de la diffusion sous champ magnétique (visualisée directement sur le multidétecteur) permet de trancher sur la nature des corrélations. L'intensité diffusée, déduite de l'équation (7) s'exprime comme :

$$I = I_0 + T(q)(1 + \cos^2 \alpha) + L(q) \sin^2 \alpha \quad (13)$$

où l'angle α est égal à $(\mathbf{q}, \mathbf{H})$ et $T(q)$ et $L(q)$ sont les transformées de Fourier des corrélations transverses et longitudinales. Dans le cas d'une diffusion transverse dominante l'intensité est augmentée pour $\alpha = 90^\circ$ et les courbes d'iso-intensité sont des ellipses allongées dans le sens du champ. Dans le cas d'une diffusion longitudinale dominante, I est augmentée pour $\alpha = 0^\circ$ et les ellipses ont leur grand axe perpendiculaire au champ. Après correction de la diffusion nucléaire I_0 , on peut déterminer le rapport d'anisotropie $R = I_{//H} / I_{\perp H} = 2T / (L + T)$. Ce rapport est voisin de deux (Fig 6a). Les corrélations transverses tournent, décrivant une structure de type « vortex » à trois dimensions, dont la longueur de corrélation caractéristique, déduite du maximum $q_{\max}$ de l'intensité diffusée varie en $H^{-1/2}$ (Fig. 6a).



a



b

Fig 6a rapport d'anisotropie $R(q)$ dans $\text{Au}_{0.19}\text{Fe}_{0.81}$. En champ nul ce rapport est égal à 1. Sous champ il est voisin de 2, indiquant une diffusion de type transverse. (Ref. 8)

Fig 6b: sous champ, les composantes transverse tournent, décrivant une structure en vortex de taille $1/q_{\text{max}}$

4. SYSTÈMES INHOMOGÈNES : PARTICULES MAGNÉTIQUES, FERROFLUIDES

Il s'agit de petits domaines ferro- ou ferri-magnétiques créés par des inhomogénéités d'origine chimique, dispersés au sein d'un milieu non magnétique en général, mais pouvant être éventuellement aussi magnétique. Dans ce dernier cas, il faudra considérer le contraste des densités d'aimantation $\Delta\mu$ particule-matrice au lieu de la densité d'aimantation μ de la particule. L'étude par diffusion aux petits angles est particulièrement bien adaptée lorsque la particule est assez petite pour être monodomaine. Aux températures ordinaires, l'aimantation du petit domaine fluctue entre différentes directions, déterminées par la densité d'énergie d'anisotropie K , d'origine variée (anisotropie de surface, de forme ou magnétocristalline). C'est le phénomène de superparamagnétisme. Ce processus de relaxation est suffisamment lent pour que la mesure DNPA soit parfaitement intégrée en énergie. On mesure alors les corrélations magnétiques instantanées. Il reste à effectuer la moyenne des orientations d'aimantation des particules dans l'espace (4π radians) que nous dénommons par le signe $\langle \rangle$ ci-dessous. Cette moyenne est calculée à partir de la probabilité de franchir la barrière de potentiel $E=KV$, où V est le volume du monodomaine.

4.1. Cas général

$d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}$ s'écrit de manière identique à $d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}}$ donnée par Guignier et Fournet dans la Ref. 9, soit, pour un système dense de particules identiques de forme quelconque:

$$d\sigma/d\Omega = d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}} + d\sigma/d\Omega^{\text{magn}} = N_p V_p^2 \{ \langle \Delta v F(q)_N \rangle^2 + \langle \Delta v F(q)_N \rangle^2 (S(q) - 1) \} + N_p V_p^2 \{ \langle \mu^4 F(q) \rangle^2 + \langle \mu^4 F(q)_M \rangle^2 (S(q) - 1) \} \quad (14)$$

Δv est le contraste d'origine chimique ou nucléaire. Dans (14) et dans les équations suivantes on a posé $(\gamma_0)^2 (1/2gf(q))^2 = 1$ en facteur de $d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}$ pour ne pas alourdir l'écriture. N_p est le nombre de particules de volume V_p . $F_M(q) = 1/V_p \int \exp(iqr) dr$, égal à 1 à $q=0$ peut être différent de $F(q)_N$ (la couche extérieure du volume pouvant être non magnétique soit $V_p \neq V_{pn}$). $S(q)$ la fonction d'interférence, décrit les corrélations de position entre particules.

Pour des particules sphériques et identiques la moyenne spatiale $\langle \rangle$ dans $d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}}$ n'a pas lieu ($\langle F(q) \rangle_N^2 = \langle F(q)_N^2 \rangle$), soit:

$$d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}} = N_p V_p^2 |\Delta v|^2 |F(q)_N|^2 S(q) \quad (15)$$

$d\sigma/d\Omega^{\text{nuc}}$ peut être déterminée par une mesure de rayons X (Fig. 7) ou par neutrons polarisés (4.3). Notons que le cas particulier de la particule isolée correspond à $S(q)=1$ dans (14) et (15).

Pour $d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}$, les moyennes $\langle \rangle$ sont à considérer selon que $H=0$ et $H \neq 0$.

4.2. Champ nul

En champ nul, toutes les directions d'aimantation ont la même probabilité. La moyenne dans l'espace $\langle \rangle$ du second terme de $d\sigma/d\Omega^{\text{magn}}$, $\langle \mu^4 F(q)_M \rangle^2$, est nulle. Il reste :

$$d\sigma/d\Omega^{\text{magn}} = N_p V_p^2 \{ \langle \mu^4 F(q)_M \rangle^2 \} = 2/3 N_p V_p^2 \mu^2 |F_M(q)|^2 \quad (16)$$

Le facteur 2/3 correspond à la moyenne d'orientation.

La fonction d'interférence $S(q)$ n'apparaît donc pas dans la diffusion magnétique à champ nul.

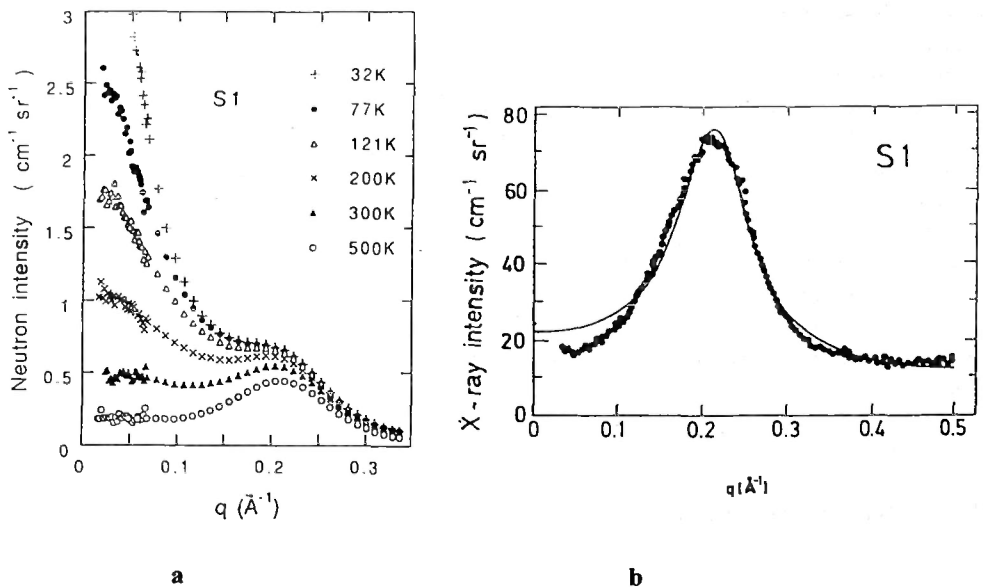


Fig 7a). Intensité diffusée par un ensemble dense de particules superparamagnétiques (particules de fer de diamètre 20Å dans une matrice d'alumine). La contribution nucléaire indépendante de T, montre un maximum en q dû à la fonction d'interférence. La contribution magnétique, visible à petits q dépend fortement de la température. 7b) La diffusion nucléaire peut être mesurée séparément par rayons X. (Ref. 10).

4.3. Champ magnétique appliqué

1) analyse qualitative

Comme précédemment la diffusion d'un ensemble de particules fait intervenir l'angle α entre $\mathbf{q}$ et le champ : $d\sigma/d\Omega = A(q) + B(q) \sin^2 \alpha$ où $A(q)$ et $B(q)$ sont respectivement la partie isotrope et anisotrope de la diffusion. $A(q)$ comprend l'intensité d'origine nucléaire (équations 16, 17) ainsi que la partie « incohérente » de la diffusion magnétique due à l'agitation thermique. $B(q)$ comprend la contribution magnétique des particules alignées par le champ, qui fait apparaître la fonction d'interférence. Lorsque le

champ croît, $B(q)$ augmente, alors que $A(q)$ diminue. Quand les particules sont complètement alignées, la variation en $\sin^2 \alpha$ de la partie magnétique permet de séparer le facteur de structure nucléaire $F_N(q)$ du magnétique $F_M(q)$.

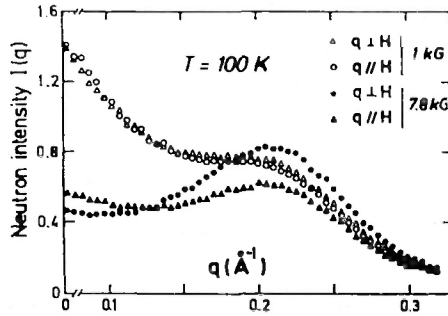


Fig 8. Evolution de l'intensité observée sous champ magnétique pour les petites particules de Fer dispersées dans l'alumine. (Ref. 11). L'anisotropie de l'intensité se manifeste au-delà d'un certain champ. A fort champ, l'intensité augmente pour $q-H$ ($\alpha=90^\circ$) et on peut observer clairement la fonction d'interférence.

2) calcul de l'intensité diffusée

Sous champ magnétique, $\langle \mu^\perp F(q)_M \rangle$ n'est plus nul. Il nous faut calculer les deux moyennes $\langle \mu^\perp F(q)_M^2 \rangle$ et $\langle \mu^\perp F(q)_M \rangle^2$ de l'équation (14), les deux moyennes étant évidemment différentes :

$$\langle \mu^\perp F(q)_M^2 \rangle \neq \langle \mu^\perp F(q)_M \rangle^2 \quad (17)$$

La moyenne spatiale $\langle \rangle$ est calculée en utilisant la fonction de probabilité d'orientation de l'aimantation dans le champ (Boltzmann) :

$$P = P_0 \exp(\beta), \text{ avec } \beta = \mu_0 (H^{\text{eff}}) \mu V_p / kT, \quad P_0 = [(4\pi)^2 \sinh \beta / \beta]^{-1} \quad (18)$$

μ_0 la perméabilité magnétique. H^{eff} fait intervenir le champ H appliqué, et le champ d'anisotropie local H^a dont la direction est en général différente de H . Le calcul est analytique si l'on néglige H^a (en général $|H| \gg |H^a|$, H^a étant de l'ordre de quelques centaines d'Oe pour les métaux classiques Fer, Cobalt), ou si H/H^a , $H^{\text{eff}} = H + H^a$ (cas des particules dans une matrice magnétique). On obtient :

$$d\sigma/d\Omega = \{ [F_M(q)L(\beta)]^2 \sin^2 \alpha + F_N^2(q) \} S(q) + F_M^2(q) \{ 2L(\beta)/\beta + L^2(\beta) \sin^2 \alpha \} \quad (19)$$

où $L(\beta) = \coth \beta - 1/\beta$ est la fonction de Langevin, $L^2(\beta) = 1 - L^2(\beta) - 3L(\beta)/\beta$, et où pour simplifier l'écriture, $F_M(q) = N_p \mu V_p F_M(q)$ et $F_N(q) = N_p \Delta v V_p F_N(q)$. Il existe donc dans le terme isotrope, une contribution d'origine magnétique, $F_M^2(q) 2L(\beta)/\beta$ liée aux fluctuations thermiques.

Ces formules ont été appliquées au cas de grains cubiques Fe_3Si dans une matrice magnétique amorphe (Ref 11). Les auteurs ont pu déterminer le champ d'anisotropie H^a induit par la matrice sur les grains et la température de Curie de la matrice. Dans cette expérience, les fluctuations magnétiques des particules ont donc servi de sonde de la matrice environnante.

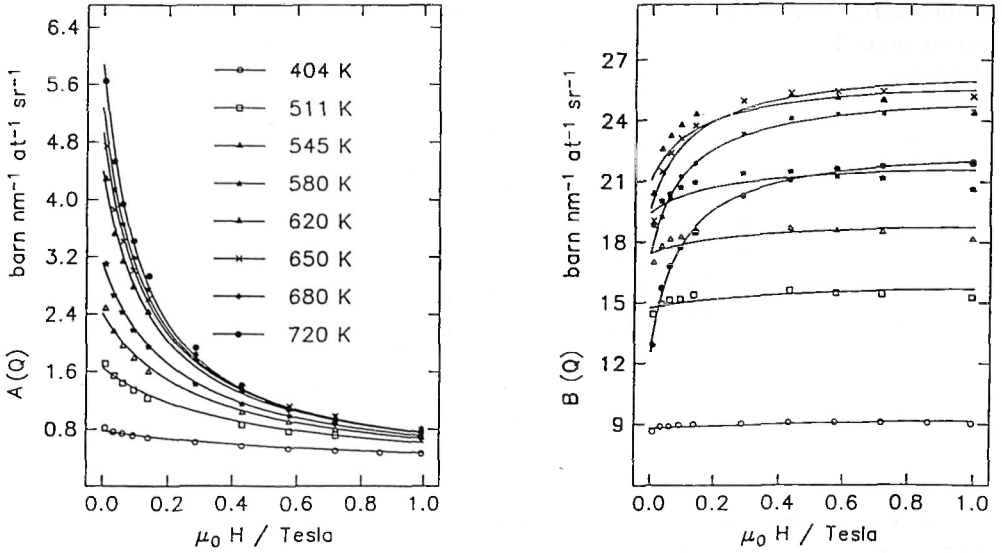


Fig 9 Intensité isotrope $A(q)$, et anisotrope $B(q)$ observée à une valeur particulière q (ou intégrée sur Δq), en fonction du champ à différentes températures. $A(q)$, lié aux fluctuations magnétiques décroît sous champ, alors que $B(q)$ croît. L'influence du champ est d'autant plus faible que la température est élevée. (Ref 11)

4.4. Petites particules ferrofluides étudiées par neutrons polarisés

Dans l'exemple précédent, les parties magnétique et nucléaire n'ont pas été individualisées, étant toutes deux contenues à la fois dans la partie isotrope et la partie anisotrope. Seule une étude par neutrons polarisés avec analyse de polarisation permet une séparation des différentes composantes de la diffusion. Nous donnons ici un exemple de particules ferrofluides, constituées par des suspensions colloïdales de petits domaines magnétiques. Compte tenu du mode de préparation (couche surfactante autour de la particule), les facteurs de structure magnétique et nucléaire sont très différents.

A partir des équations (10) et (19) on peut déduire les intensités diffusées correspondant aux quatre sections efficaces.

$$d\sigma/d\Omega^{\pm\pm} = \langle F_M(q) L(\beta) \sin^2 \alpha \pm F_N(q) \rangle^2 S(q) + \langle F_M(q) \rangle^2 [L(\beta)/\beta \sin^2 \alpha - L^2(\beta) - 1 + 3L(\beta)/\beta \sin^4 \alpha]$$

$$d\sigma/d\Omega^{+-} = (\sin^2 \alpha - \sin^4 \alpha) L(\beta) \langle F_M(q) \rangle^2 S(q) +$$

$$\langle F_M(q) \rangle^2 [(\sin^4 \alpha - \sin^2 \alpha) (L^2(\beta) - 1 + 3L(\beta)/\beta) + (2 - \sin^2 \alpha) L(\beta)/\beta] \quad (20)$$

Ces équations se simplifient dans les directions particulières $\alpha=0$ ($q//H$) ou $\alpha=1$ ($q \perp H$).

1) Pour la diffusion « non spin flip »

$$q//H \quad d\sigma/d\Omega^{\pm\pm}_{//} = F_N(q)^2 S_{//}(q) \quad (21a)$$

$$q \perp H \quad d\sigma/d\Omega^{\pm\pm}_{\perp} = [F_N(q) + L(\beta) F_M(q)]^2 S_{\perp}(q) + F_M^2(q) [1 - 2L(\beta)/\beta - L^2(\beta)] \quad (21b)$$

Pour $q//H$, seule la diffusion nucléaire intervient. Dans ces deux équations, on ne suppose pas que la distribution des particules donnée par $S(q)$ est isotrope : sous champ, les particules peuvent former des agglomérats allongés.

2) Pour la diffusion « spin flip » :

$$d\sigma/d\Omega_{\parallel} - d\sigma/d\Omega_{\perp} = F_M(q)^2 L(\beta)/\beta \quad (21c)$$

Seul, le terme de fluctuation magnétique intervient. Les formules (21) se simplifient lorsque la dilution est faible ($S(q)=1$), et les particules complètement alignées par le champ ($L(\beta)=1$). On mesure directement alors directement $F_N(q)$ et $F_M(q)$. Une telle étude a été faite dans le cas de particules de Cobalt de 28Å de diamètre, suspendues dans un solvant d'hydrocarbure de carbone et stabilisées grâce à un surfactant. (Ref 12 et Fig 10)

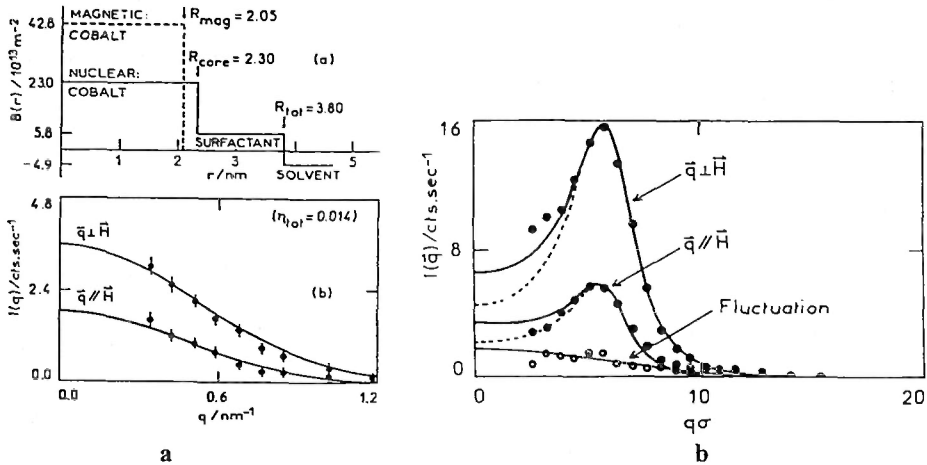


Fig 10a Cas d'une solution diluée. (a) Densité de longueur de diffusion et paramètres géométriques utilisés pour modèle de particule ferrofluide. (b) Intensités non spin flip mesurées dans les configurations $q \parallel H$ et $q \perp H$ comparées au modèle, avec un seul facteur d'échelle, correspondant à la fraction volumique η des particules.

Fig 10b Cas d'une solution concentrée. Intensités non spin flip (cercles pleins) et spin flip correspondant aux fluctuations (cercles vides) comparées au modèle.

5. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Dans le domaine du magnétisme, les mesures de DNPA fournissent des informations sur l'extension des corrélations ferromagnétiques, de nature statique ou dynamique. Nous avons cité quelques exemples dans le domaine des matériaux (nano-particules), et celui des transitions de phases (phénomènes critiques). D'autres domaines non mentionnés ici sont également en plein développement comme celui des réseaux de vortex dans les supraconducteurs, la réfraction par les domaines magnétiques dans les cristaux parfaits, l'étude de ségrégation de phase électronique qui induit des inhomogénéités magnétiques dans les composés semi-conducteurs magnétiques etc.

En général les mesures de DNPA sont de type 2 axes (sans analyse en énergie), et il est important de réaliser la nature exacte de l'intégration en énergie effectuée, qui dépend du phénomène considéré et des conditions expérimentales (longueur d'onde incidente, angle de diffusion). L'étude de la dynamique des corrélations apparaît donc le plus souvent comme une technique complémentaire indispensable, à la fois pour justifier l'analyse de l'expérience 2 axes et pour approfondir la physique (cas des petites particules, des ondes de spin ou de la transition ferromagnétique). Ces études de dynamique à petits q sont faites sur spectromètres trois axes, temps de vol, « back scattering » ou spectromètre spin echo, installés sur source froide. Des développements ont été réalisés ou sont actuellement en cours sur des spectromètres de petits angles (PACE au LLB) ou de temps de vol (IN5 à l'ILL, HMI à Berlin), combinant multidétecteur et analyseur multicanaux.

Signalons enfin l'intérêt des mesures de neutrons polarisés, encore minoritaires en raison des difficultés techniques. Sur les spectromètres de diffusion aux petits angles, équipés d'un multidétecteur, l'utilisation des neutrons polarisés s'est surtout limitée à polariser les neutrons incidents, sans analyser la polarisation des neutrons diffusés qui est supposée connue (cas des petites particules magnétiques parfaitement alignées par un champ par exemple). Les mesures avec analyse de polarisation sont quant à elles faites sur des spectromètres à compteur mobile, dans une géométrie voisine de celle d'un 3 axes classique. Elles concernent le plus souvent le faisceau diffusé mais peuvent aussi concerner le faisceau transmis (la dépolarisation des neutrons qui traversent l'échantillon permet de caractériser par exemple la taille des réseaux de vortex dans les supraconducteurs, ou des domaines de Weiss dans les ferromagnétiques). Un nouveau domaine qui se développe également est celui de la reflectométrie magnétique permettant la caractérisation des surfaces. Le développement des polariseurs à hélium 3 permettra en principe de concilier l'analyse de la polarisation des neutrons avec l'emploi d'un multidétecteur. La séparation des processus « spin flip » et « non spin flip », effectuée simultanément sur tout le domaine de q accessible devrait ainsi favoriser l'étude de nouveaux phénomènes.

REFERENCES

- (1) S. Lovesey Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Oxford Science Publication (1987).
- (2) M. Roth J. Appl Cryst. 10, 172, (1977); W Treimer et R. Seifert Physica 136B, 455 (1986); W. Schmatz et al Z. Physik. 270 337, (1974) (défauts de surface, parois, dislocations)
- (3) I. Mirebeau et al J. Mag. Mag. Mat. 54, 997, (1986).
- (4) M. F. Collins Magnetic Critical Scattering, Oxford University Press (1989). G. Parette Ann. Phys. 299, (1972); J. Als Nielsen Phys. Rev Letters 25, 730, (1970)
- (5) S. Pouget, M. Alba, M. Nogues, J. Appl. Phys. 75, 5826, (1994); S. Pouget Thèse d'Etat Univ Toulouse (1993).
- (6) Stringfellow, AERE Report n° B4535 (1966)
- (7) A. I. Okorokov et al J. E. T. P. Lett, 43, 503, (1986).
- (8) S. Lequien et al. Phys Rev. B 35, 7279R (1987); I. Mirebeau Thèse d'état Orsay (1987)
- (9) A. Guinier and G. Fournet, Small Angle Scattering of X Rays, Wiley, New York (1955).
- (10) C. Bellouard I. Mirebeau and M. Hennion Magnetic Correlations of fine particles studied by small angle scattering Phys. Rev. B 53, 5570, (1996); Field study of nanoparticles by small angle scattering J. Mag. Mag. Mat. 140-144, 431(1995); C. Bellouard Thèse d'état Univ Orsay (1993).
- (11) J. Kohlbrecher, A. Wiedenmann H. Wollenberger, Magnetic coupling between the different phases in nanocrystalline Fe-Si-B studied by neutron scattering, Zeit. fur Physik B 923 (1997); Materials Science Forum Vol. 225-227 (1996) 677; J. Kohlbrecher Thèse Univ. Berlin (1996).
- (12) R. Pynn, J. B. Hayter and S. Charles, Determination of ferrofluid structure by neutron Polarisation analysis, Phys. Rev. Lett 710 (1983).

Résolution d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles

D. Lairez

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

INTRODUCTION

1. RÉOLUTION D'UN SPECTROMÈTRE DE DIFFUSION AUX PETITS ANGLES

- 1.1. Distribution en longueurs d'onde
- 1.2. Résolution angulaire liée au collimateur
- 1.3. Résolution angulaire liée au détecteur
- 1.4. Fonction de résolution globale d'un spectromètre

2. AMÉLIORATION DE LA DÉFINITION PAR LA TECHNIQUE DE TEMPS DE VOL

- 2.1. Principe de la mesure, résolution et définition du spectromètre en « temps de vol »
- 2.2. Exemple d'application à l'étude de la structure macrocristalline de solutions semi-diluées de copolymères

CONCLUSION

RÉFÉRENCES ET NOTES

INTRODUCTION

Pour permettre l'observation d'objets de tailles comprises entre 0.1 et 10nm et compte tenu des longueurs d'onde des neutrons usuellement comprises entre 0.5 et 1.5nm, un appareil de diffusion aux petits angles doit être capable d'effectuer des mesures à des angles inférieurs au degré. Il est clair que pour cela, la résolution de l'appareil doit être optimisée et que ses effets doivent être appréciés pour mieux interpréter les résultats obtenus. Classiquement, un tel spectromètre comporte un monochromateur, un collimateur et un détecteur (Figure 1), chacun de ces éléments influençant sa résolution finale. Dans la première partie, leurs contributions à la fonction de résolution de l'appareil seront décrites afin de pouvoir estimer la résolution globale du spectromètre. Seront donnés ensuite quelques exemples d'incidence de la résolution sur les mesures d'intensité diffusée. Dans la deuxième partie sera présentée, à travers un exemple, la technique de mesure par temps de vol qui permet d'augmenter la résolution d'un appareil et surtout sa définition.

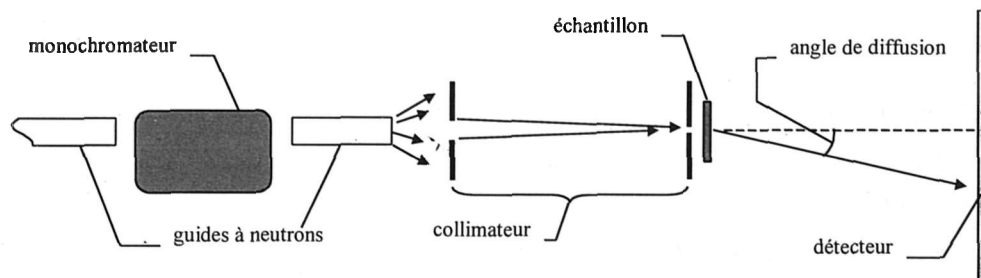


Figure 1 : Synoptique d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles.

1. RÉOLUTION D'UN SPECTROMÈTRE DE DIFFUSION AUX PETITS ANGLES

1.1. Distribution en longueurs d'onde

La dualité onde-particule d'un photon permet de relier longueur d'onde λ et quantité de mouvement p . En effet, les relations de Planck ($E=h\nu$), d'Einstein ($E=mc^2$) et l'égalité très générale pour une onde $c=\lambda\nu$, conduisent à la relation :

$$p=h/\lambda \quad (1)$$

où $h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck. Cette relation a été généralisée par de Broglie et devient pour une particule quelconque¹ :

$$\lambda = \left(\frac{h}{m} \right) \times \frac{1}{v} \quad (2)$$

où m est la masse de la particule égale à 1.675×10^{-27} kg dans le cas du neutron ($h/m=3.956 \times 10^{-7}$ m²/s), v sa vitesse et λ la longueur d'onde associée.

1.1.1. Monochromateur

Le monochromateur type d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles est un sélecteur mécanique². Il permet de sélectionner dans le faisceau incident les neutrons ayant une vitesse donnée v et d'absorber les autres. Cette sélection mécanique est faite par un rotor cylindrique en matériau absorbant les neutrons comportant une hélice qui permet leur passage. Son axe de rotation est parallèle au faisceau de neutrons et son sens de rotation est opposé au sens de l'hélice. Par exemple, une hélice droite (« tire bouchon ») tournera en sens inverse des aiguilles d'une montre par rapport aux neutrons. On peut schématiser cette hélice en considérant uniquement ses deux points extrêmes A et B, qui devront constituer respectivement les portes d'entrée et de sortie des neutrons ayant une vitesse v . Soit L la distance entre les plans P_A et P_B perpendiculaires au faisceau et contenant respectivement A et B. Soit α l'angle de l'hélice entre les points A et B et ω sa vitesse de rotation exprimée en rad/s. Un neutron ayant

passé la porte A sera sélectionné si son arrivé en P_B coïncide avec l'arrivée de la porte B sur sa trajectoire. Son temps de vol $t = (m/h) \times L \times \lambda$ est alors égal à α/ω , d'où :

$$\lambda = \left(\frac{h}{m} \right) \frac{\alpha/\omega}{L} \quad (3)$$

Valeurs typiques : $L=1\text{m}$ et $\alpha=25^\circ$, conduisent à λ compris entre 1.65nm et 0.33nm pour des vitesses usuelles du rotor comprises entre 1000 et 5000 tours/min.

Dans la pratique, pour assurer un flux raisonnable, les portes A et B ne sont pas ponctuelles mais ont une certaine taille r . On sélectionne ainsi une bande de largeur $\Delta\lambda$ dans la distribution en longueurs d'onde du faisceau blanc. Pour exprimer cette largeur, introduisons l'angle δ formé par la droite (AB) avec la direction du faisceau. On montre que $\delta = (\alpha R/L) \pm (r/L)$, où R est le rayon du cylindre de révolution de l'hélice. L'équation (3) devient :

$$\lambda = \left(\frac{h}{m} \right) \frac{\delta/\omega}{R} \quad (4)$$

et

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{r}{\delta L} \quad (5)$$

Les équations (4) et (5) montrent que la longueur d'onde nominale et la largeur relative de la distribution en longueurs d'onde du faisceau sortant varient en sens inverse par rapport à δ . Concrètement, il est possible pour un sélecteur donné de faire varier δ en désalignant l'axe de rotation du sélecteur et la direction du faisceau et de faire varier ainsi la longueur d'onde nominale et la résolution du sélecteur. Pour une géométrie donnée, le rapport $\Delta\lambda/\lambda$ est indépendant de la longueur d'onde. Les géométries usuelles conduisent à un rapport $\Delta\lambda/\lambda$ de l'ordre de 5 à 10% et à une fonction de distribution qui s'ajuste correctement par une loi normale (voir paragraphe suivant Figure 3).

1.1.2. Mesure de la distribution en longueurs d'onde par la méthode de temps de vol

Pour mesurer la distribution en longueurs d'onde du faisceau et étalonner ainsi le sélecteur mécanique, la méthode usuelle consiste à mesurer le temps de vol t des neutrons sur une distance D connue. La relation (2) donne $t = \lambda D / 3.96 \times 10^{-7}$, où le temps est exprimé en s et les longueurs en m. A une distance de 4m, les temps à mesurer sont de l'ordre de 10ms/nm. Pour ces mesures, des bouffées de neutrons sont produites, chacune déclenchant l'échantillonnage de l'acquisition sur le détecteur. La période de récurrence de ces bouffées doit être telle qu'elle permette aux neutrons les plus lents d'atteindre le détecteur avant l'arrivée des neutrons les plus rapides de la bouffée suivante. On réitère l'échantillonnage sur un nombre suffisant de ces périodes pour assurer une bonne statistique. Les bouffées sont produites au moyen d'un « chopper » : disque absorbant en rotation, comportant une ouverture à sa périphérie passant devant le faisceau à intervalle régulier. L'incertitude sur la mesure du temps de vol est liée au temps d'échantillonnage, à l'incertitude sur la distance parcourue du fait de l'épaisseur du détecteur, ainsi qu'à la durée des bouffées. Cette dernière contribution est la plus importante. Elle varie comme $\Delta t = \frac{1}{2} t_c (r_1 + r_c) / (2\pi r)$, où t_c est la période de révolution du chopper, r son rayon, r_c la taille de son ouverture et r_1 celle du faisceau. Les valeurs usuelles pour ces grandeurs conduisent à une incertitude Δt de l'ordre de 0.05ms. Ce qui correspond à une distance de 4m, à une incertitude sur la mesure de la longueur d'onde de l'ordre de $\Delta\lambda = 5 \times 10^{-3}$ nm.

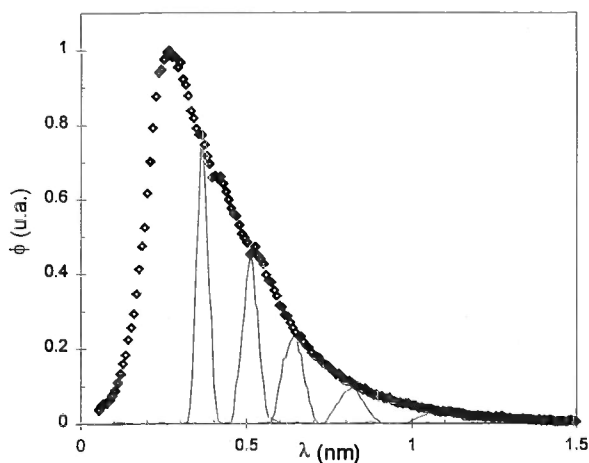


Figure 2 : Exemple de distributions en longueurs d'onde déterminées par mesure de temps vol sur le spectromètre PACE (LLB), dans le cas du faisceau blanc (points) et après sélection mécanique (lignes) pour différentes vitesses de rotation du sélecteur. Au delà de 0.5nm la distribution du faisceau blanc varie grossièrement comme $1/\lambda^4$, mais est mieux ajustée par la loi exponentielle $e^{-\lambda/0.23}$.

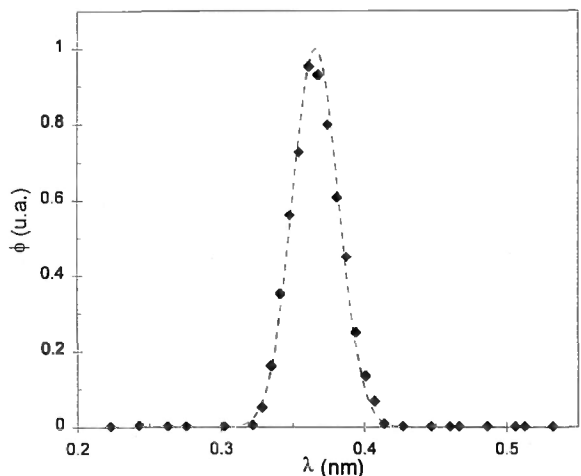


Figure 3 : Distribution en longueurs d'onde mesurée sur PACE, pour une vitesse de rotation du sélecteur égale à 5550 tours/min. Les pointillés correspondent à l'ajustement par la loi normale : $e^{-((\lambda-0.37)/0.016)^2/2}$.

En négligeant la fonction d'appareil en temps de vol on obtient ainsi $\Delta\lambda/\lambda=5\%$.

1.2. Résolution angulaire liée au collimateur

La divergence d'un faisceau de neutrons à la sortie d'un guide est égale à $2\theta_c$, où θ_c est l'angle d'incidence en dessous duquel les neutrons sont totalement réfléchis. Cette divergence est proportionnelle à la longueur d'onde mais dépend aussi de la nature du matériau dans lequel est réalisé la surface du guide. Dans le cas de revêtement en nickel, l'angle θ_c est égal à $1^\circ/\text{nm}$. Cette divergence du faisceau implique une distribution des angles d'incidence sur l'échantillon étudié et un angle de diffusion d'autant moins bien défini. De plus, un appareil de diffusion de neutrons aux petits angles couvre classiquement une gamme de vecteur de diffusion q allant de 0.03 à 6nm^{-1} . Compte tenu des longueurs d'onde accessibles, la valeur minimum du vecteur de diffusion correspond à un angle de diffusion θ de l'ordre de 0.5° . L'utilisation en DNPA du faisceau tel qu'il sort d'un guide ferait que sa transmission deviendrait prédominante aux petits angles par rapport à l'intensité diffusée. La collimation du faisceau avant l'échantillon a pour but de diminuer ces effets.

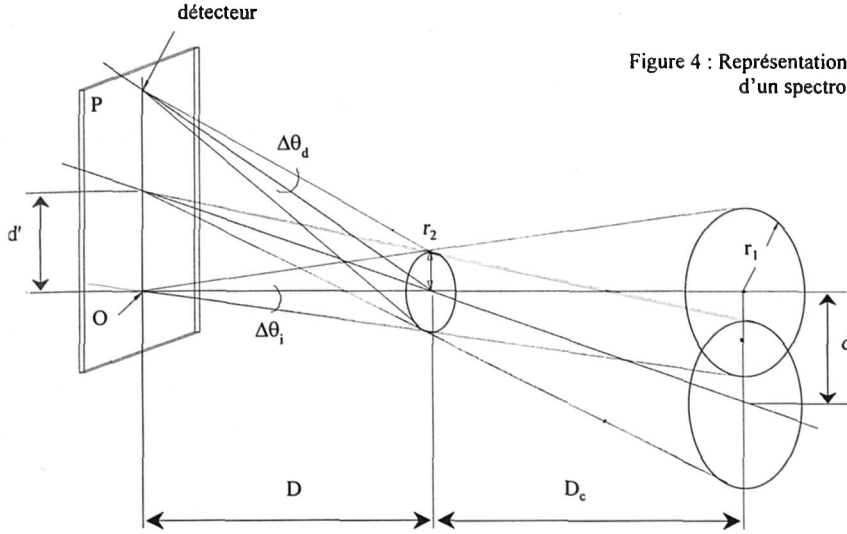


Figure 4 : Représentation schématique du collimateur d'un spectromètre.

La résolution angulaire $\Delta\theta_{\text{collim}}$ due à la collimation du faisceau a deux contributions³. La première est liée à la largeur $\Delta\theta_i$ de la distribution des angles d'incidence sur l'échantillon, la seconde à l'aire de l'échantillon éclairée par le faisceau. Du fait de cette aire finie, un détecteur ponctuel recueille des neutrons diffusés selon un angle $\theta \pm \Delta\theta_d$. Pour évaluer ces contributions, on considérera ici une collimation réalisée au moyen de deux diaphragmes. Le premier de rayon r_1 est placé à la sortie du guide à neutrons, le second de rayon r_2 est placé juste devant l'échantillon (qui est supposé plus grand). On note D_c la distance de collimation, c'est à dire la distance séparant les deux diaphragmes et D la distance échantillon-détecteur. Ces distances sont suffisamment grandes comparées aux tailles des diaphragmes et à la distance détecteur-faisceau pour que tous les angles α considérés soient tels que $\cos(\alpha) \cong 1$. D'après la Figure 4, on peut montrer que :

$$\Delta\theta_i = \frac{r_1 + r_2}{D_c} \text{ et } \Delta\theta_d = \frac{r_2}{D} \quad (6)$$

Pour une résolution donnée :

$$\Delta\theta_{\text{collim}} = \frac{r_1}{D_c} + r_2 \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{D_c} \right) \quad (7)$$

il s'agit de trouver les paramètres r_1 , r_2 et D_c qui fournissent le flux maximum dans le plan P du détecteur, qui sera quant à lui proportionnel à :

$$\phi = \left(\frac{r_1 \times r_2}{D \times D_c} \right)^2 \quad (8)$$

En substituant à r_1 son expression obtenue à partir de l'équation (7), on peut chercher par exemple la condition pour laquelle $\partial\phi/\partial r_2$ s'annule, on trouve que la collimation optimale est telle que :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{D + D_c}{D} \quad (9)$$

Ce qui correspond à la situation dans laquelle le cône où s'inscrivent les diaphragmes de rayons r_1 et r_2 a sa pointe O dans le plan P orthogonal au faisceau passant par le détecteur. Dans ces conditions, on obtient en utilisant les Eqs. (7) et (9):

$$\Delta\theta_{\text{collim}} = \frac{2r_1}{D_c} \quad (10)$$

Pour évaluer la forme de la fonction de résolution de l'appareil due à la collimation du faisceau, considérons uniquement les cas répondant au critère d'optimisation de l'équation (9). Cette fonction de résolution est donnée par l'image sur P du faisceau transmis par le collimateur. Dans ce plan, à une distance d' du point O, l'intensité du faisceau transmis est proportionnelle à l'aire de recouvrement de deux cercles de même diamètre distants de $d=d'D_c/D$ (voir Figure 4). En prenant r_1 comme unité de longueur, cette aire $a(d)$ s'exprime par l'intégrale :

$$a(d) = 4 \int_{d/2}^1 \sqrt{1-x^2} dx = \pi - \frac{1}{2} d \sqrt{4-d^2} - 2 \times \text{Arc sin}(d/2) = \pi - 2d + d^3/12 + d^5/320 + \dots \quad (11)$$

La Figure 5 permet de comparer la fonction de résolution ainsi calculée et ces approximations par une fonction triangulaire ou gaussienne.

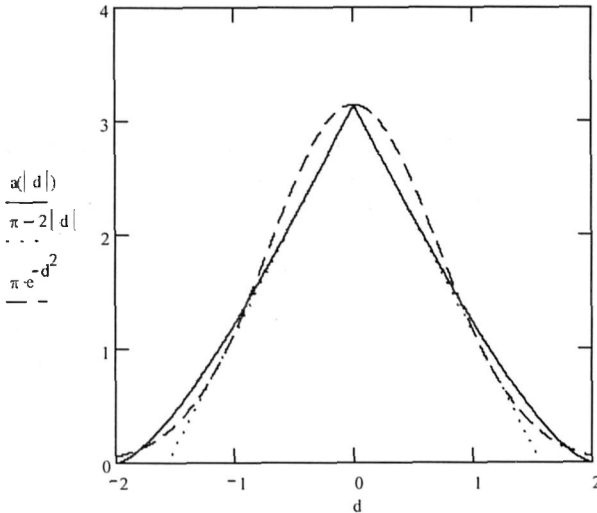


Figure 5 : Comparaison entre la fonction de résolution angulaire due à la collimation du faisceau, les approximations triangulaire et gaussienne. La distance d est exprimée en prenant r_1 comme unité. L'angle $\Delta\theta_{\text{collim}}$ est égal au rapport d/D_c . La distribution en angles de diffusion due à la collimation s'obtient donc en multipliant l'axe des abscisses par r_1/D_c .

1.3. Résolution angulaire liée au détecteur

Les détecteurs ne sont pas ponctuels et dans la pratique ont une aire finie. Classiquement en diffusion de neutrons aux petits angles, des multidétecteurs sont utilisés. Ils sont principalement de deux types : « XY » et « $\rho\theta$ ». Les premiers consistent en deux faisceaux de fils parallèles anodiques et cathodiques, ces deux faisceaux étant croisés entre eux et placés dans un gaz ionisable. Pour les seconds, l'une des familles d'électrodes consiste en anneaux concentriques, l'autre a une géométrie radiale. Dans les deux cas, la coïncidence des impulsions reçues par une anode et une cathode données fournit la position dans le plan du multidétecteur du neutron responsable de l'ionisation du gaz. Deux paramètres restreignent la résolution de ce type de multidétecteur : la distance entre les fils et le libre parcours moyen d'une molécule ionisée lié à la pression du gaz. Tous les deux sont limités par des contraintes mécaniques. Les cellules d'un multidétecteur ont ainsi usuellement des tailles comprises entre 5 et 10mm, ce qui à 1m de l'échantillon conduit à une résolution angulaire $\Delta\theta_{\text{détecteur}}$ de l'ordre de 0.15 à 0.3°. Dans le cas d'un multidétecteur à anneaux concentriques, en négligeant les effets de bord (un neutron peut provoquer une impulsion sur deux cellules du multidétecteur) la fonction de résolution radiale est une fonction créneau. Par contre, dans le cas d'un multidétecteur « XY » il s'agit d'une fonction trapézoïdale car les cellules carrées regroupées en anneaux forment des zones qui se chevauchent dans la direction radiale.

1.4. Fonction de résolution globale d'un spectromètre

Pour les petits angles de diffusion, on peut écrire $q=k\theta$, où $k=2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde. La fonction de résolution globale en vecteur de diffusion d'un spectromètre résulte donc de la convolution des fonctions de résolution liées à la distribution en vecteurs d'onde (monochromation) et à celle des angles de diffusion (collimation et détecteur). Sa forme analytique ne peut pas être calculée de façon simple dans le cas général. L'idéal serait de pouvoir l'évaluer en mesurant l'intensité diffusée par un monocristal dont le paramètre de maille serait suffisamment grand par rapport aux échelles de longueur sondées en diffusion aux petits angles. Un tel échantillon est difficile à trouver et on est donc amené à devoir approcher la fonction de résolution par un certain nombre d'approximations.

1.4.1. Calcul et approximation de la fonction de résolution

On considérera ici le cas d'un faisceau monochromatique dont la distribution en longueurs d'onde peut être décrite par une loi normale $f(\lambda, \bar{\lambda}, \Delta\lambda)$ de moyenne $\bar{\lambda}$ et d'écart type $\Delta\lambda$ qui est tel que le rapport $\Delta\lambda/\lambda$ soit indépendant de q (Eq. (5) et Figure 3). La loi de distribution en vecteurs d'onde $f_k(k, \bar{k}) = f(2\pi/k, \bar{\lambda}, \Delta\lambda)$, n'est plus quant à elle une loi normale mais est asymétrique et présente une traînée pour les grandes valeurs de k .

Envisageons tout d'abord le cas de la résolution dans la direction parallèle au vecteur de diffusion. C'est celle d'un spectromètre dont le détecteur est formé d'anneaux concentriques (spectromètre PACE au LLB). Dans ce cas, pour un anneau donné du multidétecteur correspondant à un angle de diffusion moyen $\bar{\theta}$, la résolution angulaire est le produit de convolution de la fonction décrite par l'équation (11) et d'un créneau. Notons $f_\theta(\theta, \bar{\theta}, \Delta\theta)$ cette fonction de résolution angulaire normalisée, où $\Delta\theta$ qui représente la largeur de cette distribution est indépendant de q .

De façon générale, la fonction de résolution $R(q, \bar{q})$ du spectromètre est égale au produit de convolution :

$$R(q, \bar{q}) = \int f_k\left(\bar{k} \frac{q_1}{\bar{q}}, \bar{k}\right) \times f_\theta\left(\bar{\theta} \frac{q}{q_1}, \bar{\theta}\right) \times dq_1 \quad (12)$$

En toute rigueur, pour un détecteur donné la forme de cette fonction de résolution dépend de la valeur de $\bar{q}$, c'est à dire de la cellule considérée. Aux petits angles, le terme dominant sera la fonction de résolution angulaire tandis qu'aux plus grands angles, ce sera la fonction de résolution en vecteurs d'onde. Toutefois, on peut raisonnablement estimer $R(q, \bar{q})$ par une loi normale :

$$R(q, \bar{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \Delta q} e^{-\frac{(q-\bar{q})^2}{2\Delta q^2}} \quad \text{avec} \quad \Delta q = \left(\bar{q}^2 \left(\frac{\Delta k}{\bar{k}} \right)^2 + \bar{k}^2 \Delta \theta^2 \right)^{1/2} \quad (13)$$

Qui exprime le fait que dans la mesure où les fonctions f_k et f_θ correspondent à des distributions normales, $R(q, \bar{q})$ est également une loi normale dont la variance est la somme des variances de f_k et f_θ . Dans la pratique, le rapport $\Delta k/k$ est égal à $\Delta\lambda/\lambda$ donc indépendant de q . La largeur $\Delta\theta$ de la fonction de résolution angulaire est elle aussi indépendante de q et pourra s'assimiler à $\Delta\theta = \left(\Delta\theta_{\text{collim}}^2/2 + \Delta\theta_{\text{détecteur}}^2/3 \right)^{1/2}$, avec $\Delta\theta_{\text{collim}} = r_1/D_c$ et $\Delta\theta_{\text{détecteur}} = \Delta R/2D$ où ΔR représente la dimension radiale d'une cellule du détecteur. La Figure 6 montre, pour trois anneaux différents du multidétecteur, la fonction de résolution calculée de façon exacte à partir de l'équation (12) et des paramètres correspondant à une configuration usuelle du spectromètre PACE. On remarquera en particulier la dissymétrie de $R(q, \bar{q})$. Pour la même configuration du spectromètre, la Figure 7 représente la résolution relative $\Delta q/q$ calculée en fonction de q à partir de l'équation (13) et correspondant à un ajustement de la fonction de résolution par une gaussienne.

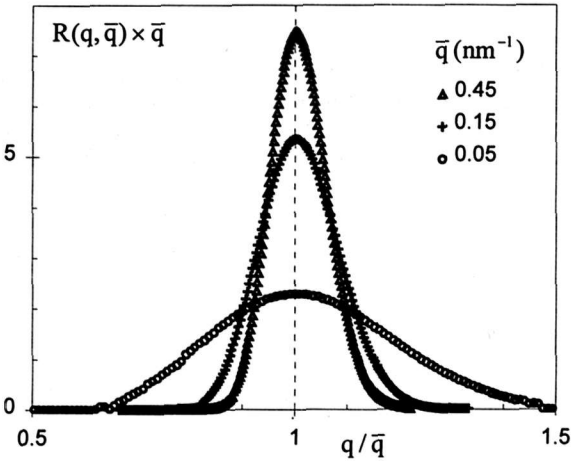


Figure 6 : Fonctions de résolution dans la direction radiale calculée à partir de l'équation (12) pour une configuration usuelle ($D=5m$, $r_1=8mm$, dimension radiale des cellules du multidétecteur $1cm$, $\lambda=1nm$, $\Delta\lambda/\lambda=0.05$). Les fonctions sont normalisées afin de pouvoir comparer leurs largeurs relatives.

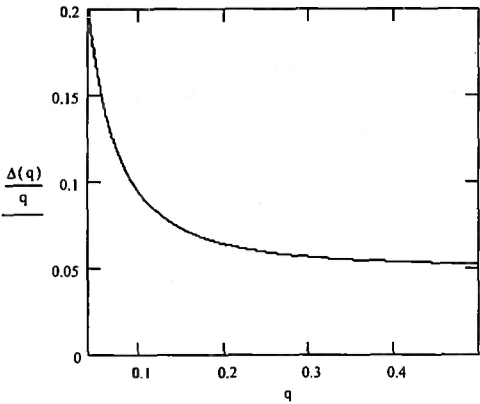


Figure 7 : Largeur relative de la fonction de résolution calculée à partir de l'équation (13) pour une configuration du spectromètre identique à celle de la Figure 6. q est exprimé en nm^{-1} .

1.4.2. Remarque sur la résolution dans la direction perpendiculaire au vecteur de diffusion

Dans le cas d'un détecteur « XY » et pour une diffusion anisotrope (pic de Bragg par exemple) il faut tenir compte du fait que les fonctions de résolution d'un spectromètre sont différentes dans les directions parallèle et perpendiculaire au vecteur de diffusion. La distribution en vecteur d'onde n'a d'influence que dans la direction parallèle à $\bar{q}$ (direction radiale, voir Figure 8). Il s'ensuit que $(\Delta q)_{\perp}^2 = \bar{k}^2 \Delta \theta^2$ tandis que $(\Delta q)_{\parallel}^2 = \bar{q}^2 (\Delta k / \bar{k})^2 + \bar{k}^2 \Delta \theta^2$. La fonction de résolution est donc un ellipsoïde orienté radialement par rapport au faisceau transmis. Pour une configuration donnée du spectromètre, les termes $(\Delta k / \bar{k})^2$ et $\bar{k}^2 \Delta \theta^2$ sont indépendants de q , il s'ensuit que l'anisotropie de l'ellipsoïde de résolution augmente avec q .

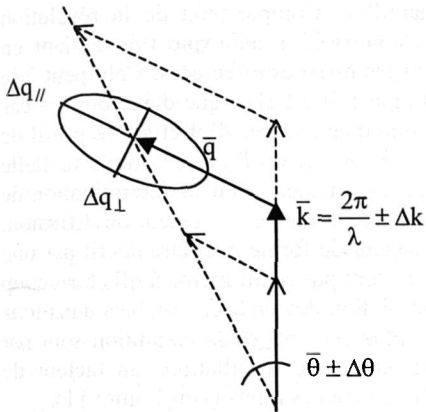
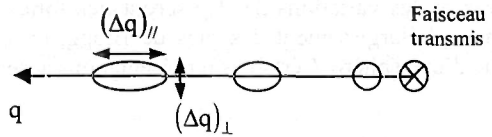


Figure 8 : Schéma de la résolution dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction moyenne vecteur du vecteur de diffusion $\vec{q}$. La distribution en vecteur d'onde n'a d'influence que dans la direction parallèle à $\vec{q}$ (direction radiale par rapport au faisceau transmis). La fonction de résolution est un ellipsoïde orienté radialement dont l'anisotropie augmente avec q (schéma ci-dessous).



Cette différence de résolution dans les deux directions peut être à l'origine d'une anisotropie apparente des taches Bragg, comme c'est illustré sur la Figure 9.

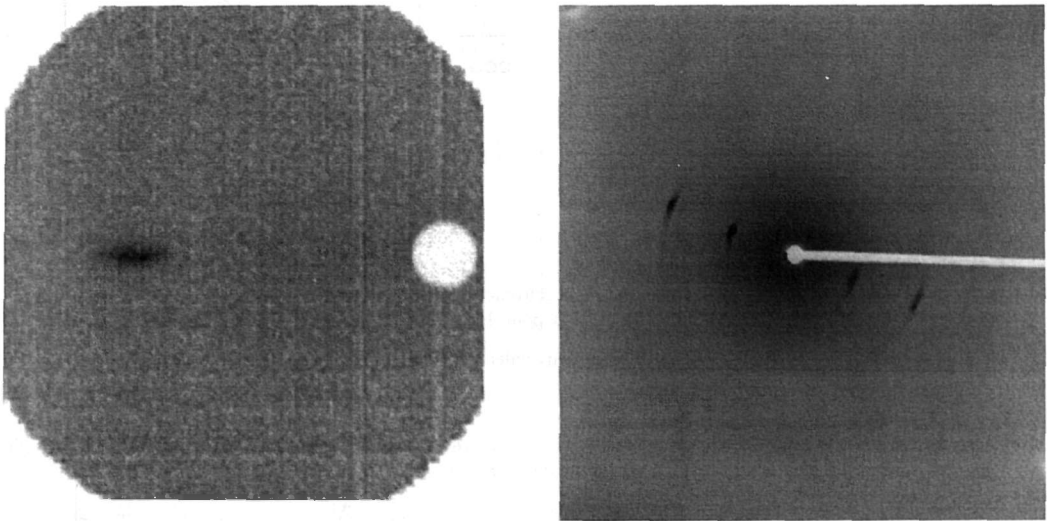


Figure 9 : Exemple de l'influence de la résolution sur la forme d'une tache correspondant à un pic de Bragg. L'échantillon est un polymère cristal liquide dans une phase smectique A d'épaisseur caractéristique 2.5nm^5 . L'image de gauche correspond au résultat obtenu en diffusion de neutron sur le spectromètre PAXY du LLB ($D=1\text{m}$, $\lambda=0.5\text{nm}$). L'image de droite correspond au même échantillon observé sur un spectromètre de diffusion des rayons X du LPS, Université Paris-Sud ($D=0.2\text{m}$, $\lambda=0.154\text{nm}$). Le contraste étant différent pour les deux techniques, le premier pic est visible uniquement aux rayons X. La tache observée aux rayons X, technique pour laquelle la résolution est très bonne, est allongée tangentielle du fait de la mosaïcité du cristal. Par contre, la tache observée aux neutrons est allongée radialement du fait de la résolution du spectromètre.

1.4.3. Incidence de la fonction de résolution sur le profil d'intensité diffusée

Connaissant la fonction de résolution d'un spectromètre, il est possible de calculer l'intensité $I(q)$ diffusée par un échantillon :

$$I(\vec{q}) = \int R(q, \vec{q}) s(q) dq \quad (14)$$

où $s(q)$ est la section efficace par unité de volume de l'échantillon. Compte tenu de la résolution relativement basse d'un spectromètre de diffusion de neutrons comparée à celle que l'on obtient en diffusion X, il est nécessaire de s'interroger sur son incidence sur les mesures effectuées. Cela peut être fait en utilisant les expressions (13) et (14) pour quelques cas simples. Il est clair que dans tous les cas pour lesquels la variation de $s(q)$ est faible, la résolution n'aura pratiquement pas d'effet sur le profil de l'intensité diffusée. C'est par exemple le cas des objets observés à $qR_g < 1$, où R_g représente leur taille caractéristique. Cela signifie entre autres que la résolution n'a aucune incidence sur la détermination de cette taille selon les procédures classiques d'ajustement de $I(q)$ dans ce domaine de vecteur de diffusion. C'est également le cas des chaînes idéales de polymère, dont le facteur de forme peut être décrit par une fonction de Debye et pour lesquelles les effets de la résolution ne se font pas sentir même à qR_g beaucoup plus grand que 1 (voir Figure 10). En revanche, les effets de la résolution deviendront notables dans tous les cas où les variations de $s(q)$ seront très fortes. Les effets les plus évidents de la résolution sont par exemple l'élargissement des pics de Bragg, ou encore l'amortissement des oscillations du facteur de forme d'une sphère. Certaines représentations accentuent particulièrement ces effets (voir Figure 11).

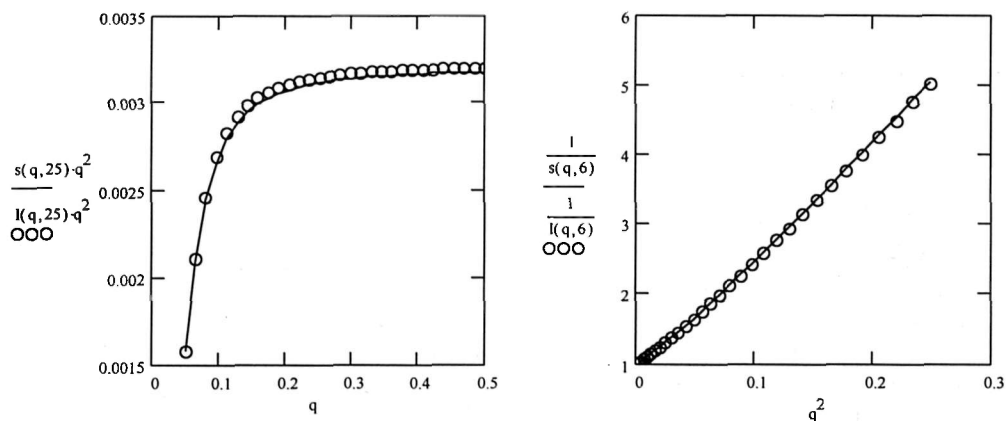


Figure 10 : Effet de la résolution pour une configuration du spectromètre identique à celle de la Figure 6. L'intensité diffusée est calculée à partir des expressions (13) et (14) pour le facteur de forme d'une chaîne idéale de polymère

$s(q, R_g) = 2(e^{-qR_g} - 1 + (qR_g)^2)/(qR_g)^4$, pour deux valeurs différentes de R_g (en nm).

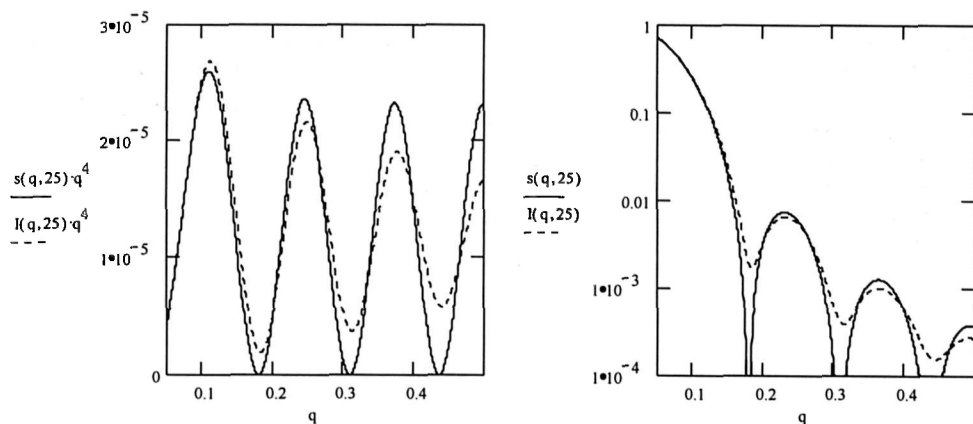


Figure 11 : Exemple d'effet de la résolution sur le facteur de forme d'une sphère $s(q, R) = (3(\sin(qR) - qR \cos(qR)))/(qR)^3$ pour une configuration du spectromètre identique à celle de la Figure 6. q est exprimé en nm^{-1} .

La représentation de Iq^4 en fonction de q souligne nettement l'amortissement des oscillations qui peuvent même complètement disparaître pour des sphères très grandes. On ne mesure dans ce cas que l'enveloppe des oscillations qui est proportionnelle à q^{-4} . Il apparaît alors une autre conséquence d'une résolution imparfaite qui est liée au fait que de très gros objets, par rapport à l'échelle d'observation, diffusent essentiellement à très petit angle ($q \rightarrow 0$). La largeur de la distribution des angles de diffusion fait que les cellules du détecteur les plus proches du faisceau comptabilisent des neutrons correspondant à cette diffusion centrale, l'intensité mesurée étant alors supérieure à celle attendue. Il faut souligner que cette « remontée » de l'intensité à petit angle n'est pas liée à la transmission du faisceau incident qui déborde plus ou moins sur les premières cellules du multidétecteur. Ce dernier effet se corrige très bien par la soustraction du spectre mesuré en l'absence d'échantillon, tandis que ce n'est pas le cas des conséquences de la résolution conjuguée avec une diffusion centrale. La Figure 12 illustre cet effet conjugué dans le cas particulier de la diffusion par un milieu poreux simulée par une section efficace de la forme $s(q) = 1/(1 - q^2 L^2 + q^4 L^4)$, qui présente un maximum pour $qL = 1/\sqrt{2}$ puis une décroissance en q^{-4} au delà. Sur cette figure sont représentés les résultats qui seraient obtenus pour le même échantillon pour deux configurations différentes du spectromètre permettant d'accéder à deux domaines complémentaires du vecteur de diffusion. Dans la configuration couvrant le domaine des grands vecteurs de diffusion, on voit nettement la remontée de l'intensité dont est responsable la résolution de l'appareil. Il y a là l'une des raisons (parmi d'autres) du possible mauvais raccordement des courbes d'intensité diffusée obtenues selon des configurations différentes.

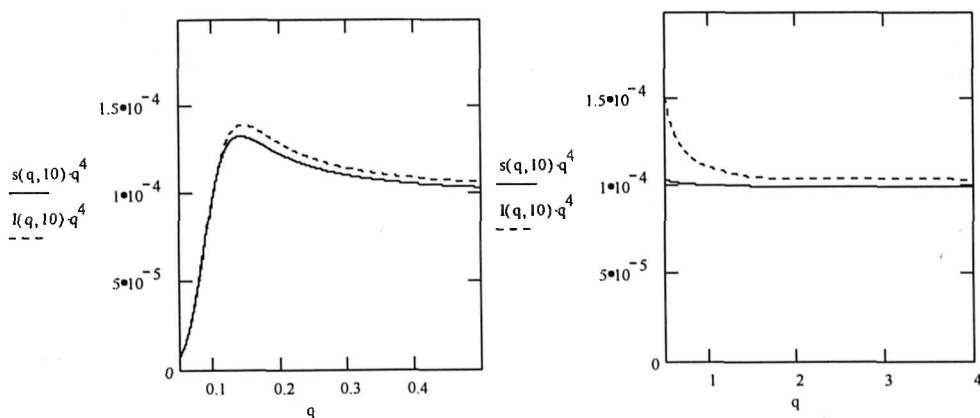


Figure 12 : Effets de la résolution sur l'intensité diffusée par un milieu poreux simulée par une section efficace de la forme $s(q) = 1/(1 - q^2 L^2 + q^4 L^4)$ avec $L = 10 \text{ nm}$. La représentation de Iq^4 en fonction de q présente un maximum pour $qL = \sqrt{2}$ (figure de gauche), puis le plateau caractéristique d'une loi de Porod. A plus grand q (figure de droite) les effets conjugués de la résolution et d'une forte diffusion centrale sont responsables de la remontée de l'intensité pour des valeurs décroissantes de q . Le vecteur de diffusion est exprimé en nm^{-1} . Figure de gauche : $D = 5 \text{ m}$, $\lambda = 1 \text{ nm}$; figure de droite : $D = 1 \text{ m}$, $\lambda = 0.5 \text{ nm}$. Dans les deux cas la collimation est optimisée pour répondre au critère décrit dans la partie 1.2.

1.4.4. Remarque sur le problème inverse : déconvolution

Ayant fait une mesure de l'intensité diffusée par un échantillon et disposant d'une approximation de la fonction de résolution de l'appareil, il est tentant de vouloir déconvoluer pour accéder à la section efficace réelle de l'échantillon. Toutefois, dans la pratique ce n'est pas possible car une mesure ne permet pas d'accéder la plupart du temps à tout le spectre d'intensité diffusée. Pour résoudre ce genre de problème, la démarche qui est suivie⁶ consiste à paramétrer la section efficace que l'on suppose *a priori* d'une forme connue puis à convoluer par la fonction de résolution. On recherche alors selon une méthode de moindres carrés, les paramètres optimum qui permettent d'approcher au mieux le spectre mesuré.

2. AMÉLIORATION DE LA DÉFINITION PAR LA TECHNIQUE DE TEMPS DE VOL

La taille finie des cellules d'un multidétecteur détermine leur nombre et donc la définition des mesures. Résolution et définition ne sont pas nécessairement liées. Imaginons une expérience visant l'étude d'un pic d'intensité diffusée. Même dans le cas où l'intensité diffusée est mesurée pour des valeurs du vecteur de diffusion parfaitement résolues, le nombre discret des mesures limite les interprétations qui pourront être faites (position du pic par exemple). La technique de mesure du temps de vol permet d'améliorer la résolution en vecteur de diffusion du spectromètre mais surtout d'augmenter sensiblement la définition⁷. C'est la technique utilisée par les spectromètres implantés autour des sources à neutrons pulsés.

2.1. Principe de la mesure, résolution et définition du spectromètre en « temps de vol »

Pour ce type de mesure, le faisceau incident est laissé polychromatique. On applique alors la technique de mesure du temps de vol détaillée dans le paragraphe 1.1.2 pour analyser à un angle donné le spectre en longueurs d'onde (et donc en vecteurs de diffusion) des neutrons diffusés. Les spectres sont recueillis à différents angles sur un multidétecteur et sont normalisés par la distribution en longueurs d'onde du faisceau incident. Ils permettent de couvrir en une seule mesure pratiquement toute la gamme de vecteurs de diffusion accessible sur le spectromètre.

La résolution du spectromètre dans ce mode de fonctionnement est liée à la l'incertitude Δt sur la mesure du temps de vol (voir paragraphe 1.1.2), à la résolution angulaire liée à la collimation et à la dimension radiale du détecteur recueillant le spectre de temps de vol. Par rapport à un mode de fonctionnement classique du spectromètre on gagne donc dans le meilleur des cas le rapport $\Delta\lambda/\lambda$ lié au monochromateur. Par contre la définition des mesures, qui était liée à la résolution du multidétecteur dans un mode de fonctionnement classique, n'est maintenant limitée que par l'échantillonnage du signal.

La technique présente donc des avantages majeurs. Toutefois, dans le cas des spectromètres utilisant des sources continues de neutrons, la contrepartie réside dans la perte de flux liée à l'utilisation d'un « chopper » pour générer les bouffées⁸. Elle doit donc être réservée à l'étude de systèmes ayant une diffusion importante (très bon contraste, pics de Bragg etc...).

2.2. Exemple d'application à l'étude de la structure macrocristalline de solutions semi-diluées de copolymères⁹

Les résultats présentés ici à titre d'exemple concernent un copolymère linéaire formé de trois séquences de natures chimiques différentes : deux séquences terminales de polystyrène séparées par une séquence de polyisoprène. On étudie ce copolymère en solution dans l'heptane qui est un solvant sélectif du polyisoprène. Dans ces conditions, la minimisation de l'énergie interfaciale des séquences de polystyrène est responsable de l'agrégation des chaînes. En solution semi-diluée, c'est à dire à des concentrations telles que les sphères contenant les pelotes statistiques que forment les chaînes se recouvrent, le polymère forme un réseau tridimensionnel dont les nœuds, constitués de séquences de polystyrène, sont reliés entre eux par les séquences de polyisoprène. La structure de ce réseau a été étudiée tout d'abord par diffusion de neutrons aux petits angles selon la technique conventionnelle. Un pic dans l'intensité diffusée apparaît nettement. Sa position q^* varie comme la puissance 1/3 de la concentration en polymère et vaut $q^*=0.17\text{nm}^{-1}$ pour une concentration de 0.16g/cm^3 . Une étude plus fine de la structure a été menée en utilisant la technique de temps de vol.

La Figure 13 montre un exemple de spectres bruts obtenus par temps de vol. Pour un angle de diffusion donné, il apparaît clairement dans la distribution en longueurs d'onde des pics qui sont absents de celle mesurée pour le faisceau transmis. Leurs positions correspondent à des valeurs particulières du vecteur de diffusion, ils se déplacent donc vers les plus grandes longueurs d'onde pour des angles de diffusion croissants.

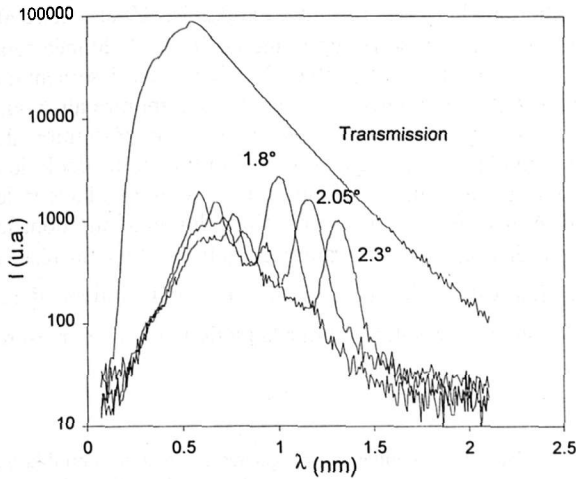


Figure 13 : Exemples de spectres de temps de vol obtenus sur un échantillon de copolymère triséquencé (polystyrène / poly-isoprène / polystyrène) en solution à 0.16g/cm^3 dans l'heptane. Mesures effectuées sur le spectromètre PACE (LLB) pour une distance échantillon-détecteur égale à 4.5m. La courbe du haut représente la distribution en longueurs d'onde du faisceau transmis par l'échantillon. Les courbes du bas représentent les spectres mesurés pour trois angles de diffusion correspondant à trois anneaux différents du multi-détecteur.

Classiquement, l'intensité diffusée par un échantillon est inversement proportionnelle à sa transmission¹⁰, grandeur qui dépend de la longueur d'onde. De plus, en temps de vol les spectres mesurés sur une cellule donnée du multidétecteur, doivent être normalisés par la distribution en longueurs d'onde du faisceau incident. La normalisation par ces deux grandeurs (transmission et distribution incidente en longueurs d'onde) revient à diviser les spectres de diffusion par la distribution en longueurs d'onde du faisceau transmis par l'échantillon (courbe du haut de la Figure 13). Une fois cette première opération effectuée, le traitement des données est identique à celui des expériences de DNPA conventionnelle. Avec le spectromètre PACE, on obtient ainsi 30 spectres (un par cellule annulaire du multidétecteur) pour l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. Ceux-ci peuvent être regroupés et moyennés par tranche de $\Delta q/q$ constant. La Figure 14 montre un exemple de résultat final ainsi obtenu et permet la comparaison avec les mesures effectuées de façon conventionnelle. La meilleure résolution et définition des pics que l'on obtient par temps de vol permet d'identifier clairement la structure du réseau comme étant cubique.

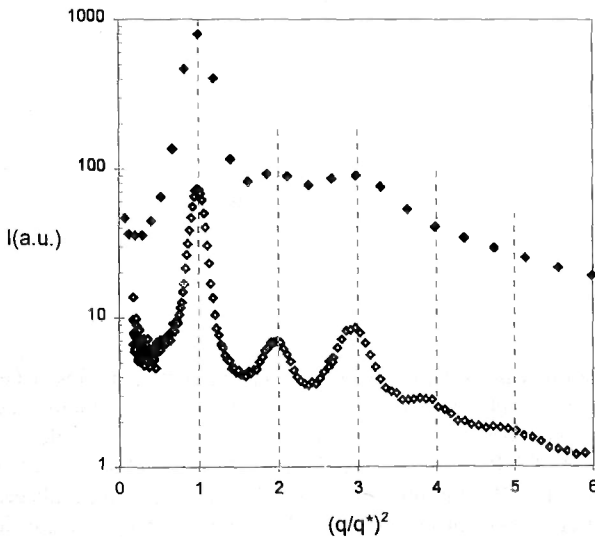


Figure 14 : Intensité diffusée en fonction du rapport $(q/q^*)^2$, avec $q^*=0.17\text{ nm}^{-1}$. Mesure effectuée à 20°C pour une concentration en polymère égale à 0.16g/cm^3 . La courbe du haut a été obtenue avec le spectromètre PACE (LLB) selon la technique conventionnelle (distance échantillon-détecteur $D = 3.2\text{m}$, $\lambda = 1\text{nm}$). La courbe du bas a été obtenue avec le même spectromètre en utilisant la technique de temps de vol pour une distance échantillon-détecteur $D = 4.5\text{m}$ et en regroupant les données collectées par les cellules annulaires 15 à 30 du multidétecteur par tranche de $\Delta q/q = 1\%$.

Pour une cellule donnée du multidétecteur le spectre de temps de vol permet d'accéder à l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion avec une résolution Δq constante, tandis que ce n'est pas le cas lorsque l'on utilise la méthode conventionnelle. Par contre cette résolution change d'une

cellule à l'autre puisqu'elle est la somme des contributions liées à la résolution angulaire $\Delta\theta$ et à celle Δt de la mesure du temps de vol. La largeur relative Γ/q^* d'un pic de Bragg à une position q^* donnée sera donc d'autant plus grande qu'il est observé à petit angle. Il est ainsi possible d'étudier l'élargissement du pic en fonction de la fonction d'appareil. Les Figures 7 et 8 en donnent un exemple. On montre ainsi que dans le cas du système étudié, la largeur du pic est toujours due essentiellement à la résolution de l'appareil ce qui rend difficile son interprétation en terme de taille de domaines cristallins. Si la résolution de l'appareil était négligeable et en négligeant également toute diffusion autre que celle due au facteur de structure du réseau, nous pourrions écrire l'intensité diffusée sous la forme d'une lorentzienne dont la largeur Γ représente l'inverse de la longueur de corrélation ξ des domaines cristallins. Pour un réseau cubique centré, la distance entre premiers voisins est égale à $a = 2\pi\sqrt{2}/q^*$. On obtient donc $a/(\xi 2\pi\sqrt{2}) = \Gamma/q^*$. Dans notre cas, la valeur minimale de la résolution pour laquelle le pic a été mesuré permet uniquement d'écrire $a/\xi < 1/3$.

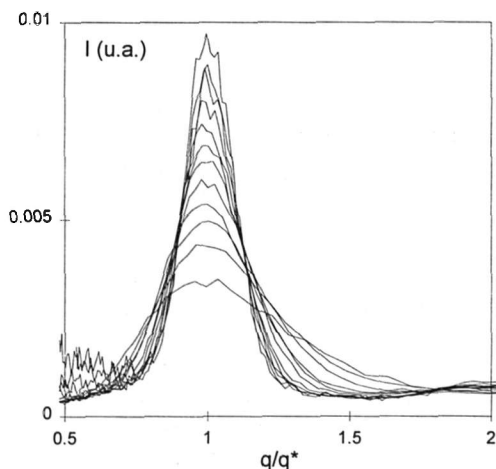
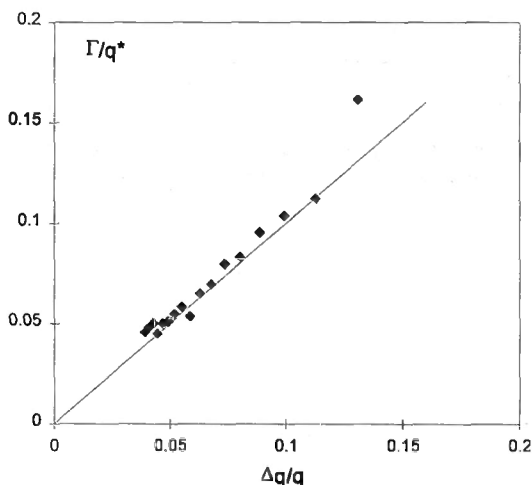


Figure 16 : Largeur relative du pic en fonction de la résolution de l'appareil. La droite a une pente égale à 1 et représente l'élargissement dû à la fonction d'appareil d'un pic de Bragg infiniment étroit.

Figure 15 : Copolymère triséquencé en solution semi-diluée : effet de la fonction d'appareil sur l'élargissement du premier pic d'intensité diffusée mesuré par temps de vol sur différent anneaux du multidétecteur. On notera l'asymétrie du pic due à la fonction de résolution de l'appareil (cf. Figure 6).



CONCLUSION

Dans cette partie, la fonction de résolution d'un appareil de diffusion aux petits angles a été étudiée. Plus qu'un résultat directement utilisable, il faut y voir une méthode d'étude des problèmes de résolution applicable aux cas que l'on pourra rencontrer. Etant donné les faibles valeurs d'angles de diffusion, la résolution relative d'un spectromètre en DNPA n'est pas très bonne. On s'attend alors à avoir des effets significatifs de la résolution sur les mesures. Pour la plupart des expériences qui sont réalisées sur les spectromètres de DNPA, ce n'est pas le cas. Souvent en effet, soit la dépendance en vecteur de diffusion de la section efficace est faible (cas par exemple des polymères pour lesquels $s(q)$ varie au plus comme q^{-2}), soit une faible polydispersité vient gommer les effets de la résolution (cas de sphères). Restent les cas de fortes variations de l'intensité diffusée (pic de Bragg...) pour lesquels la technique de temps de vol pourra être utilisée avec profit.

RÉFÉRENCES ET NOTES

¹ Dans le cas d'une particule lente (non relativiste) comme le neutron, la vitesse de la particule correspond à la vitesse de groupe $v = d\omega/dk$ (qui correspond à la vitesse de battement des ondes associées à chaque particule, c'est à dire à la vitesse de transport de l'énergie), où $\omega = 2\pi\nu$ est la pulsation et $k = 2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde. L'énergie de la particule est son énergie cinétique. L'égalité $\frac{1}{2}mv^2 = \hbar\omega$, où $\hbar = h/2\pi$, conduit à $v = (mv/\hbar)dv/dk$, d'où $m \cdot dv = \hbar \cdot dk$ qui par intégration redonne l'équation (1).

² Rosta L. « *Neutron physical properties of a multidisk velocity selector* », ICNS'88 Grenoble, 12-17 Juillet 1988.

³ Mildner D.F.R., Carpenter J.M. « *Optimization of the experimental resolution for small-angle scattering* », J.Appl.Cryst., **1984**, 17, 249; « *Resolution of small-angle scattering with soller collimation* », J.Appl.Cryst., **1987**, 20, 419; Pedersen J.S., Posselt D., Mortensen K. « *Analytical treatment of the resolution function for small-angle scattering* », J.Appl.Cryst., **1990**, 23, 321.

⁴ L'égalité (10) concerne l'extremum de la distribution des angles due à la collimation, en terme de variance cela introduit le coefficient 1/2. En ce qui concerne la distribution des angles due à la taille finie du détecteur dans la direction radiale, le coefficient 1/3 provient du calcul de la variance pour un créneau.

⁵ Noirez L. à paraître dans Europhys. Lett.

⁶ J.S. Pedersen, « *Resolution effects and analysis of small-angle neutron scattering data* », J. Physique IV, **1993**, C8, 3, 491

⁷ Cotton J.P., Teixeira J. « *Time of flight as a monochromation technique for SANS* », Physica B, **1986**, 136, 103

⁸ Il faut toutefois noter que la durée d'une expérience en temps de vol est diminuée par le fait que tout le domaine de vecteur de diffusion est couvert en une seule mesure, sans que l'on ait besoin de changer la configuration du spectromètre (distance du détecteur et longueur d'onde).

⁹ Raspaud E., Lairez D., Adam M., Carton J.-P. « *Triblock copolymers in a selective solvent. 2-semi-dilute solutions* », Macromolecules, **1996**, 29, 1269

¹⁰ Calmettes P., *Choix de l'échantillon et traitement des données*, dans cet ouvrage.

Diffusion des neutrons aux petits angles : choix de l'échantillon et traitement des données

P. Calmettes

LLB, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

1. INTRODUCTION

2. TRANSMISSION ET DIFFUSION MULTIPLE INCOHÉRENTE

2.1. Transmission d'un échantillon

2.2. Dépendance angulaire de la diffusion

3. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON

3.1. Rapport signal sur bruit

3.2. Effets de la substitution isotopique

4. BRUITS DE FOND ET DIFFUSIONS PARASITES

4.1. Bruits « électronique » et ambiant

4.2. Contribution parasite du faisceau incident

4.3. Diffusion incohérente

4.4. Diffusion cohérente

5. TRAITEMENT DES DONNÉES

5.1. Expression de l'intensité diffusée

5.2. Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

5.3. Soustraction des contributions parasites

5.4. Correction des variations d'efficacité des détecteurs

5.5. Soustraction d'un « témoin »

5.6. Cas des grands angles de diffusion

6. LES MESURES ABSOLUES D'INTENSITÉ

6.1. Pourquoi faut-il faire des mesures absolues ?

6.2. Aucune calibration n'est universelle

6.3. Un spectromètre se calibre facilement

6.4. Comment faut-il procéder ?

6.5. Autres méthodes de calibration

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

Un milieu continu, homogène et isotrope ne diffuse pas de manière cohérente. Tout au plus diffracte-t-il, la tache de diffraction étant celle du volume diffusant. Ce sont les *fluctuations de densité* du milieu qui provoquent la diffusion cohérente. C'est en effet, l'existence de gradients spatiaux de densité de section efficace de diffusion qui est à l'origine de la diffusion cohérente¹. A de très courtes distances *ces gradients sont toujours présents dans un système réel* parce qu'il est composé d'atomes et que les positions relatives de ceux-ci sont toujours corrélées en raison de leurs tailles finies ou de la géométrie des liaisons chimiques. A des échelles plus grandes, d'autres causes d'inhomogénéité et d'anisotropie peuvent apparaître du fait de l'existence de structures particulières comme les microstructures d'un solide², les fluctuations critiques, la présence de solutés de taille relativement importante^{3,4}, etc. C'est là le domaine d'utilisation de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). A des échelles bien plus grandes le système finit par apparaître homogène, mais pas toujours isotrope. En revanche il n'est jamais continu, ou en d'autres termes, incompressible.

L'objet de ce chapitre est de montrer concrètement, comment la DNPA permet d'obtenir le spectre de diffusion cohérente d'un système quelconque ou de l'un de ses constituants, comme, par exemple, le spectre d'un soluté seul. La difficulté essentielle provient du bruit de fond émis par l'échantillon lui-même, à savoir la partie indésirable de sa diffusion cohérente et, surtout, sa diffusion incohérente. En effet, les neutrons possèdent un spin 1/2 qui interagit avec celui des noyaux atomiques. Pour chaque atome de spin nucléaire non nul, les neutrons ont deux longueurs de diffusion différentes selon la valeur du spin du système total. Ceci donne lieu à une diffusion supplémentaire qui est incohérente parce que les orientations du spin des noyaux atomiques sont aléatoires et que la distribution spatiale de ces longueurs de diffusion l'est donc aussi⁵. La diffusion incohérente due aux spins nucléaires n'a aucun intérêt en DNPA. *C'est la source principale du bruit de fond.*

Les flux de neutrons actuellement disponibles pour la spectrométrie sont relativement faibles comparés à ceux que l'on peut obtenir avec des photons visibles ou X. Ceci conduit à utiliser des échantillons d'épaisseurs suffisamment importantes pour que la diffusion multiple cesse d'être négligeable. Les problèmes liés à ce type de diffusion seront d'abord brièvement décrits car ils conditionnent, le plus souvent, le choix des échantillons. La manière de faire ce choix sera donnée dans la partie suivante. Ensuite sera décrite la façon de traiter les spectres bruts pour obtenir l'information recherchée. Il sera, enfin, expliqué pourquoi il est utile, sinon indispensable, de faire des mesures absolues et comment il faut procéder.

2. TRANSMISSION ET DIFFUSION MULTIPLE INCOHÉRENTE

2.1. Transmission d'un échantillon

Pour des neutrons de longueur d'onde λ , la transmission, $T(\lambda)$, d'un échantillon est le rapport de l'intensité transmise par celui-ci, $I_{\text{Trans}}(\lambda)$, à l'intensité incidente, $I_{\text{Inc}}(\lambda)$. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$T(\lambda) = I_{\text{Trans}}(\lambda) / I_{\text{Inc}}(\lambda) = \exp[-\mu(\lambda)e], \quad (1)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et $\mu(\lambda) = [\mu_{\text{Abs}}(\lambda) + \mu_{\text{Dif}}(\lambda)]$ le coefficient d'atténuation apparent. $\mu_{\text{Abs}}(\lambda)$ est l'absorption réelle due à la capture des neutrons. L'atténuation résultant de la diffusion qui se produit sur le trajet du faisceau traversant l'échantillon est :

$$\mu_{\text{Dif}}(\lambda) = \int_0^{4\pi} [V^{-1} d\sigma(q, \lambda) / d\Omega] d\Omega, \quad (2)$$

où V est le volume diffusant et Ω l'angle solide. $[V^{-1} d\sigma(q, \lambda) / d\Omega]$ est la section efficace différentielle de diffusion par unité d'angle solide de l'unité de volume d'échantillon. q est le module du transfert de

vecteur d'onde ; $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ où θ est l'angle de diffusion. $\mu_{\text{Dif}}(\lambda)$ est la section efficace totale de diffusion de l'unité de volume d'échantillon. En optique μ_{Dif} s'appelle la turbidité.

La diffusion multiple ne fait que redistribuer différemment dans l'espace les neutrons déjà diffusés une première fois. Elle n'affecte donc pas la valeur de la transmission. Il faut, cependant, que cette dernière soit mesurée dans un angle solide assez faible pour que la diffusion de l'échantillon vers l'avant ne perturbe pas le résultat de la mesure. En raison de la conservation des flux de neutrons entrant dans l'échantillon et sortant de celui-ci, la quantité $I_{\text{Incid}}(\lambda)[1-T(\lambda)]$ représente l'intensité totale réellement diffusée, éventuellement augmentée de l'intensité des neutrons capturés. Par mesure de simplification, l'absorption sera supposée négligeable dans ce qui suit.

2.2. Dépendance angulaire de la diffusion

Dans le cas de la DNPA, la section efficace totale de diffusion incohérente est souvent beaucoup plus élevée que celle de la diffusion cohérente que l'on souhaite étudier. Ceci s'explique simplement par le fait que cette technique permet surtout d'étudier des objets de tailles relativement importantes, comprises entre 1 et 30 nm, environ. Ils diffusent donc dans un angle solide assez petit centré autour du faisceau transmis. De plus ces objets sont souvent inclus dans une matrice, solide ou liquide, très peu compressible dont la diffusion cohérente est donc à peu près négligeable aux petites valeurs de q mais pas à des valeurs supérieures à quelques dizaines de nm^{-1} . Quant à la diffusion incohérente, elle est observable à toutes les valeurs de l'angle de diffusion. Même pour une expérience de DNPA, il est donc nécessaire de considérer ce qui se passe à tous les angles de diffusion, y compris aux plus grands.

Comme le montre la figure 1, la longueur totale du trajet des faisceaux direct et diffusé dans l'échantillon cesse d'être voisine de son épaisseur lorsque l'angle de diffusion devient assez grand. La transmission doit donc être calculée pour chaque valeur de ce dernier. Un faisceau diffusé vers l'avant, à une distance z de la face d'entrée d'un échantillon plat d'épaisseur e , parcourt dans celui-ci un trajet de longueur

$$l = z + (e - z) / \cos\theta. \quad (3)$$

L'intensité diffusée une seule fois dans les directions spécifiées par l'angle θ est proportionnelle à $\exp(-\mu l)$; pour alléger l'écriture de ce paragraphe il ne sera plus indiqué explicitement que certaines grandeurs dépendent de λ . En conséquence, la transmission moyenne des faisceaux diffusés dans cette direction s'écrit :

$$\begin{aligned} T(\theta) &= e^{-1} \int_0^e \exp(-\mu l) dz = \exp(-\mu e / \cos\theta) e^{-1} \int_0^e \exp[-\mu z (1 - 1/\cos\theta)] dz \\ &= [\mu e f(\theta)]^{-1} \exp(-\mu e) \{1 - \exp[-\mu e f(\theta)]\} \end{aligned} \quad (4)$$

où

$$f(\theta) = [(\cos\theta)^{-1} - 1]. \quad (5)$$

En tenant compte de la définition (1) l'expression (4) peut être réécrite de la manière suivante :

$$T(\theta) = T[T^{f(\theta)} - 1] / f(\theta) L n T, \quad (6)$$

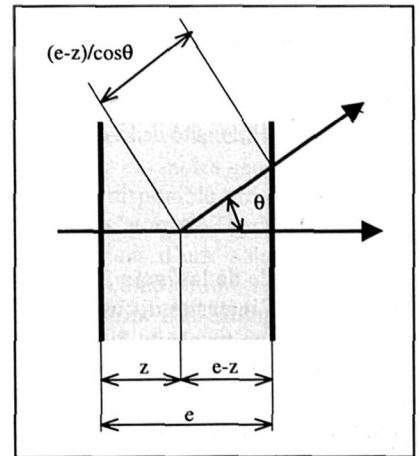


Fig. 1. Trajets des faisceaux direct et diffusé sous un angle θ dans un échantillon plat d'épaisseur e .

lorsque $\theta \leq \pi/2$. Par contre, quand $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, la longueur du trajet des faisceaux direct et rétrodiffusé dans les directions définies par l'angle θ est

$$l = z(1 - 1/\cos\theta). \quad (7)$$

Dans ce cas la transmission moyenne est donc :

$$T(\theta) = [T^{f(\theta)} - 1]/[f(\theta)] \text{Ln} T. \quad (8)$$

Les expressions (6) et (8) montrent que $T(\theta)$ dépend non seulement de l'angle de diffusion mais aussi fortement de l'épaisseur de l'échantillon par l'intermédiaire de la transmission T . Dans la figure 2, la courbe en pointillé représente la variation angulaire de la transmission $T(\theta)$ qui est aussi celle de l'intensité, $I(\theta)$, des neutrons diffusés une seule fois par un hypothétique diffuseur isotrope. On remarquera, d'une part, que l'échantillon ne diffuse pas dans un plan perpendiculaire au faisceau car ses dimensions y sont très supérieures à μ^{-1} et, d'autre part, que la rétrodiffusion est légèrement amplifiée. Pour de très faibles valeurs de la transmission les neutrons sont presque totalement rétrodiffusés.

La diffusion multiple est intimement liée à l'anisotropie de diffusion qui vient d'être décrite. Pour l'hypothétique diffuseur précédent dont la section efficace différentielle de diffusion est indépendante θ , le rapport de l'intensité de la diffusion simple à celle de la diffusion totale est :

$$(4\pi)^{-1} \int_0^{4\pi} T(\theta) d\Omega = (T - 1)/\text{Ln} T. \quad (9)$$

Dans l'exemple de la figure 2, où $T = 0,5$, l'intensité de la diffusion simple ne représente donc seulement que 72% de l'intensité diffusée totale. Le reste, qui n'est pas diffusé au voisinage du plan $\theta = \pi/2$, est rediffusé une ou plusieurs fois vers l'avant et l'arrière de l'échantillon comme la figure 3 le montre très schématiquement. En conséquence, et en première approximation, l'intensité réellement diffusée dans ces deux directions est en fait supérieure d'environ 39% à celle de la diffusion simple. C'est donc la diffusion multiple qui fait, qu'aux petites valeurs de θ , l'intensité diffusée par un échantillon dans l'unité d'angle solide est supérieure à $[I_{\text{incid}}(1-T)/4\pi]$.

Pour une géométrie de diffusion et une longueur d'onde données, il serait, en principe, possible de calculer exactement l'indicatrice de diffusion incohérente, $I_{\text{incoh}}(\theta)$, car elle ne fait intervenir aucune fonction de corrélation spatiale. En réalité le problème est assez difficile parce que la diffusion incohérente est souvent inélastique et ne reste donc jamais constante dans un grand domaine de transfert de vecteur d'onde. Par exemple, l'intensité diffusée par l'eau légère décroît avec les valeurs croissantes de q , principalement à cause d'effets inélastiques donnant lieu à des modifications spectrales répertoriées sous le nom générique de « corrections de Placzek »^{6,7}. Or une expérience réalisée avec des neutrons de 0,5 nm de longueur d'onde couvre un domaine de valeurs de q atteignant 25 nm⁻¹ en rétrodiffusion. De plus, dans une telle gamme de valeurs de q , le spectre de diffusion reflète aussi la structure du milieu et la forme des molécules qui le composent. Le premier pic de structure se trouve, en général, au voisinage de la limite supérieure de cette gamme^{6,7}. Il pourra donc être à l'origine d'une

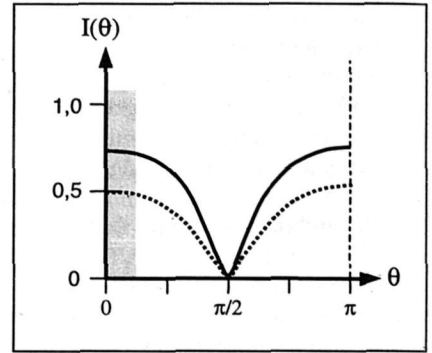


Fig. 2. Variation angulaire de l'intensité, $I(\theta)$, diffusée par un hypothétique diffuseur isotrope. La courbe en trait pointillé correspond aux Eqs. (6) et (8) avec $T = 0,5$. Elle néglige la diffusion multiple. Par contre, la courbe en trait plein tient compte. La zone grisée correspond au domaine angulaire habituel de la DNPA.

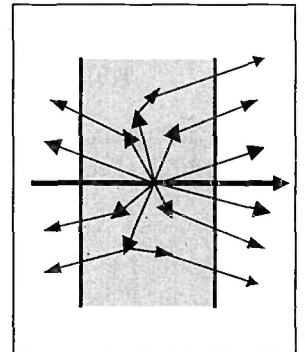


Fig. 3. Dans un échantillon plat la diffusion multiple se produit vers l'avant et l'arrière de celui-ci.

rétrodiffusion supplémentaire plus ou moins importante. L'anisotropie de diffusion résultant de ces différents phénomènes n'est donc pas négligeable et les effets inélastiques augmentent avec la longueur d'onde des neutrons⁷.

Cependant la dépendance en q des effets inélastiques reste relativement faible dans le domaine de transfert de vecteur d'onde correspondant aux conditions usuelles d'utilisation de la DNPA. La diffusion incohérente simple peut donc être considérée comme constante. En pratique, cette constante dépend de la longueur d'onde des neutrons incidents car la section efficace de diffusion des éléments légers et la réponse des détecteurs varient significativement avec celle-ci. D'autre part, comme le montre la figure 2, la diffusion incohérente multiple reste, elle aussi, à peu près constante dans le domaine angulaire habituellement couvert par la DNPA ; en effet, celui-ci dépasse rarement 25° . Si besoin est, on pourra corriger les spectres mesurés à l'aide de l'expression (6). Cependant, la valeur du rapport $[T(\theta)/T]$ reste assez voisine de l'unité pour des angles n'excédant pas 25° ; par exemple $[T(25^\circ)/T] = 0,966$ lorsque $T = 0,5$. La diffusion multiple incohérente n'affectera donc qu'assez peu la forme des spectres de diffusion cohérente aux petits angles. Par contre, l'intensité de la diffusion multiple incohérente dépend fortement de la nature de l'échantillon et des conditions expérimentales. Celles-ci devront donc être maintenues identiques lorsque l'on envisage de comparer les spectres d'échantillons différents, comme il est nécessaire de le faire lors du traitement des données brutes (cf. § 5.5).

3. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON

3.1. Rapport signal sur bruit

Pour réussir une expérience de DNPA, il est souvent nécessaire de faire en sorte que l'échantillon diffuse suffisamment de manière cohérente, surtout si l'on s'intéresse à la forme des spectres à de relativement grandes valeurs de q où cette intensité devient très faible. Pour cela il est possible de jouer à la fois sur la valeur de la section efficace de diffusion cohérente et sur la taille du volume diffusant.

En ce qui concerne la première, les cas sont si variés que seuls quelques exemples généraux peuvent être mentionnés. S'il s'agit d'un corps pur, on choisira l'espèce isotopique disponible présentant la plus grande longueur de diffusion cohérente. Par exemple une molécule dont les atomes d'hydrogène auront été remplacés par des atomes de deutérium diffusera bien plus. Dans le cas d'une solution ou d'un mélange binaire on pourra augmenter le contraste⁵, en jouant sur la composition isotopique des constituants, la masse de l'un de ceux-ci et, éventuellement, la concentration. Par exemple, l'une des espèces sera deutérée alors que l'autre ne le sera pas. Dans le cas de macromolécules ou de colloïdes en solution, on ne les choisira pas systématiquement le plus gros possible car la mesure de leur rayon de giration pourra nécessiter l'emploi de neutrons de grandes longueurs d'onde dont les flux sont relativement faibles.

Pour augmenter la diffusion il est aussi possible d'agir sur le volume de l'échantillon et, en particulier, sur son épaisseur. Il faudra alors s'assurer qu'il conserve une transmission suffisante, c'est-à-dire supérieure à environ 0,5. Cette valeur est à peu près celle que donne un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda \approx 0,75$ nm. Par contre, un échantillon d'eau lourde de 5 mm d'épaisseur a une transmission supérieure, d'environ 0,75, à la même longueur d'onde. Cette énorme différence provient essentiellement de l'importance de la longueur de diffusion incohérente de l'atome d'hydrogène³. En conséquence, la valeur de la transmission d'un échantillon contenant beaucoup d'atomes d'hydrogène dépend fortement de sa diffusion incohérente, parfois de son absorption, mais rarement de sa diffusion cohérente qui demeure relativement faible.

Comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction, la diffusion incohérente est la source principale du bruit de fond. On a donc tout intérêt à la réduire au minimum, ce qui diminuera les effets liés à la diffusion multiple et permettra, éventuellement, d'accroître l'épaisseur de l'échantillon. A cette fin, on aura recours à la substitution isotopique, le plus souvent à l'échange des atomes d'hydrogène par ceux de deutérium dont la section efficace incohérente est environ 40 fois plus faible. L'épaisseur de l'échantillon sera choisie telle que sa transmission soit supérieure ou égale à environ 0,5. En l'absence de diffusion multiple l'intensité diffusée maximale est théoriquement obtenue pour une transmission $T = 1/e = 0,368$, où e est, ici, la base des logarithmes naturels. Mais elle n'est seulement que 6% supérieure à celle que donnerait une transmission de 0,5. Par contre, le niveau de la diffusion multiple

augmenterait d'environ 14% aux petits angles, réduisant ainsi le rapport signal sur bruit.

Enfin, lorsque les diffusions incohérente et cohérente indésirable sont faibles comparées à la diffusion cohérente que l'on souhaite étudier, il est nécessaire d'utiliser des échantillons dont l'épaisseur assure une transmission supérieure à 0,9 en l'absence d'absorption. Autrement la diffusion multiple cohérente deviendrait trop importante et modifierait, de façon significative, la forme des spectres. Il est parfois souhaitable de s'assurer que la valeur du ou des paramètres mesurés n'est pas affectée par la diffusion multiple en utilisant deux échantillons d'épaisseurs différentes.

3.2. Effets de la substitution isotopique

Comme on vient de le voir, la substitution isotopique est très utilisée en diffusion des neutrons pour optimiser les conditions expérimentales. Elle permet aussi de faire varier le contraste de diffuseurs cohérents, ou celui d'une partie de ceux-ci, et d'obtenir ainsi des informations structurales qui ne pourraient l'être autrement. Il s'agit de la méthode de variation de contraste qui est exposée dans l'un des chapitres précédents⁵.

Il est impératif de garder à l'esprit que la substitution isotopique peut modifier fortement les propriétés physiques d'un système. Ceci est particulièrement vrai lors de l'échange de l'hydrogène par du deutérium dans un système dont les propriétés dépendent beaucoup des liaisons hydrogène. Les différences entre eau légère et eau lourde sont bien connues tant du point de vue thermodynamique que structural. Un autre exemple est la modification des coordonnées du point critique d'un mélange binaire. Elles peuvent varier considérablement, surtout la température critique qui, généralement, diminue : la concentration critique du mélange de nitrate d'éthylammonium et d'octanol reste sensiblement la même mais une diminution de 12,63°C de la température critique est observée avec de l'octanol deutéré⁸. De plus, en régime biphasique le comportement critique peut être complètement altéré par la présence de plusieurs espèces isotopiques différentes résultant du caractère labile de certains atomes d'hydrogène et de deutérium⁹. Un dernier exemple concerne stabilité des protéines qui augmente dans l'eau lourde où elles deviennent plus difficiles à dénaturer.

D'une manière tout à fait générale, l'échange isotopique affecte la forme des spectres de diffusion tant aux petites qu'aux grandes valeurs de q . Ces changements sont, non seulement les conséquences des modifications des interactions entre diffuseurs, mais aussi de celles de leurs facteurs de forme induites par la substitution. Par exemple, le rayon de giration des protéines est, en général, plus faible dans l'eau lourde que dans l'eau légère^{10,11}. Ceci est attribué soit au fait que les résidus d'acides aminés hydrophiles situés à la périphérie de la molécule ont un contraste plus faible dans la première que dans la seconde, soit au changement de signe de la valeur du contraste de leur couche d'hydratation. Un autre exemple concerne le rayon de giration de la section transverse d'une chaîne polymérique partiellement ou totalement deutérée^{4,12}. Dans certains cas, il peut même être négatif ! L'oubli de ces effets, qui peuvent apparaître dans des systèmes divers, peut conduire à des interprétations erronées des spectres de diffusion.

4. BRUITS DE FOND ET DIFFUSIONS PARASITES

4.1. Bruits « électronique » et ambiant

Les bruits de fond « électronique » et ambiant sont le plus souvent assez faibles et peuvent donc être négligés. Il est très facile de s'en assurer car ils se mesurent rapidement en substituant à l'échantillon un fort absorbant. En général, on se contente d'une seule mesure et on admet donc, implicitement, qu'ils sont stationnaires. Dans les cas difficiles ou douteux, il sera bon de vérifier, par exemple, que le changement des conditions expérimentales d'un spectromètre voisin ne modifie pas de manière significative le niveau du bruit de fond ambiant (neutrons et rayons γ).

4.2. Contribution parasite du faisceau incident

Lors de la mesure d'un spectre de diffusion, le faisceau transmis par l'échantillon est arrêté par un écran absorbant de taille convenable, placé devant le détecteur du spectromètre. Lorsque la collimation est insuffisante le faisceau incident irradie faiblement le détecteur tout autour de l'ombre que porte l'écran

sur ce dernier. Ceci est illustré dans la figure 4. Cette contribution parasite peut, évidemment, être réduite en améliorant la collimation, mais cela se fait toujours au détriment de l'intensité incidente. Il est donc souvent plus judicieux, sinon parfois indispensable, de conserver une collimation légèrement inadaptée et de corriger les spectres de diffusion de la contribution parasite due aux ailes du faisceau direct. Pour que la correction soit efficace il faut que cette contribution reste bien inférieure à l'intensité diffusée par les divers échantillons étudiés.

4.3. Diffusion incohérente

La diffusion incohérente est le plus souvent la source de bruit de fond la plus gênante, surtout aux moyennes et aux relativement grandes valeurs de q ($q < 10 \text{ nm}^{-1}$) où l'intensité cohérente étudiée devient souvent très faible. La diffusion incohérente provient principalement des atomes d'hydrogène de l'échantillon, mais aussi, dans une moindre mesure, d'autres diffuseurs incohérents tels que le vanadium, le deutérium, etc. Comme cela a déjà été expliqué au § 2, il n'est pas possible de l'évaluer simplement à partir des valeurs tabulées, tant à cause de la présence de diffusion multiple que des effets inélastiques qui apparaissent lorsque la masse des diffuseurs est relativement faible. Elle doit donc toujours être mesurée.

Il y a deux méthodes principales pour réaliser une telle mesure : celle dite du « point loin » et celle qui utilise un « témoin ». Dans la première on mesure le spectre de diffusion à des valeurs de q assez élevées, de 5 à 8 nm^{-1} par exemple, et l'on considère que l'intensité minimale obtenue dans cette région représente le niveau du bruit de fond pour toutes les valeurs de q inférieures. Cette manière de procéder est tout à fait satisfaisante pour des systèmes dont l'intensité cohérente décroît suffisamment vite avec q . La seconde méthode consiste à préparer un témoin de composition chimique aussi voisine que possible de celle de l'échantillon, puis à ajuster sa transmission à celle de ce dernier et à mesurer son spectre de diffusion dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles employées pour l'échantillon. Cependant, cette manière de procéder, qui joue principalement sur la proportion des diffuseurs incohérents, assimile souvent la diffusion cohérente de l'échantillon à une contribution incohérente. De plus les natures moléculaires de l'échantillon et du témoin pouvant être assez différentes, les effets inélastiques pourront aussi être mal corrigés.

Ces deux méthodes permettent de tenir compte des incertitudes et des erreurs de préparation des échantillons. La dernière est la plus utilisée car elle demande beaucoup moins de temps. Elle est moins rigoureuse, mais elle est suffisante tant que la diffusion cohérente n'est pas trop faible.

D'autres méthodes peuvent être envisagées selon la nature des échantillons. Lorsque la diffusion incohérente est très faible et pas trop inélastique, elle peut être évaluée par le calcul si la composition chimique du système est suffisamment bien connue. Bien que le résultat du calcul ne soit, en principe, qu'approximatif il peut être suffisant. Il est, cependant, toujours préférable de le confronter à celui de mesures, surtout si la transmission est inférieure à 0,9.

4.4. Diffusion cohérente

Dans certains cas, une partie de la diffusion cohérente peut être regardée comme une contribution parasite. Par exemple, si l'on s'intéresse seulement à la diffusion provenant d'un soluté, la contribution du

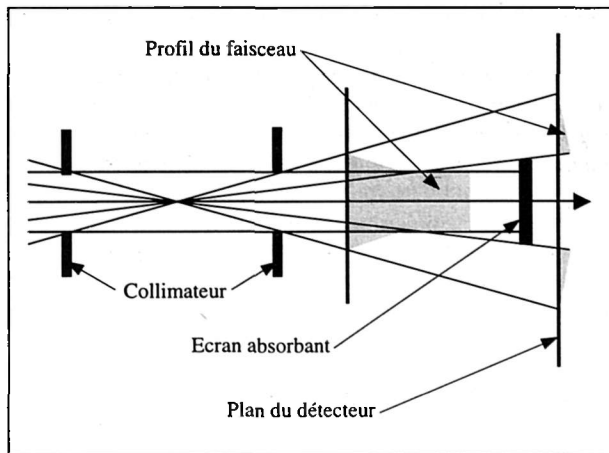


Fig. 4. Lorsque la collimation est insuffisante le faisceau incident irradie faiblement le détecteur tout autour de l'ombre que porte l'écran sur ce dernier.

solvant est indésirable. Aux petits angles, celle-ci est en général très faible parce que les liquides et les solides sont peu compressibles. De plus le facteur de structure correspondant est à peu près constant dans le domaine de q couvert par la DNPA. Les procédures décrites au § 4.3 éliminent presque totalement cette contribution car les valeurs de la compressibilité isotherme du solvant seul et dans la solution sont, le plus souvent, très voisines.

Lorsque le solvant est un mélange les *fluctuations de concentration des constituants sont à l'origine d'une diffusion supplémentaire*. Si le système n'est pas trop proche d'un point critique de miscibilité, cette contribution est faible, mais pas toujours négligeable. Là encore, les procédures décrites au § 4.3 éliminent presque totalement cette contribution si le soluté ne perturbe pas trop le solvant.

De la même manière un mélange d'isotopes purs, ou de molécules marquées différemment, crée une *diffusion cohérente supplémentaire* dues aux fluctuations de concentration des diverses espèces. D'une manière générale, un *mélange d'isotopes ou d'espèces de composition isotopique différente doit être considéré comme un mélange ordinaire*. De plus, il est impératif de tenir compte des réactions d'échange qui se produisent lorsque les isotopes sont labiles car elles augmentent le nombre d'espèces présentes dans le système^{8,9}. Malheureusement, les constantes d'équilibre et les compressibilités osmotiques de tels mélanges sont le plus souvent inconnues.

Enfin la diffusion multiple cohérente peut être la source d'erreurs importantes. Tout comme sa contrepartie incohérente, elle dépend fortement de la géométrie de diffusion. Elle est quasiment impossible à évaluer par le calcul car elle fait intervenir des corrélations à plus de deux corps. Elle peut, cependant, être réduite aisément en diminuant l'épaisseur de l'échantillon.

5. TRAITEMENT DES DONNÉES

5.1. Expression de l'intensité diffusée

L'intensité diffusée aux petits angles ($\theta \leq 10^\circ$) par un échantillon X, quelconque, peut être écrite de la manière suivante :

$$I_X(q, \lambda) = A \Phi e_X T_X \Delta\Omega [V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_X, \quad (10)$$

où A est l'aire de la section du faisceau incident ou de l'échantillon, et Φ le flux de neutrons incidents sur ce dernier. L'intensité incidente est donc $I_{\text{incid}} = (A\Phi)$. L'angle solide de collection du détecteur considéré est :

$$\Delta\Omega = S / D^2, \quad (11)$$

où S est l'aire de ce dernier et D la distance entre l'échantillon et celui-ci.

5.2. Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

Si besoin est, tous les spectres bruts sont d'abord ramenés à l'unité d'aire du détecteur. Cela est nécessaire pour un spectromètre comportant des détecteurs annulaires de surface variable, comme PACE au L.L.B. Le spectre des bruits de fond « électronique » et ambiant, $I(\theta)_{\text{BdF}}$, est ensuite soustrait de chacune des courbes de diffusion. Pour pouvoir être comparés entre eux, les spectres résultants sont enfin divisés par les transmissions correspondantes. On obtient ainsi :

$$I_X^{(1)}(q, \lambda) = [I_X(q, \lambda) - I(\theta)_{\text{BdF}}] / S T_X, \quad (12)$$

5.3. Soustraction des contributions parasites

Si l'échantillon est contenu dans une cellule de mesure, la diffusion de cette dernière est soustraite de celle de l'ensemble. En l'absence de cellule, c'est le spectre que donne le faisceau direct qui doit être retranché. La justification de cette procédure a été donnée au § 4.2. Elle conduit à évaluer la quantité :

$$I_x^{(2)}(q, \lambda) = I_x^{(1)}(q, \lambda) - I_{cv}^{(1)}(q, \lambda), \quad (13)$$

où $I_{cv}^{(1)}(q)$ est soit le spectre de la cellule vide, soit celui correspondant aux ailes du faisceau direct. Cette opération est inutile si l'on doit, par la suite, soustraire le spectre d'un témoin obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon et ayant la même transmission que celui-ci. Comme il a été expliqué au § 4.3 ceci est impératif lorsque la diffusion indésirable, le plus souvent incohérente, n'est pas négligeable (cf. § 5.5).

5.4. Correction des variations d'efficacité des détecteurs

Tous les spectres sont ensuite ramenés à la même épaisseur d'échantillon. Ils sont enfin divisés par celui du diffuseur incohérent de référence. Il s'agit le plus souvent d'un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur, mais cela peut être aussi une plaque de plexiglass ou, plus avantageusement, du vanadium monocristallin dont la diffusion incohérente est bien moins inélastique. Cette opération donne :

$$I_x^{(3)}(q, \lambda) = e_{Ref} I_x^{(2)}(q, \lambda) / e_x I_{Ref}^{(2)}(q, \lambda), \quad (14)$$

où l'indice « Réf » indique qu'il s'agit du diffuseur incohérent de référence.

Une telle normalisation est indispensable car elle permet de corriger les données brutes des variations d'efficacité des divers détecteurs.

5.5. Soustraction d'un « témoin »

La soustraction du spectre d'un témoin s'avère presque toujours nécessaire pour éliminer la diffusion indésirable, qu'elle soit incohérente ou non ; par exemple pour obtenir le spectre de diffusion cohérente d'un soluté seul. Le spectre du témoin, mesuré dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles utilisées pour l'échantillon, est d'abord traité comme celui de ce dernier, puis soustrait. On obtient ainsi :

$$I_{Ech}^{(4)}(q, \lambda) = I_{Ech}^{(3)}(q, \lambda) - I_{Tém}^{(3)}(q, \lambda), \quad (15)$$

où les indices « Ech » et « Tém » précisent qu'il s'agit, respectivement, des spectres de l'échantillon et de son témoin. Leurs transmissions doivent être identiques.

Dans le cas des solutions relativement diluées, il est courant de choisir le solvant comme témoin, surtout s'il s'agit du tampon deutéré dans lequel l'échantillon a été dialysé soigneusement. Si la solution n'est pas extrêmement diluée le spectre du solvant devra être pondéré par sa fraction volumique $(1 - \phi)$:

$$I_{Ech}^{(4)}(q, \lambda) = I_{Ech}^{(3)}(q, \lambda) - (1 - \phi) I_{Tém}^{(3)}(q, \lambda). \quad (16)$$

Ceci permet d'éliminer totalement la contribution incohérente du solvant, mais seulement partiellement sa contribution cohérente à cause des interactions entre les deux constituants. Ce problème concerne l'interprétation des résultats qui n'est pas l'objet de ce chapitre. Lorsque le soluté contient des diffuseurs incohérents il est, finalement, nécessaire d'enlever leur contribution à la diffusion en soustrayant une constante $\Delta I(\lambda)$:

$$I_{Ech}^{(5)}(q, \lambda) = I_{Ech}^{(4)}(q, \lambda) - \Delta I(\lambda). \quad (17)$$

Si $\Delta I(\lambda)$ est très faible, elle pourra être déterminée approximativement par calcul en tenant compte, le mieux possible, des phénomènes décrits dans le § 2. Dans le cas contraire il faudra avoir recours à un témoin. Lors de l'analyse des résultats, il est souvent nécessaire de considérer $\Delta I(\lambda)$ comme un paramètre ajustable dans des limites correspondant aux incertitudes des évaluations précédentes.

5.6. Cas des grands angles de diffusion

Il n'y a pas de correction supplémentaire à apporter. *En effet, la variation de l'angle solide de collection des différents détecteurs avec l'angle de diffusion, $\Delta\Omega = [S \cos\theta / D^2]$, est corrigée par la normalisation des spectres à celui du diffuseur incohérent utilisé comme référence. C'est surtout cette variation d'angle solide qui explique pourquoi la diffusion incohérente de la référence ne semble pas rester constante à des valeurs de $\theta \geq 10^\circ$.*

6. LES MESURES ABSOLUES D'INTENSITÉ

6.1. Pourquoi faut-il faire des mesures absolues ?

Il est très utile, sinon indispensable, de réaliser des mesures absolues de l'intensité diffusée de manière cohérente. Cela permet de savoir si ce que l'on mesure est bien ce que l'on croit. Il est, en effet, possible d'en tirer directement des informations concernant l'absence ou la présence de diffusion multiple, d'interactions attractives ou répulsives, d'aggrégation, de dissociation, de dégradation, etc. La connaissance de la valeur absolue de l'intensité cohérente permet aussi de déterminer certains paramètres du système, comme sa compressibilité isotherme ou osmotique, la masse moléculaire ou la surface spécifique d'un soluté, la masse par unité de longueur d'un polymère, etc.

6.2. Aucune calibration n'est universelle

La calibration dépend de l'appareil utilisé et des conditions expérimentales. En DNPA, l'eau légère est souvent utilisée comme étalon secondaire. *Il n'existe pas de courbe de calibration universelle pour cet étalon secondaire* car, à cause de la diffusion multiple incohérente et des effets inélastiques, elle dépend de la distribution de longueur d'onde des neutrons incidents, de l'épaisseur du volume diffusant, de la géométrie de diffusion, du type de détecteur, etc. Par exemple, les spectromètres PACE et PAXE du L.L.B., qui diffèrent principalement par leur détecteur, donnent des sections efficaces de diffusion différentes pour un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur. Avec PAXE la section efficace à la même valeur à $\lambda = 0,5$ nm qu'à $\lambda = 1,1$ nm, alors qu'avec PACE les valeurs diffèrent d'environ 20%.

6.3. Un spectromètre se calibre facilement

La méthode consiste à mesurer l'intensité du faisceau incident avec le ou les mêmes détecteurs que ceux utilisés pour l'intensité diffusée^{13,14}. De cette manière on s'affranchit de leur variation d'efficacité avec la longueur d'onde. Avec un appareil équipé d'un détecteur (x,y) il n'y a aucun problème particulier car le faisceau direct et l'intensité diffusée sont toujours mesurés avec le même type de détecteur. Par contre, il est nécessaire de déplacer latéralement le compteur d'un spectromètre comme PACE qui possède quatre cellules centrales, employées pour le centrage et la mesure des transmissions, et 30 détecteurs annulaires concentriques, de type différent, pour la diffusion.

6.4. Comment faut-il procéder ?

Comme expliqué au § 5.4, les spectres de diffusion sont toujours normalisés à ceux d'un diffuseur incohérent de référence. Il suffit donc de mesurer la section efficace de diffusion de cette référence aux petits angles pour obtenir la valeur absolue de tous les spectres mesurés.

Si le faisceau direct était envoyé sur les détecteurs servant à mesurer la diffusion, ceux-ci seraient complètement saturés. *Il est donc indispensable d'atténuer suffisamment le faisceau direct afin d'éviter tout effet de ce genre.* Ceci est réalisé à l'aide d'un absorbant convenable dont le facteur d'atténuation, T_a , est déterminé en mesurant les spectres de diffusion d'un même échantillon (graphite, Téflon ou même eau légère) avec et sans atténuateur, et en en faisant le rapport. *Il ne faut pas oublier de tenir compte des bruits de fond électronique et ambiant, surtout lorsque l'atténuateur est en place.*

L'intensité du faisceau transmis par l'atténuateur est :

$$I_{FD}(\lambda) = T_{\alpha} A \Phi. \quad (18)$$

Les équations (11) et (18) permettent de réécrire l'expression (10) sous la forme suivante :

$$I_X(q, \lambda) = [V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_X I_{FD}(\lambda) e_X T_X S / T_{\alpha} D^2. \quad (19)$$

Après avoir traité le spectre du diffuseur incohérent de référence de la manière décrite au § 5, la valeur absolue de sa section efficace de diffusion peut donc se calculer de la manière suivante :

$$[V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_{R\acute{e}f} = I_{R\acute{e}f}^{(2)}(q, \lambda) [T_{\alpha} D^2 / e_{R\acute{e}f} I_{FD}(\lambda)]. \quad (20)$$

Pour obtenir la valeur absolue de spectres précédemment normalisés au diffuseur de référence (§ 5.4) il suffit donc de les multiplier par la valeur expérimentale de $[V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_{R\acute{e}f}$. Dans le cas où la réponse des différents détecteurs est assez hétérogène la calibration pourra être affinée en tenant compte de l'efficacité relative du, ou des détecteurs particuliers utilisés pour la mesure de l'intensité du faisceau direct.

6.5. Autres méthodes de calibration

Il existe d'autres façons de calibrer un spectromètre de DNPA¹⁴. Elles font appel à différents types d'étalons secondaires diffusant de manière cohérente. Elles impliquent que certaines propriétés de ces étalons aient été mesurées préalablement par des techniques différentes et appropriées. Il peut s'agir, par exemple, de la masse d'un soluté, de la masse par unité de longueur d'une chaîne polymérique, de la compressibilité osmotique d'un mélange ou d'une solution, etc.

RÉFÉRENCES

- 1 L. Auvray, cours sur le serveur de l'I.L.L., [http://www.ill.fr/Inf diff_neutrons/auvray](http://www.ill.fr/Inf%20diff_neutrons/auvray).
- 2 M.-H. Mathon, C.-H. de Novion, dans cet ouvrage.
- 3 F. Nallet, dans cet ouvrage.
- 4 M. Rawiso, dans cet ouvrage.
- 5 J.-P. Cotton, dans cet ouvrage.
- 6 J. C. Dore, J. Physique (Paris) 45 (1984) C7-49.
- 7 M.-C. Bellissent-Funel, L. Bosio, J. Teixeira, J. Phys.:Condens. Matter 3 (1991) 4065.
- 8 M. Bonetti, P. Calmettes, Int. J. Thermophys. (1998), à paraître.
- 9 E. Gulari, B. Chu, D. Wörmann, J. Chem. Phys. 73 (1980) 2480.
- 10 B. Jacrot, Rep. Prog. Phys. 39 (1976) 911.
- 11 D.I. Svergun, S. Richard, M.H.J. Koch, Z. Sayers, S. Kuprin, G. Zaccaï, Proc. Natl. Acad. Sci. 95 (1998) 2267.
- 12 M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot, Macromolecules 20 (1987) 630.
- 13 V. Luzzati, Acta Cryst. 13 (1960) 939.
- 14 J.-P. Cotton, in Neutron, X-ray and Light Scattering, P. Lindner and T. Zemb Eds., (1991)19.

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

F. Nallet

Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS, avenue du Docteur Schweitzer, 33600 Pessac, France

1. INTRODUCTION

2. DESCRIPTION ASYMPTOTIQUE

2.1. Micelles sphériques

2.2. Phase lamellaire non orientée

2.3. Cas général

3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE

3.1. Milieu dispersé idéal

3.2. Phase « éponge » et phase lamellaire

4. MODÈLES GÉOMÉTRIQUES SIMPLES

4.1. Sphères

4.2. Coquilles sphériques

4.3. Bâtonnets et disques

5. STRUCTURES DENSES OU ORDONNÉES

5.1. Structures ordonnées

5.2. Structures denses désordonnées

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

Les milieux dispersés colloïdaux, couramment obtenus par l'auto-assemblage de substances tensio-actives en solution, présentent en volume une grande richesse de structures, isotropes ou anisotropes, décrites par ailleurs dans ces cours [1]. Les structures anisotropes ne sont d'ailleurs pas seulement celles de phases organisées à l'équilibre thermodynamique (phases cristallines ou cristal-liquides) mais apparaissent également sous l'effet d'une contrainte externe, par exemple sous cisaillement [2].

Un des attraits de ces milieux dispersés est que les structures, parfois complexes, qui sont réalisées peuvent se maintenir sur une gamme étendue de dilution, depuis le régime concentré où la fraction volumique ϕ de l'espèce dispersée est proche de 1 jusqu'à des régimes, apparemment dilués puisque $\phi \ll 1$, mais en réalité *semi-dilués* seulement du point de vue thermodynamique, tant que ϕ n'est pas inférieure à la fraction volumique de recouvrement ϕ^* . Dans certains cas, le régime dilué au sens strict ne peut d'ailleurs jamais être atteint : en effet, si, dans les phases de micelles vermiculaires par exemple, ϕ^* prend des valeurs certes petites, la fraction volumique de recouvrement reste néanmoins finie mais ce n'est pas le cas des structures cristal-liquides, lamellaires ou colonnaires, pour lesquelles $\phi^* = 0$! Plus remarquable encore est le cas de la phase «éponge» puisque la structure à grande échelle est telle que ϕ^* est égale à ϕ à toute dilution.

Du point de vue de la diffusion du rayonnement, l'analyse des structures devra souvent se faire sur une gamme étendue de vecteurs d'onde de diffusion puisque les dimensions structurales caractéristiques vont de quelques nm en ce qui concerne les «briques» auto-assemblées – molécules de tensio-actif, micelles, films ou bicouches – jusqu'à parfois plus du μm – phases lamellaires ou «éponge» extrêmement diluées, émulsions concentrées de grosses gouttelettes, etc. De ce fait, l'analyse des données expérimentales procède rarement (en dépit du titre...) «de l'intensité à la structure» mais plutôt d'une confrontation des prédictions pour la section efficace par unité de volume $s(q)$ d'une modélisation *a priori* de la structure avec les résultats de diffusion. En pratique, les ingrédients, géométriques ou thermodynamiques, des modèles utilisés sont au départ simples, voire frustes, n'introduisant qu'un minimum de paramètres. Les modèles qui en résultent sont alors de portée limitée, la validité de la prédiction pour $s(q)$ n'étant assurée que dans un domaine restreint de fraction volumique de matière dispersée ou de vecteur d'onde de diffusion. L'approche est néanmoins féconde et sera illustrée dans les sections suivantes.

2. DESCRIPTION ASYMPTOTIQUE

L'approche maintenant présentée (également utilisée dans d'autres domaines que la physico-chimie des milieux dispersés, cf. [3]) est adaptée au cas où le vecteur d'onde q est suffisamment grand devant l'inverse $1/\delta$ d'une dimension structurale caractéristique des «briques», $q\delta \gg 1$, tout en restant dans le domaine de la diffusion aux petits angles, soit typiquement $q \leq 4 \text{ nm}^{-1}$. À ces échelles spatiales, toutes les structures des milieux dispersés peuvent être vues comme une collection d'interfaces *planes* et d'orientations *aléatoires* (le cas des phases anisotropes orientées nécessite bien sûr un traitement spécifique, *vide infra* Section 5), ces interfaces séparant deux milieux distincts par leur densité de longueur de diffusion neutronique.

Dans la situation la plus simple, toutes les interfaces sont de même nature et séparent un milieu homogène 1 (le solvant), de densité de longueur de diffusion

$$\rho_1 = \frac{\sum_i a_{i,1}}{V_1},$$

où la somme porte sur tous les noyaux des espèces constituant le solvant et V_1 est le volume que ce dernier occupe, d'un milieu homogène 2 (le milieu dispersé), de densité de longueur de diffusion ρ_2 .

La section efficace par unité de volume est alors donnée par la loi de Porod [4] :

$$s(q) = \frac{2\pi}{q^4} \Delta\rho^2 S_V, \quad (1)$$

où $\Delta\rho \equiv \rho_1 - \rho_2$ et S_V est l'aire spécifique (ou aire par unité de volume) des interfaces entre les milieux 1 et 2. Cette expression est facilement généralisable au cas où les interfaces de saut de densité de longueur de diffusion séparent plus de deux milieux homogènes, en remplaçant $\Delta\rho^2 S_V$ par une somme des $\Delta\rho^2$ associés à chaque famille de la collection d'interfaces, pondérés par les S_V correspondantes. La décroissance du signal est alors toujours en q^{-4} , signature caractéristique de la présence d'interfaces abruptes.

L'utilisation de la loi de Porod est illustrée par deux exemples simples, présentés ci-dessous.

2.1. Micelles sphériques

Le milieu dispersé, de fraction volumique ϕ , est formé de micelles sphériques de rayon R . Le rayon est ici celui de la sphère séparant le milieu de densité de longueur de diffusion ρ_1 (le solvant) de «l'intérieur» d'une micelle, caractérisé par ρ_2 . L'aire interfaciale par micelle est $4\pi R^2$ et le nombre de micelles dans le volume V est $n = \phi V / (Nv)$ si N est le nombre d'agrégation des micelles et v le volume moléculaire d'un tensio-actif. L'aire spécifique est ici $S_V = 4\pi R^2 \phi / (Nv)$ et l'utilisation de l'Éq. (1) conduit à l'expression suivante :

$$s(q) = \Delta\rho^2 \phi \frac{8\pi^2 R^2}{Nv q^4}, \quad (2)$$

dans la limite de vecteurs d'onde tels que $qR \gg 1$.

Comme $Nv \approx 4\pi R^3/3$ (il ne peut évidemment s'agir d'une égalité stricte, puisque la modélisation de la structure par un saut de densité de longueur de diffusion est quelque peu arbitraire), une seconde forme pour l'Éq. (2) est :

$$s(q) \approx \Delta\rho^2 \phi \frac{6\pi}{Rq^4}. \quad (3)$$

Une mesure absolue de l'intensité diffusée dans le régime de Porod permet donc, moyennant l'hypothèse *a priori* d'une structure sphérique, d'obtenir une estimation du rayon R des micelles. Il sera sage, en pratique, de valider cette hypothèse par d'autres moyens...

2.2. Phase lamellaire non orientée

Le milieu dispersé, de fraction volumique ϕ , est formé de l'empilement périodique (période d) de bicouches planes d'épaisseur δ . L'épaisseur est en fait ici la distance qui sépare le front montant du front descendant du profil en créneau de la densité de longueur de diffusion dans la direction perpendiculaire au plan des bicouches. Puisque le système n'est pas orienté, la direction de l'empilement varie de façon aléatoire dans le volume de l'échantillon. Les domaines d'orientation définies sont assimilés à des parallélépipèdes de section $\mathcal{A}$ et de hauteur L . Par bicouche, l'aire interfaciale est $2\mathcal{A}$ (le facteur 2 correspond à la prise en compte des fronts montant et descendant) et il y a $n = L/d$ bicouches dans un domaine de volume $L\mathcal{A}$. Par domaine, l'aire spécifique est donc $S_V = 2/d$ et tous les domaines dans le volume irradié d'échantillon sont de ce point de vue équivalents. L'application de l'Éq. (1) (il faut évidemment que $q\delta$ soit grand devant 1) conduit alors à :

$$s(q) = \Delta\rho^2 \frac{4\pi}{dq^4}. \quad (4)$$

Une variante de cette expression fait intervenir la fraction volumique ϕ , d'après la relation («loi de dilution» de la phase lamellaire)

$$\phi \approx \frac{n\delta\mathcal{A}}{L\mathcal{A}} = \frac{\delta}{d},$$

et prend la forme :

$$s(q) \approx \Delta \rho^2 \phi \frac{4\pi}{\delta q^4}, \quad (5)$$

ce qui permet une estimation de l'épaisseur δ des bicouches par la mesure absolue de l'intensité diffusée dans le régime de Porod. Comme dans l'exemple précédent, la structure doit être connue par ailleurs et il sera également prudent de confronter le résultat pour δ issu de l'Éq. (5) avec une estimation indépendante.

2.3. Cas général

Si la structure n'est pas connue indépendamment, la loi de Porod reste néanmoins d'une grande utilité, du point de vue qualitatif, puisque l'observation de la décroissance en q^{-4} signale la présence d'interfaces planes aux échelles définies par le vecteur d'onde q , mais également du point de vue quantitatif puisque, pour des interfaces construites par l'auto-association de tensio-actifs de volume moléculaire v dispersés à la fraction volumique ϕ , l'aire spécifique est

$$S_V = \phi \frac{\Sigma}{v},$$

où Σ représente l'aire par tensio-actif. Les modèles structuraux comme ceux présentés ci-dessus sont en fait seulement des façons diverses de relier Σ aux paramètres géométriques des structures auto-assemblées.

3. DESCRIPTION THERMODYNAMIQUE

Cette approche est utile dans la limite opposée à celle considérée Section 2, à savoir dans la limite des *petits* vecteurs d'onde ou, plus précisément, quand qL est suffisamment petit devant 1, L désignant la plus grande des dimensions structurales caractéristiques. Elle n'est ni spécifique des techniques de diffusion des neutrons (la description thermodynamique est très couramment utilisée en diffusion de la lumière) ni des milieux dispersés colloïdaux (cf., par exemple, [5,6]).

À ces échelles spatiales, les fluctuations de densité de longueur de diffusion neutronique sont pilotées par les fluctuations de composition dans le volume irradié d'échantillon. Pour un milieu dispersé considéré comme binaire et incompressible, la composition est décrite localement par la valeur d'une seule variable, par exemple la fraction volumique $\phi(\vec{x})$ du soluté. Si le solvant (respectivement : le soluté) est caractérisé par une densité volumique de longueur de diffusion ρ_1 (resp. : ρ_2), la valeur locale de la densité volumique de longueur de diffusion pour le milieu dispersé est donnée par la moyenne pondérée

$$\rho(\vec{x}) = \rho_1[1 - \phi(\vec{x})] + \rho_2\phi(\vec{x}),$$

et la section efficace par unité de volume devient :

$$s(\vec{q}) = \Delta \rho^2 \int d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \langle \delta\phi(\vec{x}) \delta\phi(\vec{0}) \rangle, \quad (6)$$

avec $\Delta \rho = \rho_1 - \rho_2$ et $\delta\phi(\vec{x})$ qui représente l'écart local de composition du milieu dispersé par rapport à sa composition macroscopique. La thermodynamique statistique permet l'évaluation explicite de la fonction de corrélation des fluctuations de composition $\langle \delta\phi(\vec{x}) \delta\phi(\vec{0}) \rangle$ dans un certain nombre de situations idéalisées. Certaines de celles qui sont applicables aux milieux dispersés sont évoquées ci-dessous.

Dans la limite où $q \rightarrow 0$, et pour un système isotrope, l'Éq. (6) devient

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 \frac{k_B T}{\frac{\partial^2 f}{\partial \phi^2}},$$

en utilisant le théorème de l'équipartition de l'énergie. Dans cette expression, f est la densité volumique d'énergie libre d'excès du système considéré. Parce que la pression osmotique Π exercée par le milieu dispersé en contact avec du solvant pur peut être exprimée sous la forme $\Pi = \phi \partial f / \partial \phi - f$, la relation entre propriétés thermodynamiques et intensité diffusée est souvent mise sous la forme équivalente

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 k_B T \phi \left(\frac{\partial \Pi}{\partial \phi} \right)^{-1},$$

faisant donc intervenir la *compressibilité osmotique* du milieu dispersé.

3.1. Milieu dispersé idéal

Une application élémentaire du résultat précédent au cas d'une solution *diluée* de colloïdes formés par l'agrégation de N éléments de volume v repose sur le modèle des solutions idéales. L'énergie libre d'excès d'un système dilué est donnée par la seule contribution émanant de l'entropie de mélange des agrégats dans le solvant [7]

$$f = \frac{k_B T}{v} \left(\frac{\phi}{N} \ln \phi - \phi \right).$$

La section efficace par unité de volume est alors :

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 N v \phi, \quad (7)$$

montrant ainsi qu'une mesure du nombre d'agrégation N est possible à partir d'une mesure absolue de $s(q)$, extrapolée à angle de diffusion nul. Comme, dans la pratique, c'est la fraction massique c plutôt que volumique ϕ qui est connue expérimentalement, l'expérience détermine plutôt la masse moléculaire Nm de l'agrégat (m est la masse de la « brique ») en vertu de la relation

$$s(q \rightarrow 0) = \Delta \rho^2 N m \frac{c}{\rho_m},$$

où ρ_m est la masse volumique de la solution.

3.2. Phase « éponge » et phase lamellaire

Deux cas spécifiques et intéressants sont ceux de la phase « éponge » et de la phase lamellaire orientée. Il n'existe évidemment pas de limite idéale pour de tels systèmes, les seconds présentant de surcroît des propriétés anisotropes.

La densité d'énergie libre d'une phase « éponge » de faible fraction volumique varie comme [8] :

$$f_{L_3} = \mathcal{F} \frac{k_B T}{v} \phi^3 \ln (\phi / \tilde{\phi}), \quad (8)$$

où la dépendance en ϕ^3 est la conséquence de l'invariance d'échelle de la structure de la phase « éponge », la correction logarithmique provient des fluctuations d'ondulation des bicouches ($\tilde{\phi}$ est une concentration représentative de la limite de dilution de la phase « éponge ») et $\mathcal{F}$ une constante numérique. Il résulte de l'Éq. (8) que l'intensité diffusée par une phase « éponge » diverge aux hautes dilutions comme $1/\phi$ avec une correction logarithmique :

$$\frac{1}{s(q \rightarrow 0)\phi} = \frac{\mathcal{F} \ln \phi / \tilde{\phi}}{\Delta \rho^2 v}, \quad (9)$$

où $\tilde{\phi}$ est simplement proportionnelle à $\tilde{\phi}$.

Dans le cas des phases lamellaires, les fluctuations de composition $\delta\phi$ proviennent pour l'essentiel des fluctuations de déplacement des bicouches. En repérant par la variable élastique $u(z, \vec{x}_\perp)$ le

déplacement le long de z , direction moyenne d'empilement des bicouches, d'une portion de bicouche située au voisinage du point de coordonnées $(z, \vec{x}_\perp)$, les fluctuations de composition sont données par $\delta\phi = -\phi\partial u/\partial z$. La fonction de corrélation qui intervient dans l'Éq. (6) s'exprime donc à partir de la fonction de corrélation des fluctuations de déplacement des couches, c'est-à-dire en termes des constantes élastiques de compression $\bar{B}$ et de courbure des couches K . Il en résulte pour l'intensité diffusée [9] :

$$s(\vec{q}) = \Delta\rho^2 \frac{k_B T \phi^2 q_z^2}{\bar{B} q_z^2 + K q_\perp^4}. \quad (10)$$

La section efficace par unité de volume dépend dans ce cas explicitement de l'orientation du vecteur d'onde $\vec{q}$ par rapport à la direction d'empilement des bicouches.

Lorsque le vecteur d'onde est contenu dans le plan des bicouches, $q_z = 0$ et l'intensité diffusée est nulle, $s(q_z = 0, \vec{q}_\perp) = 0$. En revanche si le vecteur d'onde est parallèle à la direction d'empilement, $\vec{q}_\perp = \vec{0}$ et l'intensité diffusée dans cette direction est d'autant plus grande que la phase lamellaire est plus « molle », autrement dit que la constante élastique $\bar{B}$ est plus petite,

$$s(q_z, \vec{q}_\perp = \vec{0}) = \Delta\rho^2 \frac{k_B T \phi^2}{\bar{B}}.$$

Parce que la constante élastique de compression des couches varie très différemment en fonction de la dilution selon la nature des interactions entre bicouches, l'allure qualitative des spectres de diffusion des phases lamellaires à stabilisation électrostatique diffère amplement de celle des phases à stabilisation stérique. Dans le premier cas (et dans la limite d'une densité de charges superficielles élevée ; pour une description plus complète, cf. [10]), $\bar{B} = \pi k_B T \phi^2 / (2L_b \delta^2) - L_b$ est la longueur de Bjerrum du solvant, autour de 0,7 nm pour l'eau pure à température ambiante – et l'intensité diffusée dans la direction d'empilement est faible et indépendante de ϕ . Au contraire, dans le second cas [11], $\bar{B} \sim (k_B T)^2 \phi^3 / (\kappa \delta^3) - \kappa$ est le module d'élasticité de courbure d'une bicouche – et l'intensité diffusée dans la direction d'empilement *diverge* comme $1/\phi$ à haute dilution [12].

4. MODÈLES GÉOMÉTRIQUES SIMPLES

À la différence de la situation qui prévalait avec les approches développées Sections 2 et 3, le domaine de validité de l'approche maintenant présentée ne se définit pas en référence au vecteur d'onde q mais plutôt du point de vue de la concentration. On supposera en effet dans la suite que la fraction volumique ϕ du milieu dispersé est petite devant la concentration de recouvrement ϕ^* . Les colloïdes sont donc (en moyenne) bien séparés les uns des autres dans le volume de l'échantillon et il est licite de supposer que les corrélations entre les centres de masse de colloïdes distincts sont négligeables, comme le sont les corrélations entre la *position* et l'*orientation* d'un colloïde.

Pour un milieu dispersé considéré une fois encore comme binaire et incompressible, la densité de longueur de diffusion est convenablement représentée par :

$$\rho(\vec{x}, t) = \rho_1 + \Delta\rho \sum_{i=1}^n \phi_i [\vec{x} - \vec{X}_i(t), t], \quad (11)$$

lorsque le volume irradié contient un ensemble de n colloïdes (supposés ici pour simplifier tous homogènes et de même densité de longueur de diffusion, mais non nécessairement identiques). Les centres de masse des colloïdes sont repérés par les positions $\vec{X}_i(t)$ et la fonction ϕ_i , de valeur 0 ou 1, caractérise la forme du colloïde n° i à l'instant t . Dans cette description, les fluctuations de densité de longueur de diffusion sont donc pilotées par les fluctuations de position, de forme et d'orientation des colloïdes formant le milieu dispersé et la section efficace par unité de volume s'exprime à partir de l'Éq. (6) comme :

$$s(q) = \frac{\Delta\rho^2}{V} \sum_{i=1}^n \left\langle \left| \int_{\text{coll. } i} d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}} \right|^2 \right\rangle, \quad (12)$$

où les valeurs moyennes portent seulement sur les formes et les orientations des colloïdes présents dans le volume irradié V , dans la mesure où la fraction volumique reste suffisamment basse pour que soient négligées les corrélations entre centres de masse.

Pour des colloïdes tous identiques, formés par l'agrégation de N «briques» de volume élémentaire v , l'Éq. (12) est usuellement exprimée plus explicitement comme

$$s(q) = \frac{\Delta\rho^2}{V} n(Nv)^2 P(q) \equiv \Delta\rho^2 \phi N v P(q).$$

Ainsi apparaît le facteur de forme $P(q)$, normalisé à 1 pour $q = 0$, et défini par :

$$P(q) = \frac{\langle |\int d^3x e^{-i\vec{q}\cdot\vec{x}}|^2 \rangle}{(Nv)^2}, \quad (13)$$

où l'intégrale porte sur le volume à l'intérieur duquel la densité de longueur de diffusion vaut ρ_2 . La normalisation par le carré du volume occupé par le colloïde $(Nv)^2$ constitue donc une approximation, déjà discutée dans la Section 2.

En physico-chimie des milieux dispersés, les modèles structuraux se limitent le plus souvent à quelques formes géométriques simples comme la sphère – appropriée aussi bien pour les micelles en solution diluée que pour les micro-émulsions et les émulsions dans les situations les plus courantes de contraste, notamment –, la coquille sphérique (il s'agira alors de décrire des vésicules ou peut-être, pour des contrastes plus subtils, des micro-émulsions ou des émulsions), le bâtonnet allongé (micelles vermiculaires, mais également phases nématiques calamitiques et phases colonnaires) et la plaquette (phases «éponge», lamellaires ou nématiques discotiques).

4.1. Sphères

Pour une forme sphérique, la moyenne sur les orientations contenue dans l'Éq. (13) n'a pas lieu d'être et le facteur de forme se réduit simplement à :

$$P_s(q) = 9 \left[\frac{\sin qR - qR \cos qR}{q^3 R^3} \right]^2, \quad (14)$$

avec pour seul paramètre R , le rayon de la sphère à l'intérieur de laquelle la densité de longueur de diffusion est constante et vaut ρ_2 .

L'intensité diffusée telle qu'elle résulte de l'Éq. (14) est caractérisée par un comportement en deux régimes, le régime de Guinier aux petits vecteurs d'onde où l'intensité décroît lentement comme $1 - q^2 R_G^2/3$ avec un rayon de giration R_G donné par $R_G^2 = 3R^2/5$, et un régime «asymptotique» où la décroissance globale du signal est comme $1/q^4$, avec des annulations de l'intensité diffusée pour des vecteurs d'onde voisins de positions régulièrement espacées $q_k \approx (2k+1)\pi/(2R)$ (k est un entier strictement positif). Dans la pratique, le comportement oscillatoire de l'intensité, et surtout les annulations, ne sont pas faciles à observer, pour de multiples raisons parmi lesquelles :

1. la forme des colloïdes (en fait, du profil de densité de longueur de diffusion) n'est pas rigoureusement sphérique ;
2. le paramètre de taille R n'est pas constant sur l'ensemble de la population ;
3. la résolution instrumentale est insuffisante.

En remplaçant alors par $1/2$, valeur moyenne sur une période, les fonctions trigonométriques apparaissant dans l'Éq. (14), l'intensité diffusée pour q suffisamment grand devant $1/R$ se réduit à

$$s(q) = \Delta\rho^2 \phi N v \frac{9}{2q^4 R^4},$$

c'est-à-dire à la forme décrite plus haut, Section 2, en prenant pour volume Nv du colloïde $Nv = 4\pi R^3/3$.

Pour contrôler en définitive la validité de l'hypothèse structurale faite quant à la forme sphérique, il convient idéalement de disposer d'une mesure *absolue* de l'intensité diffusée $s(q)$ sur un domaine suffisamment grand de vecteurs d'onde q pour confronter les différentes estimations du paramètre R issues :

- d'une extrapolation à vecteur d'onde nul, avec $Nv \equiv 4\pi R^3/3$ (cf. aussi Éq. (7), Section 3) ;
- de la mesure du rayon de giration R_G . Dans ce cas, mesurer l'intensité à une constante multiplicative près est suffisant, quoique non recommandé...
- d'un ajustement de la forme observée du signal, et notamment des positions des annulations et des maxima locaux d'intensité, aux prédictions de l'Éq. (14). Là encore, une mesure à un facteur multiplicatif près est possible ;
- de l'utilisation de la loi de Porod, Éq. (2) ou (3), dans le régime asymptotique.

Seule la convergence des estimations de R vers une valeur unique permettra la réalisation effective du programme *De l'intensité à la structure* !

4.2. Coquilles sphériques

Dans le cas d'une coquille sphérique, d'épaisseur δ et de rayon extérieur R , l'Éq. (13) est facilement évaluée tant que $q\delta$ reste petit devant 1 et le facteur de forme est donné par :

$$P_c(q) = \frac{\sin^2 qR}{q^2 R^2}. \quad (15)$$

Le régime de Guinier est caractérisé par un rayon de giration $R_G = R$. Un régime «intermédiaire» apparaît (puisque par hypothèse $q\delta \ll 1$), dans lequel le signal décroît globalement comme q^{-2} avec des annulations de l'intensité diffusée aux positions régulièrement espacées $q_k = k\pi/R$, k entier strictement positif. Pour les raisons évoquées dans le cas des sphères (pleines), les oscillations peuvent être difficiles à observer dans la pratique. Dans le régime intermédiaire le facteur de forme se réduit alors à $P_c(q) \approx 1/(2q^2 R^2)$. Lorsque $q\delta$ devient de l'ordre de ou supérieur à 1, le régime asymptotique est atteint. Le facteur de forme de la coquille sphérique de faible épaisseur devant son rayon s'approche alors de :

$$P_c(q) \approx \frac{2 \sin^2 q\delta/2}{q^4 \delta^2 R^2}. \quad (16)$$

En remplaçant les oscillations à la période (dans l'espace réciproque) $2\pi/\delta$ par la valeur moyenne $1/2$ de la fonction trigonométrique, cette expression permet l'identification à l'Éq. (5) de la Section 2, ce qui n'est guère surprenant puisque la structure *locale* d'une vésicule ou d'une phase lamellaire non orientée est la même, à savoir celle d'une bicouche.

Par comparaison avec la structure sphérique, la validation de l'hypothèse d'une coquille sphérique est *a priori* plus aisée puisque le modèle fait maintenant intervenir deux paramètres, R et δ . Le bon expérimentateur aura donc à cœur de présenter ses résultats en unités absolues, depuis le régime de Guinier jusqu'au régime asymptotique...

4.3. Bâtonnets et disques

Ces deux structures sont en fait identiques, puisqu'il s'agit dans les deux cas de *cylindres*. Pour un bâtonnet, la hauteur L du cylindre est cependant supposée *grande* devant son diamètre $2R$ alors que l'inégalité est inverse pour le disque, d'épaisseur δ petite devant son diamètre $2R$. Les cylindres

(longs ou plats) sont de plus supposés avoir une orientation quelconque par rapport à la direction définie par le vecteur d'onde $\vec{q}$.

Il est d'abord commode de repérer les points de l'espace dans un système de coordonnées cylindriques dont l'axe est défini par l'orientation instantanée de l'un des colloïdes. Un vecteur $\vec{x}$ a pour représentation $\vec{x} = z\vec{u}_z + r(\cos\theta\vec{u}_x + \sin\theta\vec{u}_y)$ et le vecteur d'onde a pour composantes $\vec{q} = q_z\vec{u}_z + q_\perp(\cos\Theta\vec{u}_x + \sin\Theta\vec{u}_y)$. L'Éq. (13) définissant le facteur de forme s'écrit alors (les notations sont adaptées pour des bâtonnets. Pour des plaquettes, il suffit de remplacer L par δ)

$$P_b(q) = \frac{1}{\pi^2 R^4 L^2} \left\langle \left| \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{iq_z z} \int_0^R dr \int_0^{2\pi} d\theta r e^{iq_\perp r \cos(\theta - \Theta)} \right|^2 \right\rangle,$$

où la valeur moyenne fait intervenir les fluctuations d'orientation des cylindres. Un système de coordonnées sphériques, dont l'axe polaire est défini par la direction de $\vec{q}$ devient maintenant mieux adapté et, en supposant que toutes les orientations sont équiprobables comme il est légitime en solution diluée, l'expression du facteur de forme se transforme en :

$$P_b(q) = \int_0^1 dx \left[\frac{2 \sin(qLx/2)}{qLx} \right]^2 \left[\frac{2J_1(qR\sqrt{1-x^2})}{qR\sqrt{1-x^2}} \right]^2, \quad (17)$$

où J_1 est la fonction de Bessel d'ordre 1.

Comme précédemment, l'Éq. (17) permet de définir trois régimes caractéristiques. Dans le régime de Guinier, q est petit devant $1/L$ (bâtonnets) ou $1/R$ (disques). Le rayon de giration R_G est défini à partir du développement limité du facteur de forme, soit $R_G^2 = L^2/12$ dans le cas des bâtonnets et $R_G^2 = R^2/2$ pour les disques. À partir du domaine intermédiaire où l'inégalité $qL \gg 1$ (bâtonnets) ou $qR \gg 1$ (disques) se met à être vérifiée, la fonction sinus (resp. de Bessel) varie beaucoup plus rapidement en x autour de $x = 0$ (resp. autour de $x = 1$) que la fonction de Bessel (resp. sinus), et prend des valeurs négligeables en dehors du voisinage immédiat de $x = 0$ (resp. $x = 1$). Il paraît donc raisonnable de faire l'approximation :

$$P_b(q) \approx \left[\frac{2J_1(qR)}{qR} \right]^2 \int_0^1 dx \left[\frac{2 \sin(qLx/2)}{qLx} \right]^2 \approx \left[\frac{2J_1(qR)}{qR} \right]^2 \frac{\pi}{qL}, \quad (18)$$

dans le cas des bâtonnets et :

$$\begin{aligned} P_d(q) &\approx \left[\frac{2 \sin(q\delta/2)}{q\delta} \right]^2 \int_0^1 dx \left[\frac{2J_1(qR\sqrt{1-x^2})}{qR\sqrt{1-x^2}} \right]^2 \\ &\approx \left[\frac{2 \sin(q\delta/2)}{q\delta} \right]^2 \frac{\mathcal{I}}{q^2 R^2}, \end{aligned} \quad (19)$$

dans le cas des disques (avec pour ordre de grandeur grossier $\mathcal{I} \approx 4$).

Dans le domaine intermédiaire au sens strict, à savoir $1/L \ll q \leq 1/R$ pour des bâtonnets (resp. $1/R \ll q \leq 1/\delta$ pour des disques), l'intensité diffusée décroît de façon monotone comme q^{-1} (resp. q^{-2}) et elle est souvent représentée, par exponentiation du développement limité de la fonction appropriée, comme

$$s_b(q) \approx \Delta \rho^2 \phi \frac{\pi^2 R^2}{q} e^{-q^2 R^2/4},$$

dans le cas des bâtonnets, en admettant que leur volume soit proche de $\pi R^2 L$, ou comme

$$s_d(q) \approx \Delta \rho^2 \phi \frac{\mathcal{I} \pi \delta}{q^2} e^{-q^2 \delta^2/12},$$

dans le cas des disques, de volume supposé voisin de $\pi R^2 \delta$.

Finalement, dans le domaine asymptotique où $qR \gg 1$ (resp. $q\delta \gg 1$), les Éq. (18) ou (19) impliquent que l'intensité diffusée varie globalement comme q^{-4} dans les deux cas (la forme asymptotique de la fonction de Bessel $J_1(x)$ est en effet $\sqrt{\frac{2}{\pi x}} \cos(x - \frac{3\pi}{4})$ pour $x \rightarrow \infty$), avec des annulations du signal contrôlées par les zéros de $\cos(qR - \frac{3\pi}{4})$ dans le cas des bâtonnets ou par ceux de $\sin(q\delta/2)$ avec des disques. La loi de Porod est une fois de plus retrouvée sous la forme présentée en Section 2 par le remplacement des fonctions trigonométriques par leur valeur moyenne $1/2$.

5. STRUCTURES DENSES OU ORDONNÉES

Dans la situation la plus générale, l'étude par diffusion du rayonnement d'un milieu dispersé colloïdal n'est pas faite dans les régimes précédemment évoqués de vecteurs d'onde et de concentrations et donc, en dehors du domaine de validité des approximations faites jusqu'ici. C'est toujours le cas, quant à la concentration, lorsque la structure du milieu dispersé est cristalline, ou cristalline de type smectique ou colonnaire : l'existence de l'ordre translationnel impose que les *positions* de colloïdes distincts soient corrélées ; de même, pour les structures nématiques, des corrélations *d'orientation* existent du fait de l'existence d'une direction privilégiée, celle du directeur nématique. C'est encore le cas avec les milieux liquides, isotropes à grande échelle, aux concentrations supérieures à la concentration de recouvrement qui peut être ici définie comme la concentration au dessus de laquelle les fluctuations de position et d'orientation ne sont pas indépendantes, et même pour les dispersions de colloïdes sphériques si les interactions entre particules colloïdales ne sont pas réellement négligeables.

Une approche possible – toujours dans le cas d'une dispersion considérée comme binaire et incompressible – consiste à partir de l'Éq. (11), expression déjà utilisée Section 4 pour la densité de longueur de diffusion, ce qui conduit pour la section efficace par unité de volume à :

$$s(\vec{q}) = \frac{\Delta\rho^2}{V} \left\langle \left| \sum_{i=1}^n e^{-i\vec{q} \cdot \vec{X}_i(t)} \int_{\text{coll. } i} d^3x e^{-i\vec{q} \cdot \vec{x}} \phi_i(\vec{x}, t) \right|^2 \right\rangle. \quad (20)$$

Une approximation envisageable pour utiliser l'Éq. (20) revient à considérer des colloïdes de formes et d'orientation *strictement* non fluctuantes, ce qui permet de ne faire porter la valeur moyenne que sur les seules variables de position $\vec{X}_i(t)$ des centres de masse des objets dispersés. Ce schéma peut être acceptable pour décrire une phase nématique, smectique ou colonnaire – l'orientation non fluctuante des colloïdes se définit alors par référence à la direction connue à l'échelle macroscopique du directeur – mais doit évidemment être rejeté dans le cas d'une suspension isotrope d'objets anisotropes, phase de micelles vermiculaires ou phase «éponge» par exemple. Dans ce cadre, l'Éq. (20) devient (pour simplifier, en supposant les colloïdes tous identiques)

$$s(\vec{q}) = \Delta\rho^2 \phi N v P(\vec{q}) S(\vec{q}),$$

où le facteur de forme est défini par une expression analogue à l'Éq. (13) de la Section 4, mais dépend maintenant en général explicitement de l'*orientation* du vecteur d'onde, et où le facteur de structure est défini par :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} \left\langle \sum_{l,m} e^{-i\vec{q} \cdot (\vec{X}_l - \vec{X}_m)} \right\rangle. \quad (21)$$

Au demeurant, puisque le facteur de structure présente la propriété remarquable que

$$\lim_{q \rightarrow \infty} S(\vec{q}) = 1,$$

les considérations développées dans la Section 4 pour les bâtonnets et les cylindres, valides *stricto sensu* seulement en solution diluée, sont donc en fait applicables à suffisamment grand vecteur d'onde

avec des échantillons non orientés de phases cristal-liquides concentrées, pour autant que l'ordre orientationnel local soit très marqué.

La poursuite de la discussion conduit à distinguer maintenant deux catégories de systèmes, suivant qu'ils présentent ou non un ordre de position.

5.1. Structures ordonnées

L'ordre de position est unidimensionnel dans les structures smectiques, bidimensionnel pour les structures colonnaires et tridimensionnel pour les structures cristallines. La description complète des allures très variées sous lesquelles se manifeste le facteur de structure dans ces différents cas est, pour une grande part, du ressort de la cristallographie (cf., parmi d'autres, l'une ou l'autre des références [13]) et ne sera pas tentée ici.

Une propriété générale de l'Éq. (21) est, en l'absence de tout désordre dans la répartition des colloïdes dans l'espace, la présence de *raies de Bragg*, c'est-à-dire de valeurs de $\vec{q}$ pour lesquelles le facteur de structure prend une valeur très grande (à la limite, divergente pour $n \rightarrow \infty$), sa valeur étant au contraire très petite (et, à la limite, nulle) en dehors de ces positions localisées caractéristiques. Lorsque du désordre est modérément introduit dans la structure (fluctuations thermiques ou défauts), les raies de Bragg subsistent mais sont moins intenses et le facteur de structure acquiert des valeurs finies entre les positions de Bragg, pour finalement s'approcher asymptotiquement de la valeur 1 pour $q \rightarrow \infty$. Ce comportement est maintenant illustré dans le seul cas, le plus simple qui soit, de la structure unidimensionnelle d'une phase lamellaire.

La structure considérée est celle, déjà décrite au paragraphe 2.2, de n bicouches planes de section A empilées sur une hauteur L le long d'une direction z . Les positions des bicouches sont données par

$$\vec{X}_l(t) = [ld - u_l(t)]\hat{z},$$

où d est la période de l'empilement et $u_l(t)$ décrit l'écart de la l^e bicouche par rapport à la position requise pour un empilement strictement périodique. Le modèle n'est bien sûr pas très réaliste en ce qu'il suppose les bicouches *planes*, les fluctuations de courbure ne pouvant être considérées en raison de l'approximation initiale d'objets de forme fixe.

Le facteur de structure devient dans ce cadre :

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} \sum_{l,m} e^{-iq_z d(l-m)} \langle e^{iq_z(u_l - u_m)} \rangle. \quad (22)$$

Pour un empilement strictement périodique, les $u_l(t)$ sont tous nuls et le facteur de structure se réduit à

$$S(\vec{q}) = \frac{\sin^2 nq_z d/2}{n \sin^2 q_z d/2},$$

c'est-à-dire présente aux positions de Bragg $\vec{q} = (q_B^{(l)}, \vec{q}_\perp)$, régulièrement espacées dans la direction z avec $q_B^{(l)} = 2l\pi/d$, des raies intenses et étroites, de hauteur n et de largeur de l'ordre de $2\pi/(nd)$ mais une valeur faible de l'ordre de $1/n$ en dehors de ces positions.

La prise en compte d'écarts à l'empilement périodique dus à la distortion élastique de la phase lamellaire du fait des fluctuations thermiques fait intervenir les fonctions de corrélation du type $\langle e^{iq_z(u_l - u_m)} \rangle$. Comme au paragraphe 3.2 de la Section 3, l'expression de ces fonctions de corrélation dépend des constantes élastiques de la phase lamellaire, avec (pour $|l - m| \gg 1$) [14]

$$\langle e^{iq_z(u_l - u_m)} \rangle = [\pi e^\gamma |l - m|]^{-\eta q_z^2 / q_B^2},$$

où γ est la constante d'Euler, $q_B \equiv 2\pi/d$, la première position de Bragg et l'exposant η , qui contrôle en définitive la décroissance des corrélations entre distortions élastiques de bicouches distinctes, est

donné par

$$\eta = \frac{q_B^2 k_B T}{8\pi \sqrt{KB}}.$$

La décroissance en loi de puissance des corrélations de distortions élastiques est inhabituellement rapide pour une structure ordonnée et se trouve être la conséquence directe de la nature unidimensionnelle de l'ordre dans un cristal-liquide smectique. Les conséquences sur le facteur de structure, Éq. (22), sont considérables puisque les raies de Bragg sont «étalées», avec un signal variant asymptotiquement au voisinage de la position de Bragg $q_B^{(l)}$ comme

$$S(\vec{q}) \sim |q_z - q_B^{(l)}|^{-2+l^2\eta},$$

et que le facteur de structure rejoint beaucoup plus rapidement sa valeur limite de 1 aux grands vecteurs d'onde que dans le cas d'une structure dont l'ordre se déploie en dimension 2 ou 3. Ces propriétés sont d'ailleurs mises à profit pour estimer les constantes élastiques de phases lamellaires [15-18], mais cela sort du cadre *De l'intensité à la structure...*

5.2. Structures denses désordonnées

En l'absence d'ordre de position, le facteur de structure ne s'éloigne jamais beaucoup de sa valeur asymptotique de 1, sauf peut-être dans la limite $q \rightarrow 0$, et ses variations avec le vecteur d'onde sont beaucoup moins abruptes que dans le cas de structures ordonnées. Puisque la structure est désordonnée, tous les colloïdes sont en principe équivalents en moyenne et l'Éq. (21) est usuellement reformulée comme

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{n} [n + n(n-1) \langle e^{i\vec{q} \cdot (\vec{X}_2 - \vec{X}_1)} \rangle],$$

puisque'il y a $n(n-1)$ couples de colloïdes distincts pour n colloïdes présents dans le volume irradié, puis en termes de la fonction de corrélation de paires $g(\vec{X})$ sous la forme [19]

$$S(\vec{q}) = 1 + \frac{\phi}{Nv} \int d^3\vec{X} e^{i\vec{q} \cdot \vec{X}} [g(\vec{X}) - 1].$$

Les méthodes habituelles de la théorie des liquides simples appliquées aux systèmes colloïdaux fournissent une description en général satisfaisante (au moins pour des colloïdes de forme sphérique...) du facteur de structure en termes *d'interactions*, attractives aussi bien que répulsives, entre éléments dispersés [20,21]. Les développements y afférant excèdent là encore le cadre restreint de ce cours...

RÉFÉRENCES

- [1] A.-M. Bellocq, in *Physico-chimie des milieux dispersés*, ce volume.
- [2] V. Schmitt, in *DNPA : étude sous cisaillement*, ce volume.
- [3] M.-H. Mathon et C.-H. de Novion, in *De l'intensité à la structure des matériaux*, ce volume.
- [4] G. Porod, in *Small Angle X-ray Scattering*, p. 17, éd. O. Glatter et O. Kratky, Academic Press, Londres, 1983.
- [5] J.-P. Cotton, in *DNPA : concepts fondamentaux*, ce volume.
- [6] M. Rawiso, in *De l'intensité à la structure en physico-chimie des polymères*, ce volume.

- [7] E. Ruckenstein et R. Nagarajan, in *Micellization, Solubilization, and Microemulsions*, volume 1, p. 133, éd. K.L. Mittal, Plenum Press, New York, 1977.
- [8] D. Roux, M.E. Cates, U. Olsson, R.C. Ball, F. Nallet et A.-M. Bellocq, *Europhys. Lett.*, **11** (1990) 229.
- [9] F. Nallet, D. Roux et S.T. Milner, *J. Phys. France* **51** (1990) 2333.
- [10] L. Porcar, C. Ligoure et J. Marignan, *J. Phys. II France* **7** (1997) 493.
- [11] W. Helfrich, *Z. Naturforsch.* **33a** (1978) 305.
- [12] G. Porte, J. Marignan, P. Bassereau et R. May, *Europhys. Lett.* **7** (1988) 713.
- [13] G. Friedel, in *Leçons de cristallographie professées à l'université de Strasbourg*, Berger-Levrault, Paris, 1926 ;
A. Guinier, in *Théorie et pratique de la radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956 ;
B.K. Vainshtein, in *Modern Crystallography I*, Springer-Verlag, Berlin, 1981.
- [14] A. Caillé, C. R. Hebdo. Acad. Sci. Paris **B274** (1972) 891.
- [15] J. Als-Nielsen, J.D. Litster, D. Birgenau, M. Kaplan, C.R. Safinya, A. Lindgaard-Andersen et S. Mathiesen, *Phys. Rev.* **B22** (1980) 312.
- [16] D. Roux et C.R. Safinya, *J. Phys. France* **49** (1988) 307.
- [17] F. Nallet, R. Laversanne et D. Roux, *J. Phys. II France* **3** (1993) 487.
- [18] R. Oda et J.D. Litster, *J. Phys. II France* **7** (1997) 815.
- [19] J.-P. Hansen et I.R. Mac Donald, in *Theory of simple liquids*, Academic Press, Londres, 1976.
- [20] J.B. Hayter et J. Penfold, *Mol. Phys.* **42** (1981) 109.
- [21] D.J. Cebula, R.H. Ottewil, J. Ralston et P.N. Pusey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* **77** (1981) 2585.

DNPA : étude sous cisaillement

V. Schmitt

*Laboratoire Physico-Chimie des Colloïdes, UMR 7565 du CNRS, Université Henri Poincaré
Nancy I, BP. 239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex, France*

INTRODUCTION

1. CISAILLEMENT ET DIFFUSION DE NEUTRON

1.1. Tenseurs des contraintes et des déformations

1.2. Cisaillement simple

1.3. Cellules de cisaillement et géométrie de détection

2. CISAILLEMENT D'UNE PHASE LAMELLAIRE (LYOTROPE)

2.1. Phase lamellaire

2.2. Diagramme d'orientation

2.3. Déformation des oignons

2.4. Conclusion

3. TRANSITION ISOTROPE/NÉMATIQUE DANS DES SYSTÈMES DE MICELLES GÉANTES

3.1. Les micelles géantes

3.2. Effet du cisaillement

3.3. Diagramme sous écoulement

3.4. Conclusion

4. POLYMERES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE SOUS CISAILLEMENT

4.1. Polymères cristaux liquides en peigne

4.2. Conformation et structure à l'équilibre

4.3. Observation dans le plan ($\vec{v}$, axe neutre)

4.4. Observation dans le plan ($\vec{v}$, $\vec{\bar{v}}\vec{v}$)

4.5. Conclusion

5. CISAILLEMENT ET ÉMULSIFICATION

5.1. Émulsions très concentrées

5.2. Taux d'émulsification

5.3. Effet du cisaillement

5.4. Conclusion

CONCLUSION

RÉFÉRENCES

INTRODUCTION

L'écoulement consiste à déplacer les composants d'un fluide les uns par rapport aux autres avec un temps caractéristique $t = 1/\dot{\gamma}$ où $\dot{\gamma}$ est le gradient de vitesse. Si ce temps caractéristique est long, comparé au temps caractéristique du fluide complexe (qui peut être un temps de diffusion, un temps de relaxation de molécules ou encore le temps de vie d'une fluctuation) alors l'écoulement n'affecte pas le système étudié. En revanche si le temps caractéristique de l'écoulement est suffisamment court, celui-ci va induire des changements importants de structure. Dans ce dernier cas, le système étudié est hors équilibre thermodynamique. L'écoulement donne ainsi accès à des études loin de l'équilibre thermodynamique. Pour observer les modifications induites, une étude structurale sous écoulement est nécessaire. La technique la plus adaptée à cette étude est la diffusion de rayonnement et la DNPA en particulier. Les modifications induites sont de plusieurs types. Par exemple, à l'approche d'un phénomène critique, les fluctuations du paramètre d'ordre peuvent être déformées par l'écoulement, ce qui accroît leur coût énergétique et diminue leur durée de vie. Dans ce cas, l'écoulement a pour effet de repousser le point critique (effet Maxwell). Dans d'autres cas, la modification principale due au cisaillement est une orientation qui change la symétrie du système. Ceci peut avoir pour effet soit de faciliter l'écoulement (effet rhéofluidifiant), soit au contraire d'obstruer l'écoulement (effet rhéoépaississant). Un autre type de modification induite par l'écoulement est donné par l'émulsification.

C'est cette grande richesse qui fait l'intérêt des études de DNPA sous cisaillement, mais elle oblige également à se limiter à quelques exemples. Le cours s'articulera donc de la manière suivante : une première partie sera consacrée à l'énoncé de définitions utiles concernant le cisaillement et à la description des cellules de cisaillement les plus couramment utilisées. Ensuite on donnera des exemples d'études sous cisaillement dans le domaine de la matière molle, où la DNPA a apporté une contribution importante. Les paragraphes 2 et 3 concernent des transitions, permanentes ou réversibles, induites par cisaillement dans des systèmes lyotropes, le paragraphe 4 décrit une étude de l'influence réversible du cisaillement sur un système thermotrope tandis que le dernier exemple décrit l'effet d'un cisaillement sur un système hors équilibre puisqu'il s'agit de la fracturation d'une émulsion.

1. CISAILLEMENT ET DIFFUSION DE NEUTRON

1.1. Tenseurs des contraintes et des déformations

Soit M un point appartenant à un élément de volume soumis à une déformation. Le point M de coordonnées (x_1, x_2, x_3) est déplacé en M' $(x_1 + u_1, x_2 + u_2, x_3 + u_3)$

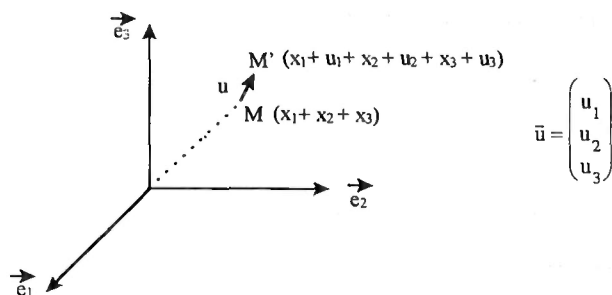


Fig. 1. Déplacement de M en M'.

On définit le tenseur symétrique (6 composantes indépendantes) des déformations $\tilde{\gamma}$ par :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

Les éléments de ce tenseur sont des nombres sans dimension. Les termes diagonaux sont appelés déformations longitudinales tandis que les termes non diagonaux sont appelés déformations angulaires. De manière analogue, on définit le tenseur des vitesses de déformation ou tenseur des gradients de vitesse :

$$\dot{\gamma}_{ij} = \frac{d\gamma_{ij}}{dt} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right)$$

où v_i est la i^{e} composante de la vitesse de déplacement : $v_i = \frac{du_i}{dt}$.

$\dot{\gamma}_{ij}$ s'exprime en s^{-1} .

A cause de cette déformation, l'élément de volume est contraint. La contrainte est un flux de force à travers l'élément de surface correspondant, elle a pour unité des N/m^2 , c'est-à-dire Pa. Le tenseur des contraintes $\tilde{\sigma}$ peut alors s'écrire :

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial F_j}{\partial S_i}$$

où le premier indice se rapporte à l'orientation de la surface et le deuxième indice se rapporte à la direction de la force. Ceci peut être visualisé de la manière suivante sur un élément cubique :

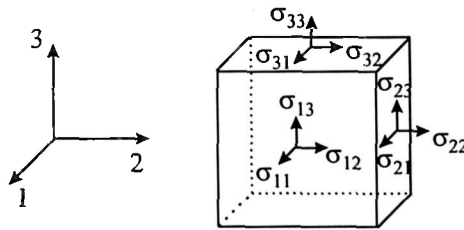


Fig. 2. Visualisation des contraintes sur un élément cubique.

A cause de la conservation du moment angulaire $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$, le tenseur est donc symétrique (six composantes indépendantes). Les composantes diagonales sont appelées contraintes normales et les composantes non diagonales sont appelées contraintes tangentielles.

Dans le cas du cisaillement simple, qui fait l'objet de ce cours, le tenseur des déformations se réduit à une seule composante. De même, le tenseur des contraintes se réduit à une contrainte tangentielle et des contraintes normales définies à une constante de pression près (nous n'aborderons pas les contraintes normales ici).

1.2. Cisaillement simple

Soit un fluide confiné entre deux surfaces en mouvement relatif, le fluide est soumis à une déformation de cisaillement :

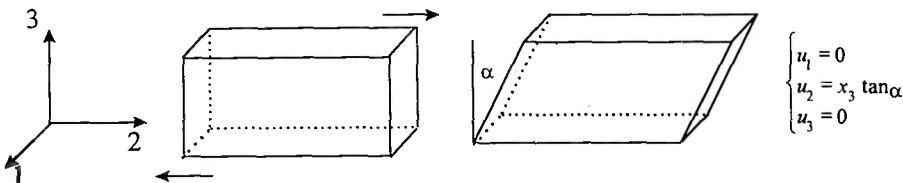


Fig. 3. Schéma d'un mouvement de cisaillement.

Les tenseurs des déformations et des contraintes de cisaillement s'écrivent alors :

$$\gamma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} \tan \alpha \\ 0 & \frac{1}{2} \tan \alpha & 0 \end{pmatrix} \text{ et } \sigma_{ij} = \begin{pmatrix} P + \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & P + \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ 0 & \sigma_{32} & P + \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

Par la suite, nous utiliserons les grandeurs scalaires γ , $\dot{\gamma}$ et σ

Régime laminaire/régime turbulent

Le matériau peut être décomposé en couches parallèles d'épaisseur infinitésimale. Lorsque le mouvement s'effectue par glissement relatif des couches sans transfert de matière d'une couche à une autre, on dit qu'il s'agit d'un mouvement laminaire de cisaillement (mouvement stratifié).

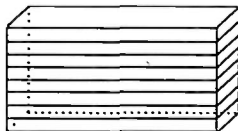


Fig. 4. Schéma d'un mouvement stratifié pour un écoulement laminaire.

Lorsqu'on augmente la vitesse de déformation, les couches se rejoignent et il y a transfert de matière d'une couche à l'autre. On atteint alors le régime turbulent. La limite entre les régimes laminaire et turbulent est propre à chaque matériau. Elle peut être caractérisée par le nombre de Reynolds qui permet de comparer les mécanismes de diffusion à travers les couches et de convection par l'écoulement.

$$R_e = \frac{\text{temps caractéristique de diffusion } \tau_d}{\text{temps caractéristique de convection } \tau_c} = \frac{L^2 / \nu}{L / U} = \frac{UL}{\nu}$$

U : vitesse caractéristique de l'écoulement

L : longueur caractéristique de l'écoulement

ν : viscosité cinématique ($= \eta/\rho$ où η est la viscosité et ρ la densité).

Si R_e est petit, l'écoulement est laminaire, si R_e est grand, l'écoulement est turbulent.

Dans le cas d'une suspension, $U = \dot{\gamma} R$ et $L = R$, où R est taille de la suspension de l'ordre du μm , la viscosité du milieu suspensé est de l'ordre de 10^{-3} Pa.s et sa densité de l'ordre de 10^3 kg/m^3 , d'où $R_e \approx 10^{-6} \dot{\gamma}$. L'écoulement est toujours laminaire à l'échelle mésoscopique. Dans le cas d'un cisaillement d'un fluide visqueux de viscosité $\eta \approx 1 \text{ Pa.s}$ dans une cellule de Couette d'entrefer 1 mm , $R_e \approx 10^{-3} \dot{\gamma}$. Dans cet exemple, l'écoulement devient turbulent à l'échelle macroscopique pour des cisaillements de l'ordre de 10^3 s^{-1} .

1.3. Cellules de cisaillement et géométrie de détection

Géométrie de cisaillement

Dans les cellules que nous décrivons, le cisaillement est engendré par deux surfaces, l'une mobile et l'autre immobile. Nous définissons nos axes par rapport à l'écoulement : la vitesse est parallèle au déplacement (axe $\vec{v}$), le gradient de vitesse est perpendiculaire aux surfaces (axe $\vec{\nabla} \vec{v}$) et le 3^e axe est l'axe neutre ou de vorticité.

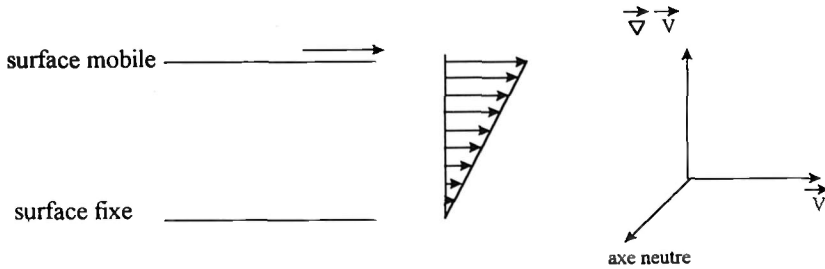


Fig. 5. Schéma de la géométrie de cisaillement.

Géométrie de diffusion

On détecte le signal diffusé à l'aide d'un détecteur à deux dimensions, perpendiculaire au faisceau incident.

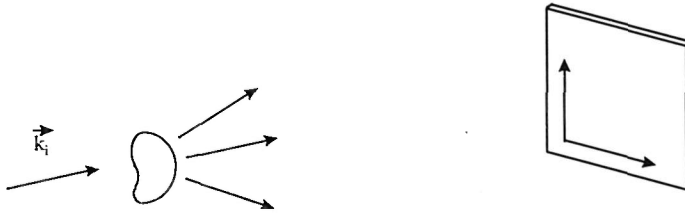
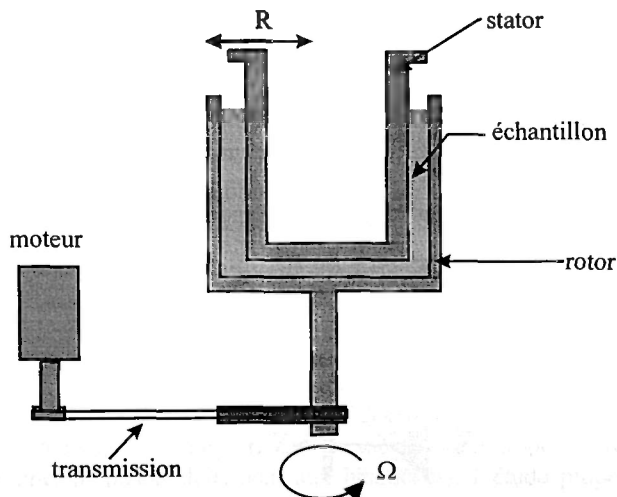


Fig. 6. Schéma de la géométrie de détection.

De ce fait, il n'est pas possible de détecter simultanément le signal dans les trois directions de l'espace. Les deux directions de détection vont dépendre de l'orientation de la cellule de cisaillement par rapport au faisceau incident.

Cylindres coaxiaux (cellule de Couette)

L'échantillon est confiné entre deux cylindres coaxiaux, l'un fixe appelé stator et l'autre mobile, appelé rotor, tournant à la vitesse angulaire Ω . La cellule est en quartz pour être "transparente" aux neutrons (cellule disponible à l'ILL mise en place par P. Lindner¹, cellule disponible au LLB conçue par O. Diat²).

Fig. 7. Vue en coupe de la cellule de Couette disponible au LLB².

Le gradient de cisaillement, dans cette cellule, est donné par : $\dot{\gamma} \approx \frac{\Omega R}{e}$ (s^{-1}) où R est le rayon du cylindre extérieur et e est l'entrefer. La vitesse est tangente aux cylindres, le gradient est centripète et l'axe neutre est parallèle à l'axe des cylindres.

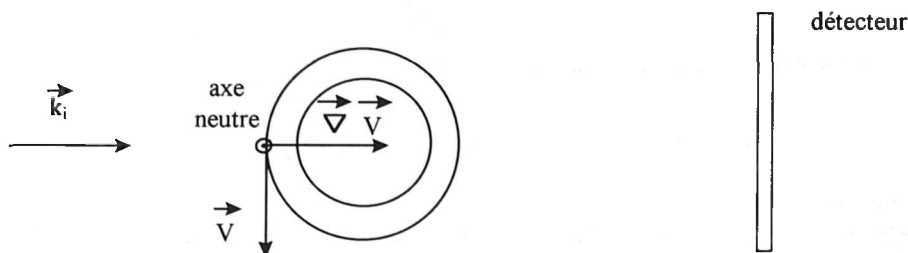


Fig. 8. Vue de dessus de la cellule de Couette.

La cellule de Couette est utilisée pour les échantillons fluides. Son inconvénient réside dans le volume important d'échantillon qu'elle nécessite. Avec cette géométrie, la détection se fait dans le plan ($\bar{v}$, axe neutre). Le faisceau traverse deux fois l'entrefer.

Cône/Plan

Dans la cellule cône/plan³, l'échantillon est placé entre un cône tronqué mobile et un plan fixe. Le cône est caractérisé par son angle β .

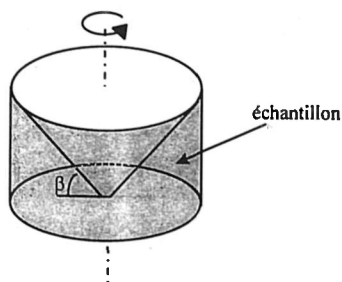


Fig. 9. Schéma d'une cellule cône/plan.

Le gradient de cisaillement est donné par : $\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\tan \beta}$, il est constant dans tout l'échantillon.

La cellule cône/plan est utilisée pour des échantillons pour lesquels on dispose de faibles volumes. Pour une telle cellule, la vitesse est tangente au cône et le gradient est parallèle à l'axe de rotation. Le cône/plan utilisé au LLB est placé de la manière suivante dans le faisceau :

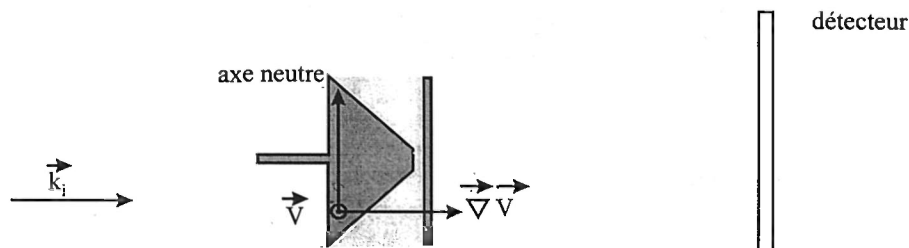


Fig. 10. Schéma de la disposition de la cellule cône/plan dans le faisceau neutron.

Le plan de détection est alors le plan ($\vec{v}$, axe neutre) càd le même plan de détection que la cellule de Couette.

Cellule ($\vec{v}$, $\vec{\nabla}\vec{v}$)

Récemment, L. Noirez et collaborateurs ont mis au point une nouvelle cellule de cisaillement⁴. Il s'agit d'une couronne dans laquelle est placé l'échantillon. Elle donne accès à la détection dans le plan ($\vec{v}$, $\vec{\nabla}\vec{v}$), càd différent des deux autres cellules. Elle met à profit la grande longueur de pénétration des neutrons dans la matière.

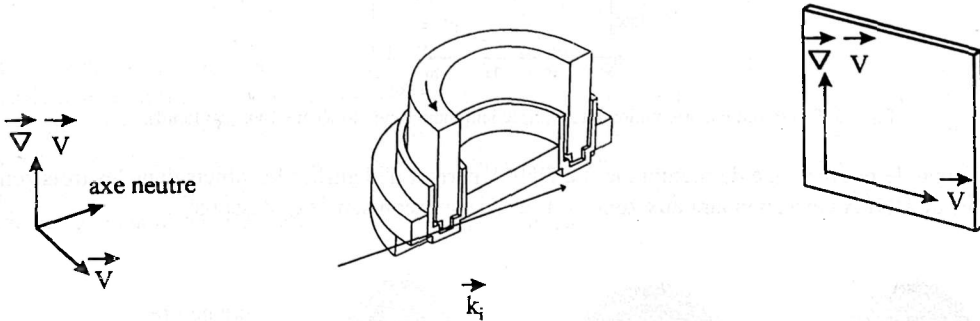


Fig. 11. Schéma de la cellule ($\vec{v}$, $\vec{\nabla}\vec{v}$) et sa disposition dans le faisceau neutron.

La vitesse est tangente à la couronne et le gradient de vitesse est parallèle à l'axe de rotation. La cellule est orientée de sorte que le faisceau traverse une seule épaisseur d'échantillon.

La suite de ce cours est consacrée à la présentation de quelques exemples d'études de DNPA sous cisaillement.

2. CISAILLEMENT D'UNE PHASE LAMELLAIRE (LYOTROPE)

2.1. Phase lamellaire

En présence de solvant, les molécules de tensioactif s'auto-associent pour former des agrégats, par exemple des bicouches de tensioactifs.

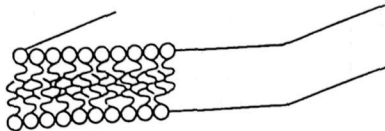


Fig. 12. Association en bicouche de molécules tensioactives.

L'empilement régulier de telles bicouches constitue une phase lamellaire notée L_a qui a les mêmes propriétés que les phases smectiques A des cristaux liquides thermotropes⁵ (ordre liquide dans les bicouches et ordre positionnel perpendiculairement aux bicouches). L'étude proposée ici concerne les systèmes eau/dodécane/SDS/pentanol⁶ et eau salée/octanol/SDS présentant des phases lamellaires diluées stabilisées par les interactions d'ondulation⁷⁻⁹.

2.2. Diagramme d'orientation

A partir d'observations entre polariseurs croisés et de texture dans une cellule de Couette, un diagramme d'orientation peut être tracé¹⁰ :

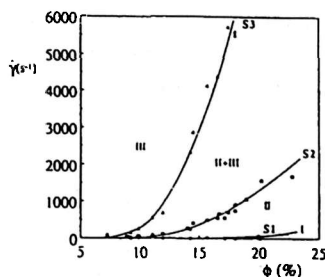


Fig. 13. Diagramme d'orientation d'une phase lamellaire (eau/dodécane/SDS/pentanol).

où ϕ représente le pourcentage de membrane. La DNPA permet d'identifier les objets dans les trois zones, les spectres de DNPA correspondant aux zones I, II et III sont représentés ci-dessous¹¹ :

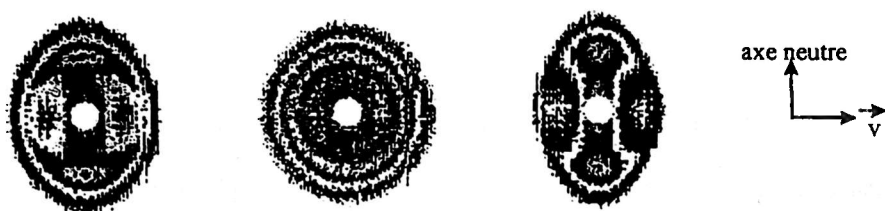


Fig. 14. Spectres de diffusion d'échantillons appartenant respectivement aux zones I, II et III du diagramme d'orientation.

Dans toutes les zones, le profil de diffusion (après regroupement isotrope) a la même allure, caractéristique de la phase lamellaire^{10,11} (Fig.15). La diffusion importante aux petits angles est typique des phases lamellaires stabilisées stériquement. La position du pic de Bragg à q_0 donne la distance de répétition d .

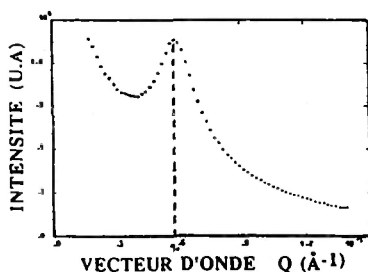


Fig. 15. Profil de diffusion semblable dans les trois zones.

Ainsi dans toutes les zones, la structure lamellaire est conservée. Pour caractériser l'anisotropie observée,

les auteurs définissent un contraste $C = \frac{I_{\text{axe neutre}} - I_{\vec{v}}}{I_{\text{axe neutre}} + I_{\vec{v}}}$. Le contraste s'annule lorsque le spectre est

isotrope et prend une valeur comprise entre 0 et 1 lorsque le spectre est anisotrope. La variation du contraste en fonction du cisaillement a l'aspect suivant :

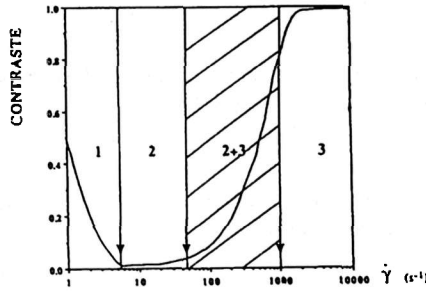


Fig. 16. Allure de la variation du contraste en fonction du gradient de cisaillement.

Dans la zone 1, à bas cisaillement, le spectre est anisotrope, la phase lamellaire est majoritairement orientée avec le directeur perpendiculaire à la vitesse de cisaillement. Dans la zone 2, la distribution de la phase lamellaire est isotrope, il s'agit d'objets sphériques dont la structure interne est lamellaire. Ce sont des sphérulites multilamellaires aussi appelées oignons. Dans la zone 3, l'intensité diffusée I_v s'annule. Il s'agit d'une phase lamellaire parfaitement orientée avec le directeur parallèle à l'axe neutre. Le diagramme d'orientation peut donc être complété de la manière suivante :

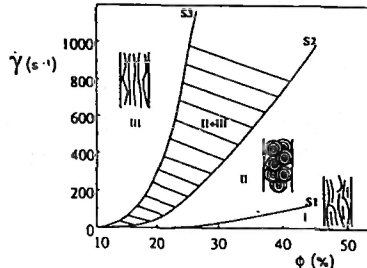


Fig. 17. Diagramme d'orientation et schéma des structures lamellaires dans les différentes zones.

Lorsque le cisaillement est stoppé, la texture de la zone 1 n'évolue que très lentement, tandis que dans la zone 3, des défauts apparaissent rapidement. L'arrêt du cisaillement dans la zone 2 ne provoque pas la disparition des oignons, il s'agit d'objets métastables.

2.3. Déformation des oignons

Considérons plus particulièrement la zone 2 du système eau/dodécane/SDS/pentanol. En limite supérieure de cette zone, les oignons sont déformés comme on peut le voir sur le spectre reporté Fig. 18. La densité de membrane est modifiée à 45° dans le plan ($\bar{v}$, axe neutre). La déformation des oignons dans le cisaillement peut être schématisée de la façon suivante¹⁰ :

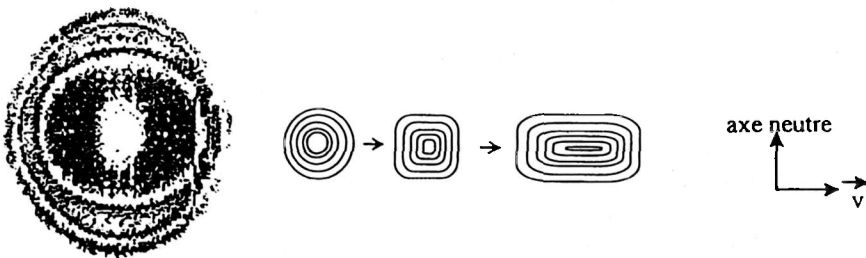


Fig. 18. Spectre 2d et schéma dans l'espace réel montrant la déformation des oignons.

Lorsque le cisaillement est stoppé, l'oignon reprend une forme sphérique.

Dans le cas du système eau salée/octanol/SDS, un autre type de déformation des oignons dans l'écoulement a pu être mis en évidence par DNPA¹². La diffusion de lumière sous cisaillement fait apparaître des taches de Bragg réparties de manière hexagonale. Ceci montre que les oignons s'arrangent de manière très compacte selon un réseau hexagonal dans le plan ($\bar{v}$, axe neutre). La DNPA qui permet l'observation à une échelle plus petite fait également apparaître un spectre constitué de six taches de Bragg (tournées d'un angle de $\pi/6$ par rapport à celles observées en lumière). Ceci montre que non seulement les oignons sont arrangés de manière hexagonale mais aussi que les membranes elles-mêmes adoptent une forme hexagonale à l'intérieur des oignons.

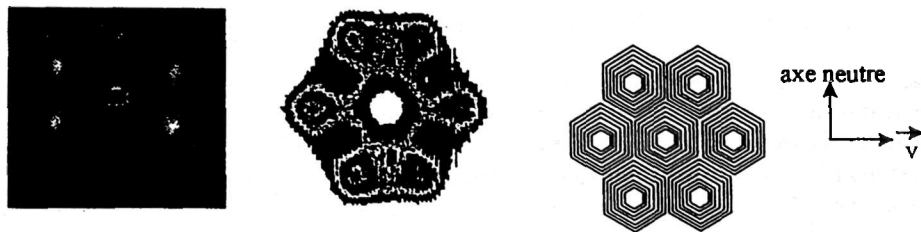


Fig. 19. Spectres de diffusion de lumière et neutron sous cisaillement et schéma dans l'espace réel montrant l'effet du cisaillement sur une phase d'oignons (eau salée/octanol/SDS).

L'étude de la zone II montre qu'elle regroupe elle-même des états stationnaires différents : oignons sphériques distribués isotropiquement, oignons feuilletés distribués en réseau hexagonal...

2.4. Conclusion

Les quelques résultats du cisaillement de phases lamellaires présentés ici ne représentent qu'une petite partie de la grande richesse de comportement de ces phases sous cisaillement. En effet, ces systèmes présentent de nombreux états stationnaires de sphérulites, séparés par des transitions dynamiques.

3. TRANSITION ISOTROPE/NÉMATIQUE DANS DES SYSTÈMES DE MICELLES GÉANTES

3.1. Les micelles géantes

Un autre type d'auto-association des molécules de tensioactif est donné par les micelles géantes¹³. Dans ce cas, les molécules s'associent pour former de longs cylindres flexibles appelés micelles vermiculaires ou micelles géantes. Elles présentent des propriétés statiques analogues à celles des polymères classiques. Ainsi, comme pour les polymères classiques, on peut définir un régime dilué qui correspond à un gaz de micelles et un régime semi-dilué dans lequel les micelles géantes sont enchevêtrées¹⁴. Cependant, contrairement aux polymères classiques pour lesquels la longueur est fixée par synthèse chimique, les micelles géantes se coupent et se recombinent constamment au cours du temps. Ainsi, leur longueur n'est pas fixée par une synthèse chimique, mais s'adapte aux conditions extérieures de manière à respecter l'équilibre thermodynamique. Ce processus de coupure/recombinaison est aussi à l'origine de l'unicité du temps de relaxation qui conduit à un comportement maxwellien en rhéologie¹⁵. Lorsque la concentration en tensioactif est augmentée, les micelles géantes peuvent présenter une phase nématique où les longs cylindres s'arrangent parallèlement les uns aux autres de manière compacte. Des études de DNPA sur la phase isotrope concentrée, à proximité de la phase nématique, ont été menées sur deux systèmes différents^{16,17}. Dans les deux cas, l'échantillon est isotrope au repos et présente des pics de corrélations pré-nématiques (qui n'existent pas loin de la transition). Dans ce régime concentré de micelles géantes, la longueur de persistance est plus grande que la distance intermicellaire.

3.2. Effet du cisaillement

Aux faibles taux de cisaillement, les spectres de DNPA restent isotropes. Lorsque le taux de cisaillement atteint une valeur critique $\dot{\gamma}_c$, ils deviennent brusquement anisotropes et cette anisotropie croît avec le cisaillement¹⁶.

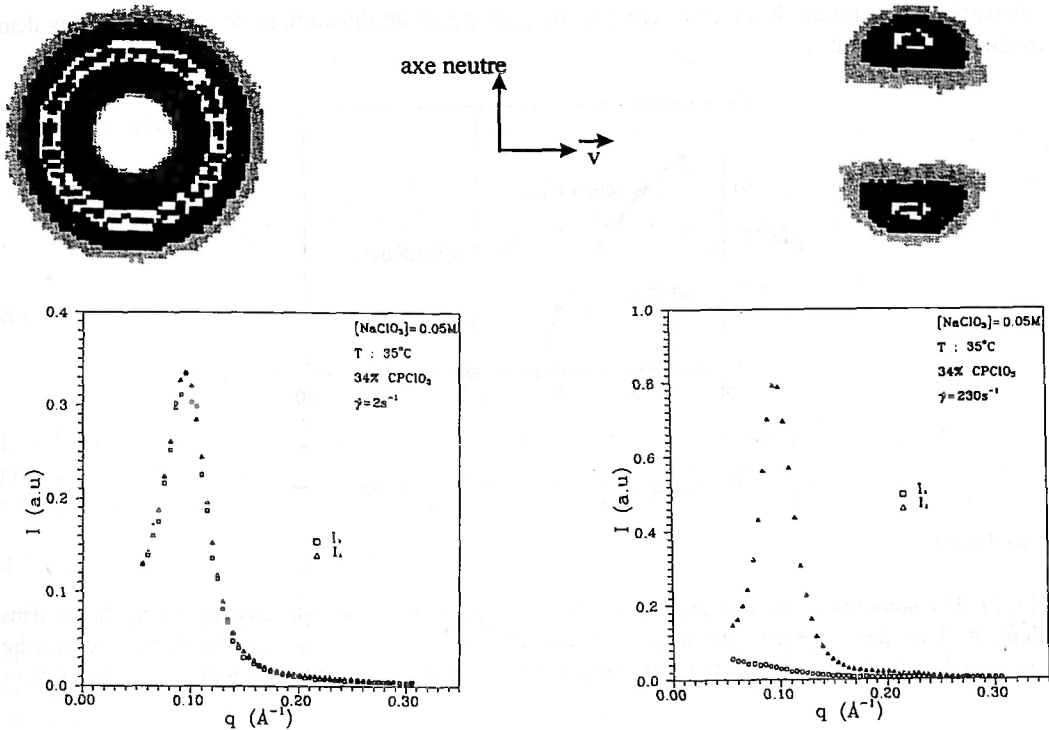


Fig. 20. Spectres à 2d et profils de diffusion d'un échantillon en régime concentré pour $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c$ et $\dot{\gamma} \gg \dot{\gamma}_c$.

Le dernier spectre est tout à fait comparable au spectre d'un échantillon en phase nématique. On peut définir l'anisotropie relative par :

$$A = \frac{I_{\text{axe neutre}} - I_{\bar{v}}}{I_{\text{axe neutre}}}$$

L'existence du seuil d'anisotropie est bien mise en évidence sur la figure suivante :

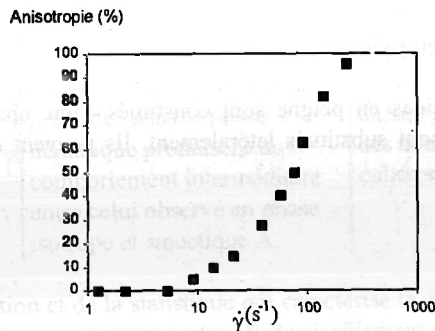


Fig. 21. Anisotropie relative, en fonction de $\dot{\gamma}$, d'un échantillon en régime concentré.

Au-delà du gradient critique, une phase isotrope et une phase nématique plus concentrée dont la proportion augmente avec $\dot{\gamma}$, coexistent dans l'écoulement. Ces résultats ont été confirmés par des observations directes de bandes dans l'écoulement¹⁸.

3.3. Diagramme sous écoulement

A partir de la mesure du gradient critique, on peut tracer un diagramme de coexistence des deux phases dans l'écoulement :

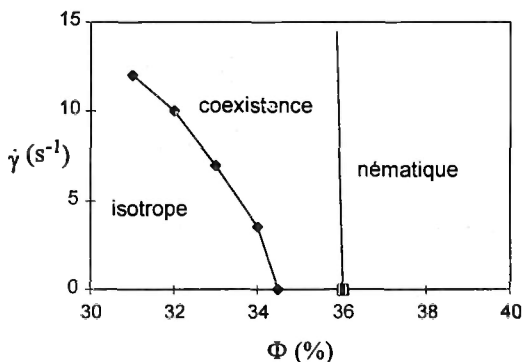


Fig. 22. Diagramme de coexistence de phase sous écoulement.

3.4. Conclusion

La DNPA sous écoulement a permis de mettre en évidence la coexistence de deux phases dans l'écoulement. Ces deux phases ont des concentrations, viscosités et valeurs du paramètre d'ordre différentes. Ceci a conduit et motivé des études sur les écoulements inhomogènes dans les fluides complexes¹⁹.

4. POLYMÈRES CRISTAUX LIQUIDES EN PEIGNE SOUS CISAILLEMENT

Sous cisaillement, le comportement des polymères classiques est incompatible avec celui d'une phase cristal-liquide. D'autre part, l'étude à l'équilibre (sans contrainte extérieure) de polymères cristaux liquides a montré que l'influence de la mésophase se traduisait par une déformation de la chaîne de polymère conduisant à une anisotropie plus ou moins grande suivant le paramètre d'ordre de la phase. Quelles sont les conséquences d'un cisaillement sur ces polymères mésomorphes, compte tenu de la relation qui lie la conformation de la chaîne à la structure de la mésophase ? La DNPA est la seule technique qui puisse apporter ce type d'information. Deux cellules de cisaillement ont été utilisées afin d'observer *in situ* les plans ($\bar{v}$, axe neutre) et ($\bar{v}$, $\bar{v}\bar{v}$).

4.1. Polymères cristaux liquides en peigne

Les polymères cristaux liquides en peigne sont constitués d'une chaîne principale polymère sur laquelle des groupes mésogènes sont substitués latéralement. Ils peuvent être schématisés de la façon suivante :

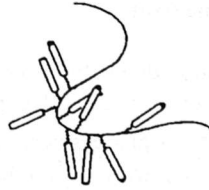
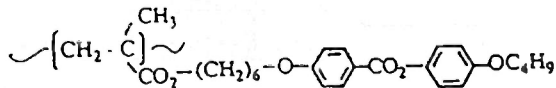


Fig. 23. Schéma d'un polymère cristal liquide .

Le polymère considéré ici a pour formule chimique²⁰⁻²² :



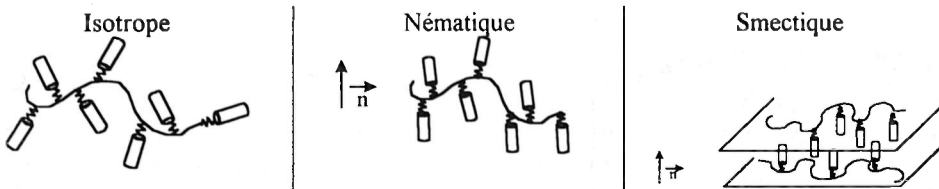
et est noté PMA-OC₄H₉. Il présente la succession de phases suivantes :

isotrope $\xrightarrow{104^\circ\text{C}}$ nématique $\xrightarrow{99^\circ\text{C}}$ smectique A $\xrightarrow{35^\circ\text{C}}$ état vitreux

La diffusion de neutron aux petits angles, sur un fondu de polymères constitué d'un mélange de chaînes principales hydrogénées et deutériées, donne accès à la conformation de la chaîne principale (facteur de forme), tandis que la diffraction à plus grands angles donne accès à la structure des mésophases.

4.2. Conformation et structure à l'équilibre

La chaîne principale et les mésogènes latéraux ont des comportements antagonistes. L'établissement des phases cristal liquide se fait au détriment de l'entropie de la chaîne polymère. Dans la phase isotrope, la chaîne polymère adopte une configuration à symétrie sphérique, tandis que sa configuration devient anisotrope dans les phases nématiques (ellipsoïde aplati) et smectique (ellipsoïde très aplati)²².



Les lois qui caractérisent la statistique de la chaîne principale ont été obtenues par l'étude systématique de la variation de la dimension de la chaîne en fonction de la masse moléculaire. Les lois suivantes ont été obtenues :

$$R \propto M^{0,55}$$

comportement intermédiaire
entre gaussien et volume
exclu

$$\perp \vec{n}, R_{\perp} \propto M^{0,55}$$

$$\parallel \vec{n}, R_{\parallel} \propto M^{0,58}$$

$$R_{\parallel} > R_{\perp}$$

les fluctuations smectiques
présentes dans la phase
nématique produisent un
comportement intermédiaire
entre celui observé en phase
isotrope et smectique A.

localisation de la chaîne entre
les couches²¹ :

$$\perp \vec{n}, R_{\perp} \propto M^{0,51}$$

$R_{\parallel}$ très petit

chaîne gaussienne dans le plan
des couches et étirée perpendi-
culairement aux couches.

L'anisotropie de la conformation et de la statistique qui caractérise la chaîne principale devrait conduire à un comportement tout à fait surprenant sous contrainte de cisaillement.

4.3. Observation dans le plan ($\bar{v}$, axe neutre)³

Aucune influence sur la conformation de la chaîne principale n'a été observée sous cisaillement en phase isotrope. Ce comportement est différent de celui d'un polymère classique qui s'étire et s'oriente dans l'écoulement (dans le plan $\bar{v}$, $\bar{v}\bar{v}$). Dans la phase smectique, la chaîne principale est allongée dans la direction de l'écoulement et sa conformation n'est pas modifiée selon l'axe neutre (R_v augmente avec $\dot{\gamma}$, $R_{\text{axe neutre}}$ est indépendant de $\dot{\gamma}$). Aucune réflexion n'est observée dans le plan ($\bar{v}$, axe neutre), les couches sont perpendiculaires à ce plan.

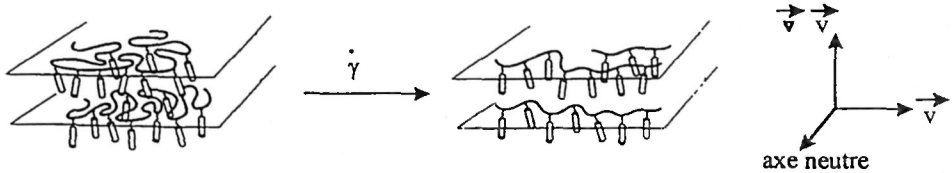


Fig. 24. Schéma de l'effet du cisaillement sur la chaîne principale en phase smectique.

Cependant cette géométrie de cisaillement ne permet pas de tirer des renseignements sur l'orientation des mésogènes. Il est nécessaire d'observer dans le plan ($\bar{v}$, $\bar{v}\bar{v}$). C'est pourquoi L. Noirez *et al.* ont mis au point la cellule décrite au paragraphe 1.

4.4. Observation dans le plan ($\bar{v}$, $\bar{v}\bar{v}$)^{4,23}

Ce plan permet d'observer à la fois, la déformation de la structure smectique et la conformation de la chaîne de polymère. Les expériences ont été réalisées dans la phase smectique ou dans la phase nématique à l'approche de la transition nématique-smectique, où des fluctuations smectiques sont présentes.

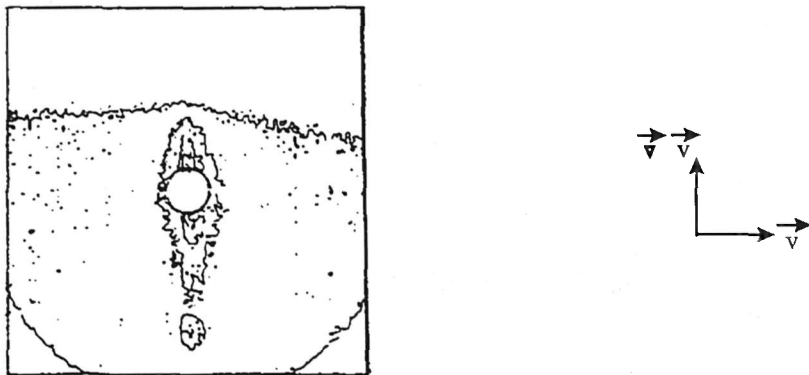


Fig. 25. Spectre typique à 2d obtenu dans le plan ($\bar{v}$, $\bar{v}\bar{v}$) avec $D=2\text{m}$, $\lambda=3.5 \text{ \AA}$.

On peut distinguer deux régimes de cisaillement. Pour $\dot{\gamma} < 10\text{s}^{-1}$, l'étude de l'intensité et de la largeur à mi-hauteur du pic smectique montre que le cisaillement accentue les corrélations smectiques. De plus, la diffusion aux très petits angles montre que la chaîne principale est étirée dans la direction de la vitesse. Dans ce régime, la phase smectique impose son comportement cristal liquide sous cisaillement au système. Pour $\dot{\gamma} > 10\text{s}^{-1}$, les corrélations smectiques diminuent et la diffusion centrale met en évidence une chaîne étirée et orientée dans le plan ($\bar{v}$, $\bar{v}\bar{v}$) d'un angle $\beta=15^\circ$.

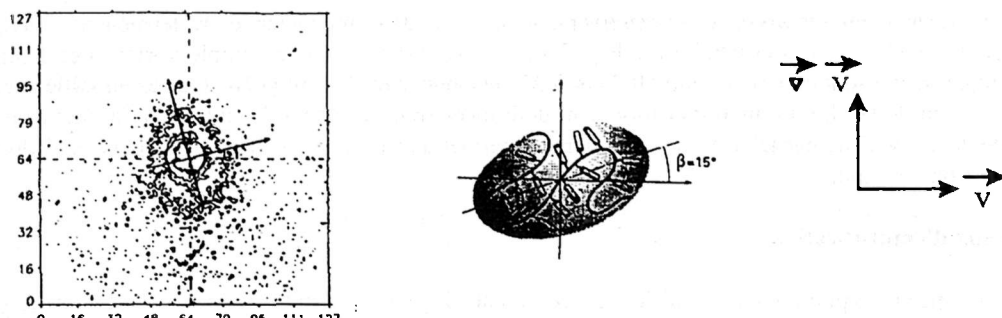


Fig. 26. Spectre et schéma obtenu à forts cisaillements dans le plan $(\bar{v}, \bar{v} \bar{v})$ avec $D=2m$, $\lambda=3.5 \text{ \AA}$.

Ce comportement de la chaîne principale est compatible avec un retournement des plans smectiques. Dans ce régime, il semblerait que ce soit la chaîne polymère qui impose son comportement sous cisaillement au système. La longueur de chaîne serait alors un paramètre déterminant dans le processus de réorientation du directeur. La tache smectique devrait alors apparaître dans le plan $(\bar{v}, \text{axe neutre})^{24}$.

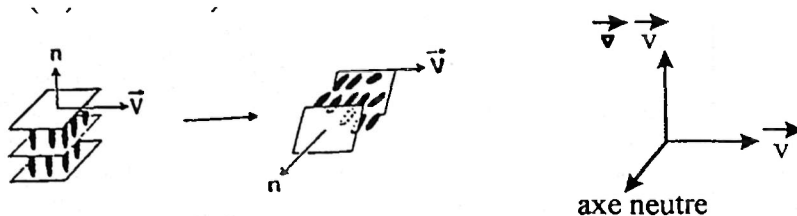


Fig. 27. Schéma probable de retournement des plans smectiques à forts $\dot{\gamma}$.

4.5. Conclusion

Il s'agit ici des toutes premières études sous cisaillement, à l'échelle locale, d'un polymère cristallin liquide en peigne. Elle a motivé l'élaboration d'une cellule de cisaillement qui permet l'observation dans le plan $(\bar{v}, \bar{v} \bar{v})$. Elle a permis de montrer qu'à l'approche de la phase smectique, un cisaillement modéré ($\dot{\gamma} < 10s^{-1}$) a pour effet d'accentuer l'ordre smectique avec des couches parallèles à la vitesse. Pour des cisaillements plus forts, c'est le comportement polymère de la chaîne principale qui semble l'emporter. Les couches smectiques se réarrangent alors perpendiculairement au cisaillement. Ce sujet est en plein développement actuellement.

5. CISAILLEMENT ET ÉMULSIFICATION

5.1. Émulsions très concentrées

Une émulsion est un mélange de deux fluides non miscibles. Un tel mélange n'est pas à l'équilibre thermodynamique et évolue vers une séparation de phase. Pour disperser l'un des fluides dans l'autre et ainsi créer l'interface défavorable, il est nécessaire d'apporter de l'énergie, généralement sous forme d'agitation mécanique. L'addition d'un tensioactif permet de diminuer le coût énergétique de l'interface et de stabiliser cinétiquement la dispersion. Selon le choix du tensioactif, on va créer préférentiellement une émulsion directe d'huile dans l'eau (tensioactif à caractère plutôt hydrophile) ou une émulsion inverse d'eau dans l'huile (tensioactif à caractère plutôt hydrophobe)²⁵. L'émulsion étudiée ici est une émulsion

inverse préparée en incorporant progressivement de l'eau dans un mélange de tensioactif ²⁶ ($C_8F_{17}-C_2H_4SC_2H_4-(OC_2H_4)_2-OH$) et d'huile ($C_{10}F_{18}$) fluorés sous agitation par un simple vortex. Les fractions volumiques d'eau sont comprises entre 0,77 et 0,97, les gouttes d'eau sont polydisperses en taille avec un rayon moyen de l'ordre du micron et fortement déformées (polyédriques), l'émulsion a l'aspect d'un gel. L'étude de ce système par DNPA sous cisaillement permet de suivre la localisation du tensioactif lors de la formation des émulsions²⁷.

5.2. Taux d'émulsification

Un spectre typique d'une émulsion est représenté Fig.28. Il résulte de la superposition de deux termes²⁸. L'interface eau/huile des gouttes d'eau apporte une contribution en loi de Porod :

$$S_{\text{interface}}(q) = \frac{2\pi}{q} S_v (\rho_{\text{ext}} - \rho_{\text{int}})^2 \quad \text{où } S_v \text{ est la surface spécifique d'interface, } \rho_{\text{ext}} \text{ et } \rho_{\text{int}} \text{ sont}$$

respectivement les densités de longueur de diffusion ($\rho = b/v$) des milieux extérieur et intérieur. La seconde contribution est la superposition des facteurs de forme et de structure des particules constituant le milieu continu.

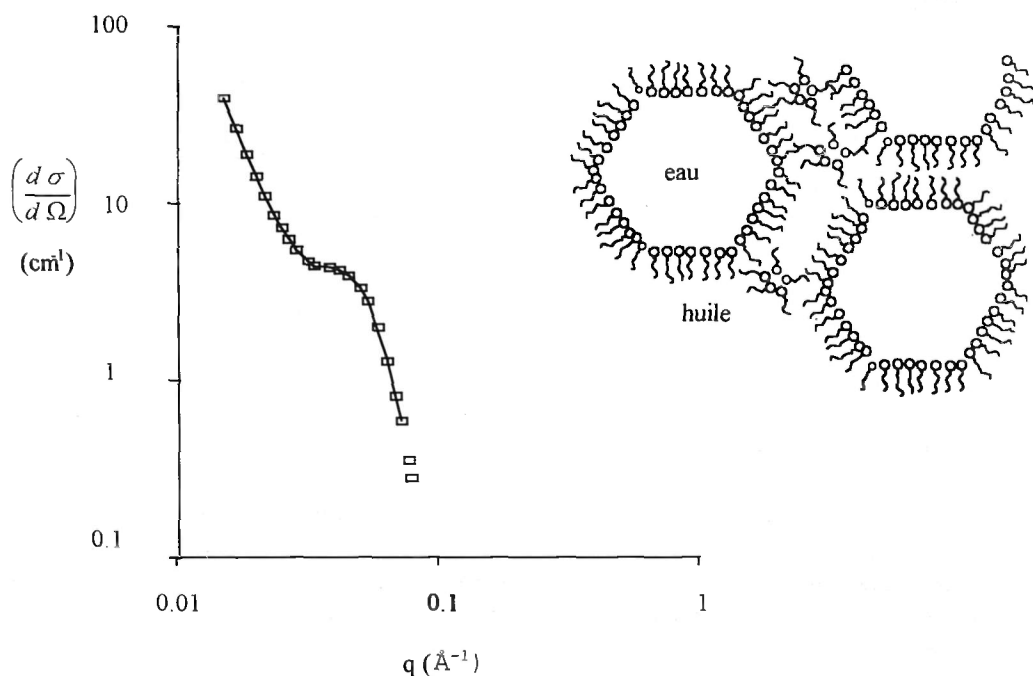


Fig. 28. Profil de diffusion et schéma d'une émulsion très concentrée.

Ceci montre que le tensioactif est réparti entre l'interface eau/huile et le milieu continu sous forme de microémulsion (micelles inverses gonflées d'eau). Connaissant la quantité totale de tensioactif présent dans l'échantillon, on peut définir un taux d'émulsification²⁷.

$$\tau = \frac{\text{quantité de tensioactif adsorbé à l'interface}}{\text{quantité totale de tensioactif présent dans l'échantillon}} = \frac{S_v}{n\sigma / V}$$

où n est le nombre de molécules de tensioactif, V le volume et σ la surface par tête polaire. Dans le cas de la Fig. 28, $\tau = 19\%$. Ainsi, 19 % du tensioactif sont utilisés pour stabiliser l'interface eau/huile et 81 % du tensioactif sont solubilisés dans le milieu continu (voir schéma Fig. 28).

5.3. Effet du cisaillement

La même émulsion, préalablement préparée avec le vortex, est étudiée sous cisaillement²⁷ dans une cellule de Couette et le taux d'émulsification est tracé en fonction de $\dot{\gamma}$.

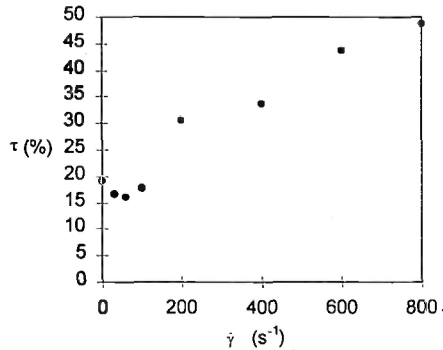


Fig. 29. Taux d'émulsification en fonction du cisaillement appliqué.

Pour de faibles taux de cisaillement ($< 150\ s^{-1}$), la densité d'interface diminue tandis que l'intensité du pic de corrélation du milieu continu augmente. Les faibles taux de cisaillement favorisent donc le transfert du tensioactif de l'interface vers le milieu continu, c'est-à-dire favorisent la déstabilisation de l'émulsion. Au contraire, pour des taux de cisaillement supérieurs à $150\ s^{-1}$, le signal du milieu continu diminue au profit de celui de l'interface. Le tensioactif est prélevé du milieu continu et s'adsorbe à l'interface, améliorant l'émulsification jusqu'à 50 %.

5.4. Conclusion

Les études de DNPA sous cisaillement montrent que l'utilisation du tensioactif pour stabiliser l'interface n'est pas optimisée puisque le tensioactif se partage entre l'interface et le milieu continu. Le milieu continu joue le rôle de réservoir de tensioactif ; lors de l'application d'un cisaillement, la répartition est modifiée : les faibles cisaillements favorisent la coalescence et la désorption du tensioactif, tandis que les forts cisaillements améliorent le fractionnement et l'adsorption du tensioactif.

CONCLUSION

Le cisaillement agit sur l'orientation et l'organisation des objets à l'échelle microscopique de manière assez complexe. Dans de nombreux cas, plusieurs populations d'objets peuvent coexister dans l'écoulement : les membranes et les oignons, les polymères et les cristaux liquides, les films interfaciaux et le tensioactif..., la DNPA sous cisaillement est alors la seule technique qui permet de séparer leurs contributions respectives.

RÉFÉRENCES

1. P. Lindner, R. Oberthür, Rev. Phys. Appl., **19** (1984) 759.
2. O. Diat, D. Roux, F. Nallet, J. Phys. IV, **3** (1993) 193.
3. L. Noirez, A. Lapp, Phys. Rev. E, **53**, 6 (1996) 6115.

4. L. Noirez, A. Lapp, Phys. Rev. Lett., **78**, 1 (1997) 70.
5. P.G. De Gennes in *The Physics of Liquid Crystals*, ed. G.M. Brown, Academic Press, New York, 1975
6. D. Roux, A.M. Bellocq in *Physics of Amphiphiles*, ed. Degiorgio and Corti, North Holland, Amsterdam, 1985.
7. W. Helfrich, Z. Naturforsch., **33a** (1978) 305.
8. C.R. Safinya, D. Roux, G.S. Smith, S.K. Sinha, P. Dimon, N.A. Clark, A.M. Bellocq, Phys. Rev. Lett., **57** (1986) 2718.
9. D. Roux, C.R. Safinya, J. Phys. France, **49** (1988) 307.
10. O. Diat, D. Roux, F. Nallet, J. Phys. II France, **3** (1993) 1427.
11. O. Diat *Thèse de l'Université de Bordeaux I* (1992).
12. O. Diat, D. Roux, F. Nallet, Phys. Rev. E, **51** (1995) 3296.
13. M.E. Cates, S.J. Candau, J. Phys. Condens. Matter, **2** (1990) 6869.
14. P.G. De Gennes in *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca N.Y., 1979 ; M. Doi, S.F. Edwards in *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford Science Publication, 1986.
15. M.E. Cates, Macromolecules, **20** (1987) 2289 ; M.E. Cates, J. Phys. France, **49** (1988) 1593.
16. V. Schmitt, F. Lequeux, A. Pousse, D. Roux, Langmuir, **10** (1994) 955.
17. J.F. Berret, D.C. Roux, G. Porte, P. Lindner, Europhys. Lett., **25** (1994) 521.
18. R. Makhloufi, J.P. Decruppe, A. Aït Ali, R. Cressely, Europhys. Lett., **32** (1995) 253.
19. G. Porte, J.F. Berret, J.L. Harden, J. Phys. France, **7** (1997) 459 ;
V. Schmitt, C.M. Marques, F. Lequeux, J. Phys. Rev. E, **52** (1995) 4009.
20. P. Davidson, A.M. Levelut, Liq. Cryst., **11** (1992) 469.
21. L. Noirez, P. Davidson, W. Schwarz, G. Pépy, Liq. Cryst., **16** (1994) 1081.
22. L. Noirez, P. Keller, J.P. Cotton, Liq. Cryst., **18** (1995) 129 ;
L. Noirez, C. Boeffel, A. Daoud-Aladine, Phys. Rev. Lett. **80** (1998) 1453 ;
V. Fourmaux Demange, F. Boué, A. Brûlet, P. Keller, J.P. Cotton, à paraître dans Macromolecules.
23. L. Noirez, G. Pépy, A. Lapp, Physica B, **234** (1997) 252.
24. L. Noirez, Communication privée.
25. W.D. Bancroft, J. Phys. Chem., **17** (1913) 501 ;
W.D. Bancroft, J. Phys. Chem., **19** (1915) 273.
26. J.C. Ravey, M.J. Stébé, Physica B, **394** (1989) 156 ;
J.C. Ravey, M.J. Stébé, Progr. Colloid Polymer Sci., **82** (1990) 218 ;
J.C. Ravey, M.J. Stébé, S. Sauvage, J. Chim. Phys., **91** (1994) 259.
27. A. Langenfeld, F. Lequeux, M.J. Stébé, V. Schmitt, soumis à Langmuir.
28. J.C. Ravey, M.J. Stébé, S. Sauvage, Colloids Surf., **91** (1994) 237.

De l'intensité à la structure des matériaux

M.H. Mathon et C.H. de Novion

LLB, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

1. INTRODUCTION

2. INTENSITÉ DIFFUSÉE ET MICROSTRUCTURE

2.1 Systèmes dilués

2.2. Systèmes concentrés

3. EXEMPLES

3.1. Fines particules dispersées dans un milieu homogène- systèmes dilués

3.2. Systèmes concentrés

3.3. Des matériaux aux polymères : nanocomposites "dur/mou" (latex + particules minérales)

4. CONCLUSION

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

La DNPA a trouvé de très nombreuses applications en science des matériaux, de la mise en évidence d'évolutions structurales dans des alliages industriels aux études fondamentales de séparation de phases. Permettant la caractérisation d'inhomogénéités de taille comprise entre quelques distances interatomiques et près de $1\text{ }\mu\text{m}$, cette technique représente un outil approprié pour l'étude, dans des matériaux inorganiques ou organiques, de fines particules telles que précipités, agglomérats d'atomes de soluté ou de défauts ponctuels, fluctuations de densité ou de composition chimique, de la microporosité ou encore des défauts linéaires (dislocations).

Les avantages de la DNPA comparés aux techniques concurrentes (microscopie électronique, sonde atomique, diffusion de rayons X aux petits angles) sont liés aux caractéristiques des neutrons et de leur interaction avec la matière :

- elle permet une analyse non destructive et fournit des données quantitatives moyennées sur de larges volumes de matière de l'ordre de quelques mm^3 ;
- elle offre bien souvent un meilleur contraste que les RX, en particulier pour l'étude des atomes légers (C, N, O) présents dans la plupart des matériaux métalliques, ainsi que pour les matériaux composés d'atomes voisins dans le tableau périodique;
- elle permet une analyse séparée des inhomogénéités magnétiques et chimiques dans les matériaux ferromagnétiques (alliages à base de fer ou de nickel);
- elle offre la possibilité d'utiliser les techniques de substitution isotopique;
- c'est une technique plus " simple " et " rapide " que les techniques d'observation directe.

Le principal inconvénient de la technique de diffusion de neutrons aux petits angles réside dans l'ambiguïté d'interprétation des résultats, car différentes populations d'objets dans l'espace réel peuvent générer un même signal de DNPA (compte tenu des barres d'erreur et du domaine limité en vecteur de diffusion q). L'interprétation des données nécessite alors des hypothèses sur la forme des objets diffusants, leur distribution de taille et leur nature chimique. Cette interprétation est particulièrement difficile dans le cas des matériaux industriels qui présentent généralement plusieurs types d'inhomogénéités ainsi qu'une microstructure complexe. Des observations directes (par microscopie électronique au delà d'une certaine taille, sonde atomique tomographique, ..) sont alors indispensables pour trancher parmi les différents modèles microstructuraux.

- Quelques faits marquants

La DNPA a permis une étude approfondie de la décomposition de nombreux alliages instables (décomposition spinodale) ou métastables (germination et croissance), en particulier les alliages modèles Fe-Cr et Al-Zn qui présentent des cinétiques d'évolution relativement lentes et de faibles effets de taille :

- suivi des fluctuations critiques de composition au dessus de la température critique de séparation de phase et détermination du "gap" de miscibilité cohérent^{1,2},
- validation des lois d'échelle $I/I_m = f(t/t_m)$ (voir §3.2.3) en liaison avec les théories de la décomposition des alliages (Cahn³, Binder⁴, etc.),
- mise en évidence dans des monocristaux de l'anisotropie de forme des précipités (facettage) et d'alignements préférentiels dus à l'anisotropie d'énergie d'interface et/ou des interactions élastiques entre précipités^{5,6},
- changements de forme des précipités dus à l'application d'une contrainte uniaxiale⁷,
- démonstration des mécanismes de précipitation sous irradiation aux électrons et aux neutrons dans FeCu^{8,9} (accélération par sursaturation de défauts ponctuels dans le premier cas, rôle des cascades de déplacements dans le second).

* La technique de diffusion de la lumière ne peut pas être appliquée aux matériaux métalliques. L'annihilation de positons a tout à la fois la spécificité et la limitation de n'être sensible qu'aux défauts de type cavités (porosités, bulles, amas de lacunes).

Elle a également permis d'obtenir des informations précieuses sur les mécanismes d'endommagement des matériaux :

- il a pu être clairement montré sur les aciers de cuve des réacteurs nucléaires (centrale REP de Chooz-A) que des petits amas (rayon 1,5 nm) de fer enrichis en soluté (Cu, Mn, Ni, Si) sont introduits par l'irradiation aux neutrons rapides avec un rayon peu dépendant de la dose et un nombre qui croît avec la dose, information essentielle pour toute modélisation de ces effets¹⁰;
- la mesure de la concentration absolue et de la distribution de taille (et dans certains cas de la forme) des cavités introduites dans des métaux par l'irradiation aux neutrons rapides ou par la fatigue¹¹.

2. INTENSITÉ DIFFUSÉE ET MICROSTRUCTURE

Dans cette partie, nous présenterons les caractéristiques du profil de l'intensité diffusée en DNPA en fonction de la microstructure du matériau étudié. L'apport et les limitations de la DNPA seront discutés.

La Figure 1 présente les différentes intensités diffusées en fonction du vecteur de diffusion q , dans le cas d'un système dilué, semi-dilué ou concentré en inhomogénéités. Pour un système à deux phases, le cas dilué est associé à des particules distinctes sans (ou peu) d'interaction. Le profil semi-dilué est typique de phénomènes d'interférence entre particules. Le cas d'un système concentré peut correspondre à un ensemble très compact de particules encore distinctes ou à un système bi-continu.

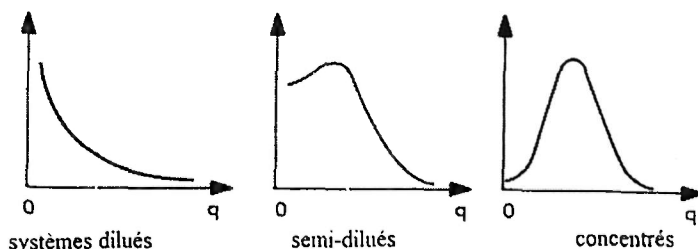


Fig. 1 : Evolution de la courbe de diffusion en fonction de la concentration de particules et donc des interférences interparticulaires.

Nous allons présenter pour chacun de ces cas, les informations qui peuvent être déduites des intensités diffusées ainsi que les modèles usuellement utilisés dans l'étude des matériaux.

2.1. Systèmes dilués

L'intensité diffusée, par unité de volume, par n particules à symétrie sphérique monodisperses homogènes de composition chimique constante présentant des interfaces abruptes avec la matrice peut s'écrire¹² :

$$s(q) \approx \Delta\rho^2 N_p V_p^2 F(q) S(q) \quad (1)$$

où N_p est la densité d'objets diffusants et V_p le volume d'une particule. $\Delta\rho$ est le contraste de densité de longueur de diffusion défini par :

$$\Delta\rho = \frac{b^p}{v_{at}^p} - \frac{b^m}{v_{at}^m} \quad (2)$$

où $b^{p,m}$ est la longueur de diffusion moyenne et $v_{at}^{p,m}$ est le volume atomique moyen dans les précipités (p) ou dans la matrice (m). $F(q)$ est le facteur de forme des particules. $S(q)$ est le facteur de structure résultant des interactions entre particules.

Dans le cas des systèmes très dilués (fraction volumique des particules $f_p \leq 1\%$ typiquement), $S(q)$ est proche de 1. L'intensité diffusée est alors une fonction approximativement continûment décroissante de q (en négligeant les extrema du facteur de forme). En fait, pour 1% de particules, $S(q)$, calculé avec un modèle de sphères dures (voir §2.2.1), est proche de 0,9 à $q=0$ puis tend très rapidement vers 1 quand q augmente. La contribution de $S(q)$ à l'équation (1) peut être alors négligée.

La taille et la fraction volumique des particules peuvent être déduites directement de l'étude du facteur de forme et de la valeur de l'intensité en $q=0$, moyennant les hypothèses suivantes :

- sur la forme des particules :

Les particules de petites tailles (~ quelques nm) telles que les précipités, sont souvent sphériques (exception : certaines zones de Guinier-Preston, boucles de dislocations). Pour des tailles plus importantes (~ qq 10 nm), elle peuvent être ellipsoïdales voire parallélépipédiques (plaquettes ou bâtonnets). Les facteurs de forme correspondants sont :

* pour une sphère de rayon r :
$$F_{sph}(q, r) = \left[3 \frac{\sin(qr) - qr \cos(qr)}{(qr)^3} \right]^2 \quad (3)$$

* pour un ellipsoïde de révolution de demi-axes r, r, ar :

$$F(q, r, a) = \int_0^{\pi/2} F_{sph}(q, \tau(r, a, \alpha)) \sin \alpha d\alpha \quad \text{avec } \tau(r, a, \alpha) = r \left(\sin^2 \alpha + a^2 \cos^2 \alpha \right)^{1/2}$$

* pour un parallélépipède de côtés a, b, c :

$$F(q, a, b, c) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi/2} \int_0^{\pi/2} \frac{\sin(qa \sin \alpha \cos \beta)}{qa \sin \alpha \cos \beta} \frac{\sin(qb \sin \alpha \sin \beta)}{qb \sin \alpha \sin \beta} \frac{\sin(qc \cos \alpha)}{qc \cos \alpha} \sin \alpha d\alpha d\beta$$

- sur leur distribution de taille :

Pour prendre en compte, de manière plus réaliste, une polydispersité en taille des amas, deux démarches sont possibles :

1) imposer une forme de distribution $h(R)$ empirique (gaussienne, log-normale, etc..) ou issue par exemple des théories classiques de la précipitation (Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴). Dans ce cas, l'équation (1) devient :

$$s(q) \approx \Delta \rho^2 f_p \int_0^\infty h(R) V_p^2 F(qR) dR \bigg/ \int_0^\infty h(R) V_p dR \quad (4)$$

2) ajuster la distribution totale $N(R)$ en la décrivant comme une combinaison linéaire de fonctions $B_n(R)$ d'un certain type (par exemple "cubic spline") pondérées par des coefficients a_n ajustables^{15,16}.

$$s(q) \approx \Delta \rho^2 \int_0^\infty N(R) V_p^2 F(q, R) dR \quad \text{avec } N(R) = \sum_{n=1}^N a_n B_n(R) \quad (4')$$

Les deux méthodes sont équivalentes, mais il y a une difficulté : la séparation de l'effet de la forme des particules de celui de la distribution de taille, car le choix de la forme des amas a une grande incidence sur celle de la distribution déduite des ajustements.

Pour préciser la forme de la distribution de taille, il faut disposer d'un domaine de q suffisamment important situé dans le domaine dit intermédiaire défini par $qR \geq 4$, comprenant si possible un minimum du facteur de forme. En effet, par exemple dans le domaine de Guinier où $\ln I$ vs q^2 est linéaire, toutes formes de distribution sont possibles. Les rayons moyens sont reliés au rayon de Guinier par les relations suivantes :

$$R_g^2 = 3\overline{R^8} / 5\overline{R^6} \text{ avec } \overline{R^n} = \int_0^\infty R^n h(R) dR / \int_0^\infty h(R) dR$$

- sur la nature chimique des particules:

Pour déterminer N_p , le contraste doit être connu, c'est à dire d'une part la composition chimique des amas donnant la longueur de diffusion moyenne des amas et d'autre part le volume atomique moyen v_{at}^p (ou la densité) dans les amas. Dans l'état cristallin, v_{at}^p est supposé approximativement égal au volume atomique moyen de la structure cristallographique à l'équilibre des amas, mais en fait, les inclusions dans la matrice sont soumises à des contraintes internes (de tension ou de compression), ayant pour effet de modifier ce volume atomique (donc le paramètre de maille apparent).

Si le contraste ne peut pas être calculé, il faut alors le déterminer expérimentalement à partir de mesures sur des échantillons de compositions isotopiques différentes (voir exemple §3.1.1), ou bien dans le cas de matériaux ferromagnétiques en séparant les contrastes nucléaire et magnétique (voir exemple §3.1.2). L'intensité diffusée par le système varie alors comme $\Delta\rho^2$ tout en correspondant à une même microstructure (c'est à dire à un même facteur de forme).

2.2. Systèmes concentrés

Dans le cas de systèmes concentrés, l'interprétation des données se complique, puisque le facteur de structure des particules $S(q)$ n'est plus égal à 1. Un pic apparaît dans l'intensité diffusée (cas b ou c de la figure 1 selon la concentration d'objets respectivement de l'ordre de qq % et qq 10%). Il faut alors distinguer les deux types de microstructures, à savoir si les particules sont encore distinctes les unes des autres ou si elles forment un milieu bicontinu.

2.2.1. Particules distinctes sans orientation privilégiée

Le terme d'interférence entre particules $S(q)$ n'est plus égal à 1 dans l'équation (1). De façon générale, le facteur de structure ou facteur d'interférence est donné par¹⁷ :

$$S(q) = 1 + N \int_V (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

L'intégrale est prise sur le volume V de l'échantillon. $g(r)$ est la fonction de distribution radiale de paires. Cette quantité donne la probabilité de trouver une autre particule à une distance r de la particule de référence, r étant la distance entre les centres des particules diffusantes. $S(q)$ trouve peu d'expressions analytiques. Les plus utilisées sont issues de la théorie de l'état liquide en considérant que les particules constituent un gaz de sphères dures soumises à un potentiel d'interaction à symétrie sphérique (voir par exemple les références 18 et 19).

La démarche la plus simple consiste à négliger toute interaction entre les sphères, excepté un volume d'exclusion exprimant ainsi l'impossibilité pour les particules de s'interpénétrer. On a alors, pour un système constitué de sphères de rayon R , $g(r)=0$ pour $r < 2R$ et $g(r)=1$ pour $r > 2R$. L'intégrale qui intervient dans l'équation (5) a la dimension d'un volume appelé le volume exclu $v(q)$. Le paramètre de volume exclu $v(q)$, défini comme le rapport de $v(q)$ sur le volume d'une sphère de rayon $2R$ ($v(q \rightarrow 0)$), est alors égal à l'amplitude diffusée par une sphère de rayon $2R$, c'est à dire à la racine carrée du facteur de forme $F_{sph}(2qR)$ donné par l'équation (3).

En ne prenant en compte que les interactions entre deux particules voisines (moyennées sur toutes les orientations), $S(q)$ est donné par²⁰:

$$S(q) = 1 - Nv = 1 - N8V_p [F_{sph}(2qR)]^2$$

Cette relation n'est valable que pour des fractions volumiques (NV_p) inférieures à 0,125; au delà, l'intensité diffusée à $q=0$ prend des valeurs négatives. Une meilleure approche est obtenue en considérant les interactions entre 3 particules. Des résultats satisfaisants, en restant dans le domaine des solutions diluées, ont été obtenus en prenant le facteur de structure égal à²¹:

$$S(q) \approx \frac{1}{1 + Nv}$$

Enfin, un formalisme plus rigoureux a été obtenu en prenant en compte, en plus des effets de corrélations directes entre 2 particules, un terme qui englobe les effets sur toutes les autres particules voisines. Wertheim²² et Thiele²³ ont trouvé une solution analytique, pour un gaz de sphères dures, à l'expression de la fonction totale de corrélation $u(r)$ (égale à $g(r)-1$) proposée par Percus-Yevick²⁴. Pour $r > 2R$, $u(r)=0$ et pour $r < 2R$, $u(r)$ a une forme polynomiale :

$$u(r) = -(\alpha + \beta s + \gamma s^3)$$

avec $s=r/2R$, $\alpha = (1+2\eta)^2 / (1-\eta)^4$, $\beta = -6\eta(1+\eta/2)^2 / (1-\eta)^4$ et $\gamma = \eta\alpha/2$. η est la fraction volumique de sphères dures $N4\pi R^3/3$.

$$S(q) = \frac{1}{1 - NC(q, R, \eta)} \quad (6)$$

$$\text{avec } C(q, R, \eta) = -4\pi(2R)^3 \int_0^1 (\alpha + \beta s + \gamma s^3) \frac{\sin(sq2R)}{sq2R} s^2 ds$$

L'évolution de ce facteur de structure en fonction de la fraction volumique de sphères dures est présentée sur la Figure 2. A $q=0$, la valeur de $S(q)$ et par conséquent celle de l'intensité diffusée diminuent rapidement quand η augmente. Cette figure illustre bien l'évolution du profil de l'intensité diffusée entre les cas dilué et semi-dilué.

Ce type de modèle est couramment utilisé en métallurgie pour l'étude des séparations de phases. En fait, pour rendre compte des courbes expérimentales, le rayon des sphères dures R_{SD} est pris comme paramètre ajustable indépendamment du rayon des particules R_p . Dans la plupart des cas, R_{SD} est alors trouvé nettement supérieur à R_p ($R_{SD}/R_p \approx 1,5$ à 2). Dans des phénomènes de précipitation dans les alliages métalliques, ceci peut s'expliquer par un appauvrissement local de la matrice en soluté autour des particules, ce qui réduit la probabilité de trouver dans cette zone une deuxième particule. Les configurations où les particules sont en contact sont donc exclues.

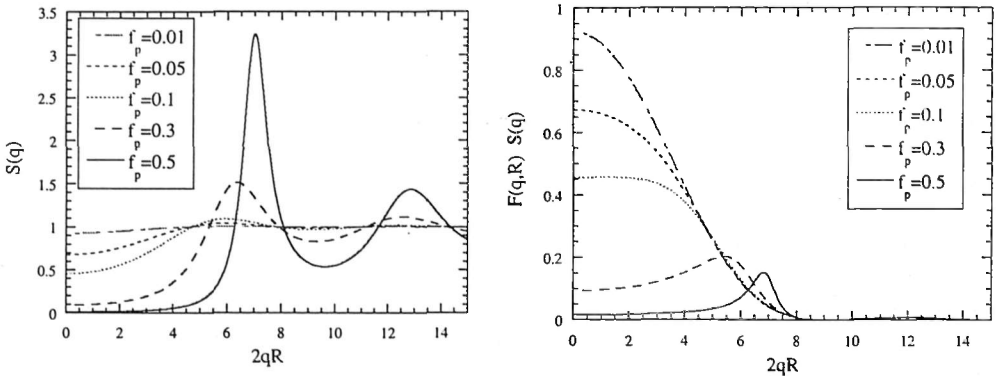


Figure 2 : Facteur de structure $S(q)$ et produit $S(q)F(qR)$ pour un gaz de sphères dures de rayon R calculés dans l'approximation de Percus-Yevick^{23,24}, pour différentes fractions volumiques de sphères dures f_p .

2.2.2. Milieux bi-continus

Pour des systèmes très compacts que l'on ne peut pas toujours décrire en terme de particules distinctes, des informations peuvent être déduites du comportement asymptotique de l'intensité à grands q (Loi de Porod²⁵, voir aussi²⁶). En effet, pour un système à deux phases séparées par des interfaces lisses :

$$A_p = \lim_{(q \rightarrow \infty)} s(q)q^4 = 2\pi\Delta\rho^2 S_T / V \quad (7)$$

où S_T/V est la surface totale des interfaces entre les 2 phases par unité de volume. Des interfaces rugueuses se traduisent par un exposant de q plus petit. Cette loi est très utilisée pour caractériser la surface spécifique des porosités dans les matériaux poreux (voir exemple §3.2.2).

Une autre grandeur très importante est l'intensité intégrée qui dépend de la fraction volumique des deux phases :

$$Q = \int_0^{\infty} s(q) q^2 dq = 2\pi^2 \Delta\rho^2 f_p (1 - f_p) \quad (8)$$

Pour la déterminer, notons qu'il faut disposer de données sur un large domaine de q de façon à connaître le comportement asymptotique du signal et éviter ainsi les effets de troncature dans le calcul de l'intégrale.

Des deux paramètres précédents A_p et Q , on peut déduire une longueur appelée longueur de Porod l_p définie par :

$$l_p = (4/\pi) Q / \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 s(q) = (4V/S_T) f_p (1 - f_p) \quad (9)$$

Pour des particules sphériques homogènes : $V_f/S = R_p/3$, R_p est le rayon de Porod. Ce rayon s'obtient directement pour des solutions diluées ($f_p \ll 1$) : $R_p = 3/4 l_p$.

Pour la caractérisation des matériaux complexes, on définit par le rapport des deux premiers moments, une longueur moyenne de corrélation :

$$L_c = \pi \int_0^{\infty} q s(q) dq / \int_0^{\infty} q^2 s(q) dq \quad (10)$$

Cette longueur représente une meilleure mesure de la distance entre particules que celle que l'on peut déduire à partir de la position du pic ($l = 2\pi/q_m$). Elle est notamment utilisée dans l'étude des décompositions spinodales dans des alliages.

3. EXEMPLES

3.1. Fines particules dispersées dans un milieu homogène- Systèmes dilués

3.1.1. Utilisation de la substitution isotopique : détermination de la pression dans des bulles d'hélium réparties dans une matrice de nickel^{27,28}

La formation de bulles d'hélium dans des alliages base Ni ou Fe a fait l'objet de plusieurs études dans le but de maîtriser ce phénomène induit par irradiation dans des matériaux soumis à un flux de neutrons. L'hélium, produit par réactions nucléaires (n, α), bien qu'en faible quantité (~ 1000 ppm at.), précipite sous forme de bulles et engendre un gonflement des matériaux ainsi qu'une fragilisation intergranulaire.

Des expériences de DNPA ont été réalisées sur des échantillons de Ni après implantation d'hélium puis recuit à différentes températures (entre 400°C et 900°C), dans le but de suivre la cinétique de précipitation des bulles d'hélium. Le signal de DNPA est caractéristique des milieux très dilués. L'étude de la dépendance en q du signal a permis de caractériser la taille des bulles, connaissant leur forme sphérique par des observations en MET (Microscopie Electronique en Transmission). Les mesures de DNPA ont révélé l'existence d'une distribution bimodale de bulles (centrées autour de 12 et 130Å) dont une seule, correspondant aux petites tailles, avait été observée initialement par MET. De nouvelles investigations en MET permirent de confirmer l'existence de bulles de taille importante situées proches de la surface et des joints de grains, ce qui illustre bien la complémentarité des deux techniques.

L'étude du contraste peut permettre de déterminer le volume atomique et donc la pression dans les bulles d'hélium. La technique de substitution isotopique est nécessaire, puisque N_p n'est pas connu précisément. En faisant varier l'isotope du gaz ou du nickel, le rapport des intensités mesurées sur deux

échantillons (repérés par les indices "1" et "2") de même microstructure mais de contrastes différents, est donné par :

$$\alpha = \left| \left(\frac{b^{Ni1}}{v_{at}^{Ni}} - \frac{b^{He1}}{v_{at}^{He}} \right) / \left(\frac{b^{Ni2}}{v_{at}^{Ni}} - \frac{b^{He2}}{v_{at}^{He}} \right) \right|^2 = \left(\frac{b^{Ni1}}{b^{Ni2}} \right)^2 \left| \frac{1 - (b^{He1}/b^{Ni1})\omega}{1 - (b^{He2}/b^{Ni2})\omega} \right|^2$$

avec $\omega = v_{at}^{Ni} / v_{at}^{He}$

La seule inconnue est v_{at}^{He} . Sachant que ω peut varier de 0 (pour des vides) à 2,6 (au-delà, on peut montrer que les bulles ne sont plus stables et qu'il y a création de boucles de dislocations), le calcul du rapport α pour différentes combinaisons d'isotopes He^3 , He^4 , Ni^{60} , Ni^{58} , Ni^{62} , permet de déterminer les substitutions isotopiques les plus judicieuses. L'idéal serait d'obtenir une variation continue de α sur tout le domaine, tout en conservant des valeurs de α comprises entre 0,1 et 10 pour assurer une bonne statistique des mesures. La figure 3 montre que l'utilisation des isotopes les plus usuels ne permet pas d'obtenir un tel comportement. La variation de l'isotope de nickel (matrice de Ni^{60} par rapport à une matrice de Ni^{58}) donne uniquement de bons résultats pour $\omega > 1$, aussi bien pour des bulles d' He^4 que des bulles d' He^3 . Inversement, la variation de l'isotope d'hélium dans une matrice de Ni^{58} n'est exploitable sans ambiguïté qu'aux faibles valeurs de ω . Un mélange de Ni^{62} et Ni^{58} dont les longueurs de diffusion sont respectivement négative et positive, permettrait en évitant une divergence ($\alpha \rightarrow \infty$) ou une annulation ($\alpha = 0$), d'obtenir une variation continue de α . Ce comportement peut être obtenu avec de l' He^4 dans une matrice constituée de 82% de Ni^{62} et de 18% de Ni^{58} en comparaison avec du Ni^{58} (voir Fig. 3).

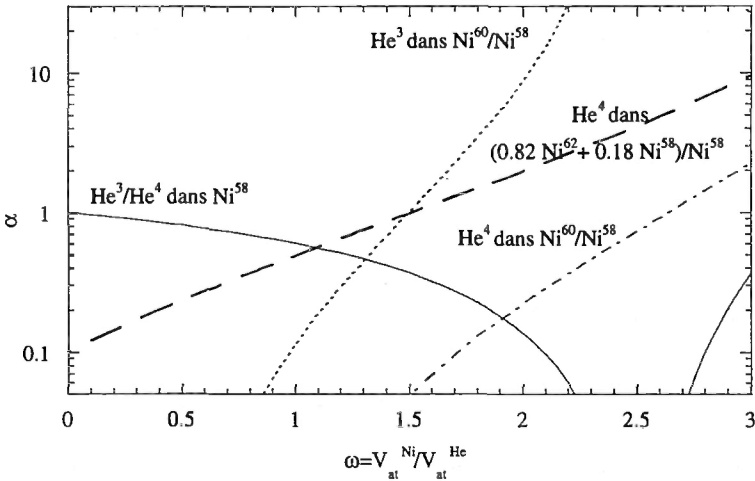


Fig. 3 : Valeurs du rapport α des intensités diffusées par deux échantillons de différents contrastes calculées pour divers cas de substitution isotopique : soit de l'hélium (He^4 et He^3), soit de la matrice (Ni^{58} , Ni^{60} , Ni^{62}), en fonction du rapport ω des volumes atomiques²⁷.

L'utilisation de Ni^{62} devant probablement leur poser un problème de coût, Qiang-Li et al.²⁸ ont effectué ces mesures avec les deux isotopes de l'hélium dans une matrice de Ni^{58} . Ils ont suivi la variation du volume atomique de l'hélium avec la taille moyenne des bulles. La Fig. 4 montre cette évolution et met en évidence l'existence d'une surpression de 3GPa par rapport à la valeur attendue à l'équilibre thermodynamique.

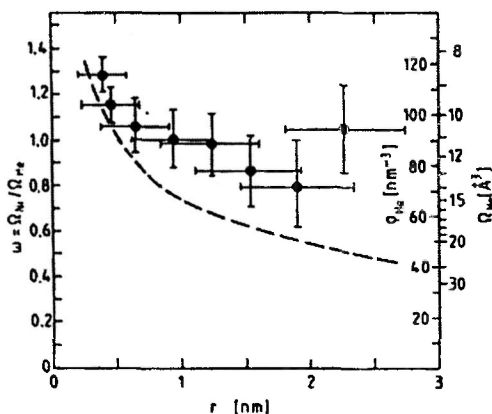


Fig. 4 : Valeurs expérimentales du rapport des volumes atomiques ω , de la pression $p = kT (v_{at}^{He})^{-1} (1 + A (v_{at}^{He})^{-1} + B (v_{at}^{He})^{-2})$ et du volume atomique de l'hélium en fonction du rayon moyen des bulles. Chaque point correspond à un traitement thermique différent. La courbe en pointillés représente la pression d'hélium attendue à l'équilibre thermodynamique ($p=2\gamma / R$ avec γ l'énergie de surface égale à $1,8 \text{ N.m}^{-1}$)²⁸

3.1.2. Exploitation de la diffusion magnétique : inclusions de cuivre dans une matrice de fer^{8,29}

Le cuivre, qui présente dans le Fe α (de structure cubique centrée c.c.) une solubilité d'environ 2% à haute température ($\sim 850^\circ\text{C}$), devient pratiquement insoluble ($< 0,1\%$) en dessous de 500°C . Ceci a pour conséquence pour le fer et les aciers ferritiques contenant du cuivre résiduel sous forme d'impureté, une précipitation sous vieillissement thermique de cet élément vers 500°C , et à plus basses températures sous irradiation électronique ou neutronique. Cette précipitation est à l'origine de modifications de propriétés mécaniques (durcissement, fragilisation). Pour comprendre les mécanismes de précipitation du cuivre, différentes techniques de caractérisation ont été mises en œuvre dans un alliage FeCu_{1,5%}. La microscopie électronique en transmission (MET) a permis de montrer à partir de forts vieillissements que les amas observables (de rayon supérieur à 4nm) sont sphériques, répartis selon une distribution de taille quasi-symétrique. Les précipités sont alors de structure 9R* puis évoluent vers la structure cubique à faces centrées (c.f.c.) du cuivre pur. L'EXAFS³⁰ a permis de préciser que les particules, au début de la précipitation ($R < 4\text{nm}$, non observables par MET), sont de structure cubique centrée (c.c.) (cohérentes avec la matrice), puis évoluent en grossissant vers la structure c.f.c. Le paramètre de maille des précipités de cuivre c.c. est légèrement supérieur à celui du fer α ($2,89\text{\AA}$ contre $2,87\text{\AA}$).

Pour étudier quantitativement cette précipitation, des mesures de DNPA ont été réalisées. Aux premiers stades de la précipitation, les intensités diffusées par les précipités ont des profils linéaires en représentation de Guinier ($\ln I = f(q^2)$) sur le domaine de q mesuré ($0,1$ à 1 nm^{-1}). En revanche, pour des états plus avancés, quand les précipités ont grossi, le facteur de forme présente des oscillations atténuées par rapport à celles attendues pour des sphères monodisperses. Ces atténuations résultent en grande partie de la dispersion en taille des particules. Les amas étant supposés sphériques et répartis aléatoirement ($S(q)=1$), l'interprétation des données a été faite en utilisant les équations (4) et (3) qui incluent une distribution de taille. Différentes formes de distributions ont été testées; parmi elles, une distribution très asymétrique donnée par Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴ (dans le cas où la précipitation est gouvernée par la diffusion atomique) notée LSW1, et une gaussienne.

* structure 9R : se déduit de la structure c.f.c. par insertion de fautes d'empilement tous les 3 plans compacts (111).

Les ajustements (Fig. 5) montrent que la distribution LSW1, présentant un étalement vers les petites tailles, ne donne pas de bons résultats, contrairement à la distribution gaussienne. Le profil obtenu avec la distribution LSW1 contient encore des minima très prononcés du fait qu'elle ne présente pas d'étalement vers les grandes tailles ($R_{\max}=1,5 R_{\text{moyen}}$). En fait, si la dispersion en longueur d'onde $\Delta\lambda$ du faisceau de neutrons incident est prise en compte³¹, par exemple en incluant une distribution gaussienne de longueur d'onde correspondant à un élargissement $\Delta\lambda/\lambda=10\%$, la courbe obtenue avec la distribution LSW1 perd sa forme caractéristique et tend vers les données expérimentales sans toutefois donner un ajustement satisfaisant. On peut alors conclure que, sans pouvoir la déterminer précisément, la distribution de tailles des précipités de cuivre est certainement plus large que la distribution LSW1 prévue par la théorie de Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴. Ces mesures montrent que, compte tenu de la dispersion $\Delta\lambda$, l'intensité diffusée est peu sensible à la forme exacte de la distribution de taille des particules diffusantes. Il faut donc être prudent quant à l'interprétation de la forme de la distribution, car sa détermination dépend de la forme des particules, de la dispersion en longueur d'onde $\Delta\lambda$ du faisceau et du domaine de q mesuré.

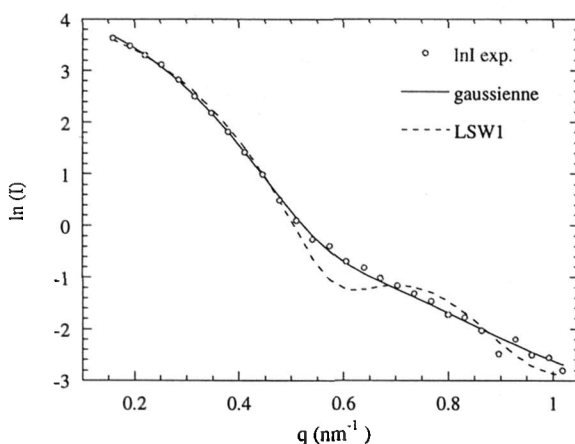


Figure 5 : Intensité diffusée dans la direction perpendiculaire au champ magnétique par un alliage FeCu_{1,5%} vieilli 142h à 500°C. Ajustements réalisés en supposant les amas de cuivre sphériques et répartis suivant deux types de distribution de taille²⁹.

Par ailleurs, les mesures de DNPA réalisées sur les alliages FeCu_{1,5%} ont permis de préciser la nature chimique des particules. En effet, la matrice étant ferromagnétique, sous l'action d'un champ magnétique saturant perpendiculaire au faisceau incident, les contributions nucléaire et magnétique peuvent être séparées³². Ainsi, le rapport des intensités diffusées perpendiculairement et parallèlement au champ magnétique, noté A , est relié au rapport des contrastes par la relation suivante:

$$A = 1 + (\Delta\rho_M / \Delta\rho_N)^2$$

$\Delta\rho_{N,M}$ sont les contrastes d'origine nucléaire (N) et magnétique (M) donnés par l'équation (2). La longueur de diffusion magnétique des particules (p) ou de la matrice (m) est définie par : $b_M^{p,m} = 0,5 \gamma r_0 \bar{\mu}^{p,m}$ où $\gamma = -1,913$ est le facteur gyromagnétique du neutron, $r_0 = 0,2818 \cdot 10^{-14}$ m le rayon classique de l'électron, c est la concentration d'atomes porteurs d'un moment magnétique et $\bar{\mu}^{p,m}$ est la valeur moyenne de ce moment magnétique.

Les valeurs du rapport A obtenues évoluent avec la taille moyenne des particules. Aux faibles stades de la précipitation, A est proche de 7 puis augmente et sature vers 10 pour les stades plus avancés. Cette dernière valeur correspond à des précipités de cuivre pur et de paramètre de maille égal à celui mesuré par EXAFS. L'interprétation des plus faibles valeurs est délicate puisqu'elles peuvent correspondre à des particules homogènes de composition mixte Cu+Fe ou à des particules de cuivre pur mais comportant une

interface très rugueuse que l'on peut modéliser par une couronne de concentration moyenne 50%Fe+50%Cu. Cette dernière configuration, la plus probable d'un point de vue thermodynamique, a été observée par la suite en sonde atomique tomographique³³.

En conclusion, l'exploitation de l'anisotropie de la diffusion magnétique sous champ magnétique saturant permet d'obtenir des informations sur la nature chimique des particules, mais elle repose sur certains paramètres (valeurs des moments magnétiques dans la matrice et dans les précipités, volumes atomiques, etc..) et requiert donc l'utilisation de méthodes d'analyse complémentaires.

3.2. Systèmes concentrés

3.2.1. Illustration de l'utilisation des modèles d'interaction entre particules : système Cu-Kr³⁴

Une étude récente du comportement sous recuit thermique d'une matrice de cuivre contenant 2,6% de krypton (introduit par implantation) a été réalisée par DNPA, MET, annihilation de positons et mesures de densité de masse. La complémentarité de ces techniques a permis de tester différentes méthodes d'analyse des données de DNPA. Les mesures de DNPA ont été réalisées avec plusieurs configurations de façon à accroître le domaine de q étudié entre $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $0,5 \text{ \AA}^{-1}$. Les intensités mesurées sur des échantillons recuits 30 minutes à 275°C (A275), 425 (A425) et 575°C (A575) ainsi que sur un échantillon non traité (AP) sont présentées figure 6a. Ces intensités présentent un fort signal à petits q d'origine inconnue, qui a été ajusté avec une loi empirique du type $s(q) = Aq^{-B} + C$ (où $B \sim 3$), de manière à être soustraite sur tout le domaine de q mesuré. L'intensité résultante après cette soustraction présente un pic pour les deux températures de recuit les plus élevées.

Plusieurs modèles de dépouillement ont été testés dans différentes régions du domaine de q mesuré en supposant que les particules de krypton sont sphériques :

A - Modèle monodisperse prenant en compte les interférences entre particules : équation (1) avec $S(q)$ donné par équation (6). L'utilisation d'un modèle monodisperse pour traiter un système polydisperse permet de reproduire essentiellement l'intensité due aux grandes tailles c'est à dire située aux faibles valeurs de q . Le désaccord avec les données expérimentales sera important aux grands angles. L'utilisation de ce modèle est donc restreinte au domaine des petits q .

B - Modèle polydisperse sans phénomènes d'interférence : équation (4')

Ce modèle n'est valable qu'aux grands angles, bien après le pic lorsque les effets d'interférence sont négligeables. Il faut toutefois être prudent, car de faibles effets de $S(q)$ peuvent modifier la forme de la distribution de taille déduite des ajustements, pour les plus gros rayons.

C - Modèle polydisperse avec phénomènes d'interférence :

Pour prendre en compte les effets d'interférence ainsi que la polydispersité du système, l'équation (4') peut être réécrite de la façon suivante³⁵ :

$$s(q) = \Delta \rho^2 \int_0^{\infty} F(qR) S(q, R_{SD}(R)) V_p^2 N(R) dR$$

Dans ce cas, l'intensité diffusée peut être considérée comme la somme d'intensités de sous-systèmes monodisperses pondérés par la distribution de taille. Chaque particule est entourée de particules de même taille. Cette approximation est appelée approximation monodisperse locale. Elle est basée sur l'hypothèse que la taille et la position des particules sont corrélées.

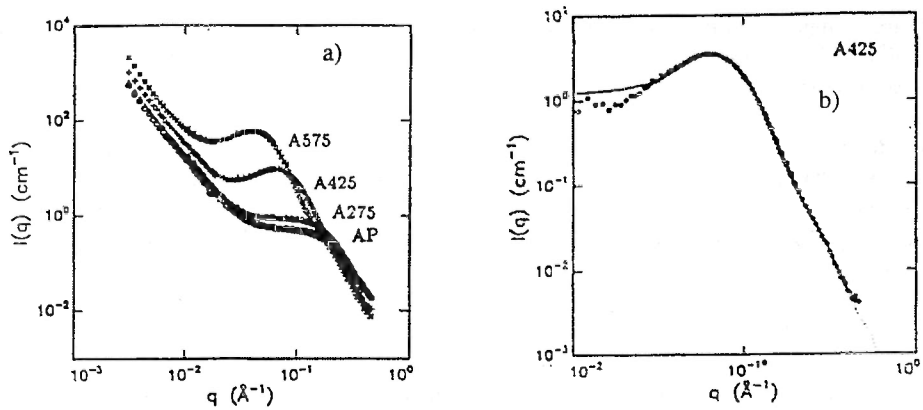


Figure 6 : a) Intensités diffusées par des échantillons de Cu contenant 2,6%Kr non recuit (AP) ou recuits à 275°C (A275), 425°C (A425) et à 575°C (A575). b) Ajustement de la courbe expérimentale (après soustraction de la contribution à petits angles ajustée avec une loi puissance) avec un modèle de sphères dures polydisperses³⁴.

Tableau 1 : Comparaison de f_p et du rayon moyen ($R^* = \sqrt{R^8/R^6}$) déterminés par les différents modèles de traitements des données de DNPA et par MET.

	f_p A	f_p B	f_p C	R (Å) A	R^* (Å) B	R^* (Å) C	f_p MET
AP	0.022	0.029	0.030	10.3	8.4	12.7	0.045
A275	0.029	0.037	0.036	11.1	11.5	13.2	0.065
A425	0.048	0.060	0.057	22.1	26.8	26.2	0.079
A575	0.063	0.076	0.072	37.1	46.4	48.6	0.071

Les meilleurs ajustements ont été obtenus avec le modèle (C) polydisperse de sphères dures avec l'approximation monodisperse locale, puisqu'il permet de reproduire les données sur tout le domaine de q mesuré (Figure 6b). Néanmoins, l'ensemble des résultats montre un assez bon accord entre toutes ces démarches. On note moins de 20% de variation sur la fraction volumique précipitée f_p et sur les rayons. Les rayons moyens déterminés dans l'approximation monodisperse sont systématiquement plus faibles que ceux obtenus avec le modèle polydisperse qui tient compte des interférences. Par comparaison avec la microscopie, les résultats sont satisfaisants : les valeurs de f_p ne sont pas exactement les mêmes, mais compte tenu des barres d'erreur en DNPA essentiellement dues au calcul du contraste (incertitude sur v_{at}^{Kr}) et de celles des données de MET, qui ont été estimées à environ 25% pour chacune des deux techniques, les variations ne sont pas jugées significatives par les auteurs. En revanche, l'annihilation de positons et les mesures de densité de masse ont fourni des valeurs de f_p deux fois plus élevées. Ces différences pourraient être dues à de très grandes cavités aux joints de grains (peut-être à l'origine du signal variant en q^{-3} pour $q < 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$) ou à des amas très petits (1 à 3 Å) de krypton et de lacunes, non observés en MET.

Cette étude a permis de montrer d'une part que les différents modèles de DNPA utilisables selon le domaine de q mesuré donnent des résultats assez équivalents et d'autre part l'apport des autres techniques.

3.2.2. Caractérisation de la porosité et étude du frittage³⁶

Les matériaux obtenus par compactage de poudres présentent une porosité importante de taille micrométrique. Bien souvent, l'intensité diffusée par de tels systèmes suit la loi de Porod sur quasiment tout le domaine de q mesuré. La figure 7a présente un exemple d'évolution de l'intensité diffusée dans des échantillons d' Al_2O_3 avec la durée et la température de frittage (recuit à haute température pour densifier le matériau). La DNPA est donc une technique très sensible pour suivre l'évolution de la porosité, mais seule la surface totale S_T des pores est accessible (équation 7), l'intensité intégrée ne pouvant pas être calculée. Dans ce cas, les mesures de DNPA doivent être complétées par une mesure directe du volume total de la porosité si on veut déduire une taille moyenne de pores, sous réserve de connaître leur forme.

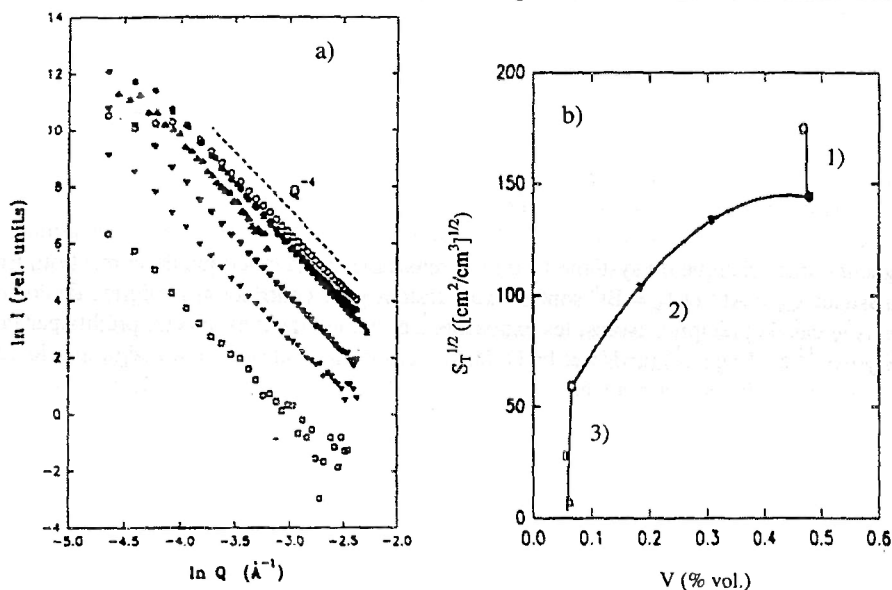


Figure 7 : a) Données de DNPA obtenues sur des céramiques Al_2O_3 frittées sous différentes conditions (température et durée). L'intensité la plus élevée (o) correspond à la poudre initiale compactée avant le frittage. b) Evolution de la racine carrée de la surface totale S_T (par unité de volume) en fonction de la fraction volumique totale des pores V^{36} .

Le volume total des pores a été ici déterminé par des mesures macroscopiques de densité des échantillons. Ainsi, l'évolution de la surface totale S_T de la porosité avec la fraction volumique totale V de porosité a pu être suivie pendant toute la phase de densification. Des changements caractéristiques dans la relation entre S_T et V suggèrent que le frittage se produit en trois stades différents (figure 7b) : 1) La première phase est caractérisée par une baisse de S_T alors que la fraction volumique totale V est élevée et constante. Durant ce stade, les pores s'arrondissent sans modifier les distances entre les grains de poudres. 2) Le stade intermédiaire est le plus important de la densification. S_T et V diminuent mais sont proportionnels. Cette étape correspond à une transition de la porosité ouverte interconnectée à un état de porosité fermée. Enfin, le dernier stade est géré par la coalescence. S_T diminue comme V^2 . Il peut y avoir aussi une augmentation importante de la taille des grains pouvant induire des séparations de pores.

3.2.3. Décomposition spinodale

Le signal de DNPA obtenu sur des solutions solides concentrées démixées comporte généralement un pic dont la position q_m décroît et l'intensité maximale I_m augmente avec l'avancement de la réaction. Un exemple de l'évolution de l'intensité diffusée lors de la décomposition de l'alliage Al-Zn est présenté dans

la figure 8a³⁷. Ce système démixe en deux solutions solides désordonnées (c.f.c.), l'une pauvre en Zn, l'autre riche en Zn (zones de Guinier-Preston).

Pour l'interprétation des résultats expérimentaux, la comparaison de la décroissance du signal à grands q avec une loi de puissance du type $s(q)=A_p/q^a$ apporte des informations sur les différents stades de la démixtion. Dans les premiers stades, a est de l'ordre de 2. Pour des stades plus avancés, l'intensité diffusée obéit à la loi de Porod, ce qui signifie que les interfaces entre les deux milieux sont abruptes. L'obtention de ce comportement asymptotique permet un prolongement analytique des données afin de calculer les fonctions intégrales sans troncatures. L'intensité intégrée Q, étant proportionnelle au carré de l'amplitude des variations de composition et à la fraction volumique précipitée, renseigne sur l'évolution de la réaction. La taille moyenne des zones peut être déduite du rapport Q/A_p . Si les zones ne sont pas interconnectées, le rayon de Porod R_p peut être calculé, sinon on s'intéressera plutôt à la longueur linéaire de corrélation L_c , définie au §2.2.2.

Une étude comparative³⁸ des longueurs de corrélation mesurées dans un alliage cubique centré Fe-28,6%Cr présentant des zones (α') riches en Cr interconnectées dans une matrice (α) riche en fer, a été réalisée par DNPA, MET et sonde atomique. Les valeurs de L_c déduites des mesures de DNPA sont en parfait accord avec les mesures (par MET et sonde atomique) de la distance moyenne entre les régions α' , c'est à dire la périodicité des zones enrichies en chrome.

L'étude de l'évolution avec le temps de l'intensité maximale du pic I_m , de sa position q_m ou d'une autre longueur caractéristique du système L_c ou R_p , renseigne sur la cinétique de la réaction. En effet, des lois de puissance $q_m = At^{-a}$ et $I_m = Bt^{-b}$ sont souvent testées pour contrôler si le régime de coalescence est atteint. Dans le cas de précipités isolés, les exposants a et b coïncident avec ceux prédits par la théorie de Lifshitz-Slyosov¹³ et Wagner¹⁴ ($a=1/3$ et $b=1$) dans le cas où la coalescence est régie par le seul effet de l'énergie d'interface. En fait, a peut être inférieur à 1/3 dans le domaine de la coalescence dans des systèmes où les effets de taille sont importants ou pour des alliages bipercolés.

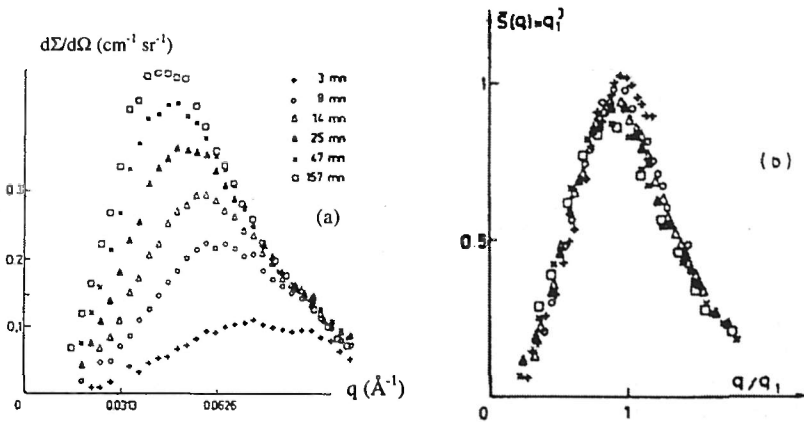


Figure 8 : a) Evolution de l'intensité diffusée par un alliage Al-6,8%Zn en fonction du temps de recuit à 363K. b) Fonction d'échelle ($q_1 = 1/L(t)$)³⁷.

Une autre analyse consiste à vérifier si l'évolution du système peut être décrite par une longueur caractéristique unique, comme le suggèrent des simulations numériques³⁹. On renormalise alors l'intensité diffusée sous la forme :

$$s(q,t)/Q(t) = L^3(t)s'(x)$$

où $Q(t)$ est l'intensité intégrée. On en extrait la fonction d'échelle $s'(x)$ qui ne dépend que du paramètre sans dimension $x=2\pi L(t)q$. La longueur caractéristique L peut être déduite de la position du pic ($2\pi/q_m$), ou prise égale à l'inverse du premier moment q_1 de la courbe de DNPA défini par :

$$q_1(t) = \int_0^\infty q s(q, t) dq / \int_0^\infty s(q, t) dq$$

La fonction d'échelle $s(x)$ présente toujours un pic résultant de l'interaction entre les particules (figure 8b). Pour des systèmes de faibles valeurs de f_p , ce pic s'élargit beaucoup lorsque f_p diminue. Sa largeur devient stable pour de fortes fractions volumiques ($f_p > 0.15$), mais dépend de l'état percolé du système. Pour préciser le mode de démixtion et étudier plus précisément les premiers stades de la réaction, une autre démarche consiste alors à comparer directement les données expérimentales avec les facteurs de structure proposés par les théories de la décomposition spinodale. Ces modèles sont basés sur le calcul, dans un système à l'équilibre thermodynamique, des variations de composition à partir des propriétés thermodynamiques du système, en particulier à partir de l'énergie libre f . Dans les théories de Cahn-Hilliard et Cook⁴⁰ (CHC) et de Langer-Bar-on-Miller⁴¹ (LBM), le facteur de structure est donné par l'équation suivante :

$$\frac{dS(q, t)}{dt} = -2q^2 M \left[S(q, t) A(t) + 2Kq^2 - \frac{RT}{c(1-c)} \right] \quad (11)$$

R est la constante des gaz parfaits, T la température de revenu. Contrairement à LBM, dans le modèle CHC, A est constant et égal à $f'' = (\partial^2 f / \partial c^2)$. M est la mobilité définie par D/f'' où D est le coefficient d'interdiffusion et K est un terme de gradient d'énergie relié, dans l'approximation du champ moyen, au potentiel de paire interatomique. Dans l'hypothèse où A , M et K sont constants, l'équation (11) est intégrable et l'ajustement des données avec ce facteur de structure permet de déterminer ces trois paramètres. Dans le système FeCr, F. Bley⁴² a ainsi montré que K atteint rapidement une valeur d'équilibre d'autant plus faible que la teneur initiale en chrome est faible et que A varie avec le temps, en accord avec la théorie LBM.

3.3. Des matériaux aux polymères : nanocomposites "dur/mou" (latex + particules minérales)^{43,44}

L'étude des latex est intéressante, car elle fait le lien entre polymères et matériaux minéraux "durs", et entre diffraction et DNPA.

Les latex synthétiques sont des suspensions aqueuses stabilisées de divers types de polymères. Ces matériaux ont trouvé de nombreuses applications industrielles sous forme de films homogènes protecteurs résistant au vieillissement, à l'humidité, etc.. Il est donc important de contrôler leurs propriétés mécaniques. Au niveau microstructural, les latex dits "core-shell" sont constitués de cellules comprenant un cœur formé d'un polymère hydrophobe entouré par une membrane hydrophile. Au cours de l'élaboration des films de polymères, réalisée par évaporation d'une suspension aqueuse, les cellules se trouvent successivement en contact puis écrasées les unes contre les autres jusqu'à former un empilement de structure cubique à faces centrées (cfc) de cellules de forme dodécaédrique dont la taille est de l'ordre de $10^3 \text{ \AA}$. Le caractère "mou/dur" de ce système peut être modifié de manière à obtenir des cellules constituées d'un cœur mou (adjonction de C_6H_6) et d'une membrane dure ou réciproquement (adjonction d' H_2O dans la membrane). La structure de ces films hors et sous sollicitation mécanique a été étudiée par DNPA.

Le contraste en DNPA est assuré par des substitutions isotopiques sélectives de l'hydrogène par le deutérium dans le cœur et/ou dans la membrane. La structure cellulaire de ces matériaux, présentant une périodicité à l'échelle de $0.1 \mu\text{m}$, génère un diagramme de diffraction dans le domaine des petits angles ($2 \cdot 10^{-3} < q < 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$) constitué de taches dans le cas d'un "monocristal" ou d'anneaux dans le cas d'un échantillon "polycristallin". Dans les deux cas, les réflexions 111 et 220 sont très nettes (voir Fig.9).

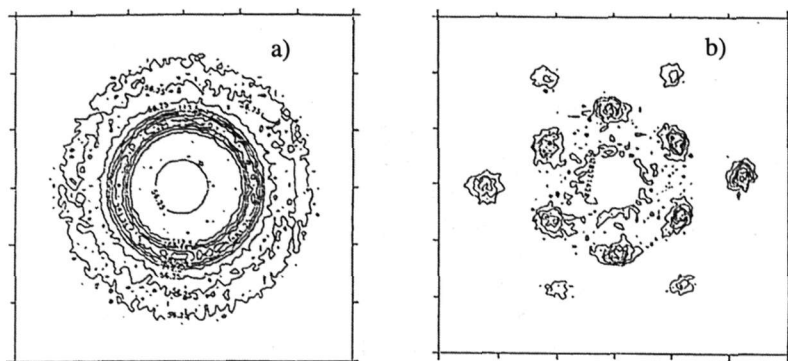


Figure 9 : Figure de diffraction d'un échantillon "polycristallin" a) et "monocristallin" b). Les 6 taches les plus proches du faisceau correspondent aux réflexions (111), les taches suivantes correspondent aux réflexions (220)⁴³

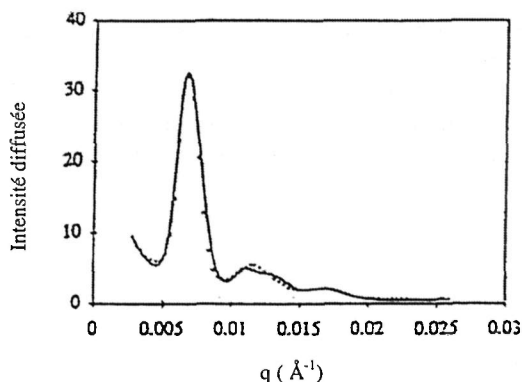


Figure 10 : Spectre de diffusion obtenu par regroupement isotrope des intensités présentées figure 9a et ajusté avec la relation (12)⁴³.

Un regroupement isotrope de l'intensité obtenue sur le "polycristal" est présenté Fig. 10. L'intensité diffractée peut être reproduite en additionnant la contribution de tous les ordres de diffraction :

$$s(q) = \sum_i G_i(q) M_i F(q_i) L_i \quad (12)$$

A chaque pic i , on associe une gaussienne $G_i(q)$ centrée sur la position du pic, la multiplicité M_i du pic, $P(q_i)$ la valeur en $q=q_i$ du facteur de forme de la cellule élémentaire, et le facteur de Lorentz L_i . Dans le cas d'un film sec, $F(q)$ est le facteur de forme d'une cellule dodécaédrique.

La réponse des films soumis à un allongement λ peut être observée par la déformation du diagramme de diffraction.

- Dans le cas d'un cœur mou, on observe une déformation en ellipse de l'anneau de diffraction avec apparition de renforcements équatoriaux (Fig.11). Le grand et le petit axe de l'ellipse varient respectivement en $\sqrt{\lambda}$ et $1/\lambda$, ce qui correspond bien aux déformations macroscopiques $\lambda^{-1/2}$ et λ dans les directions respectivement perpendiculaire et parallèle à l'étirement. Chaque cellule se déforme de la même manière que l'échantillon. C'est donc une déformation affine.

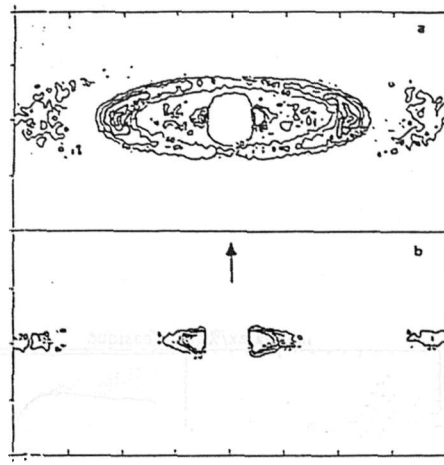


Figure 11 : Contours de diffraction d'un échantillon "polycrystallin" présentant des cœurs mous, étiré jusqu'à : a) $\lambda = 2,4$ et b) $\lambda = 7$. La direction de déformation est verticale comme l'indique la flèche⁴³.

- Dans le cas d'un cœur dur, l'anneau se transforme également en ellipse, mais l'intensité est affaiblie dans la direction perpendiculaire à l'étirement et présente en revanche des renforcements allongés dans la direction parallèle (Fig. 12a). Qualitativement, ce comportement témoigne d'un allongement des objets diffusants dans la direction d'étirement avec perte de corrélation latérale entre les objets (voir Fig. 12b) du fait de l'absence de taches de diffraction dans une autre direction que celle de l'étirement. Concrètement, les distances entre les cœurs sont modifiées mais les cœurs ne se déforment pas. La réponse à un étirement macroscopique est, dans le cas de cœurs durs, composée de cisaillements locaux irréguliers qui désorganisent le réseau de cellules.

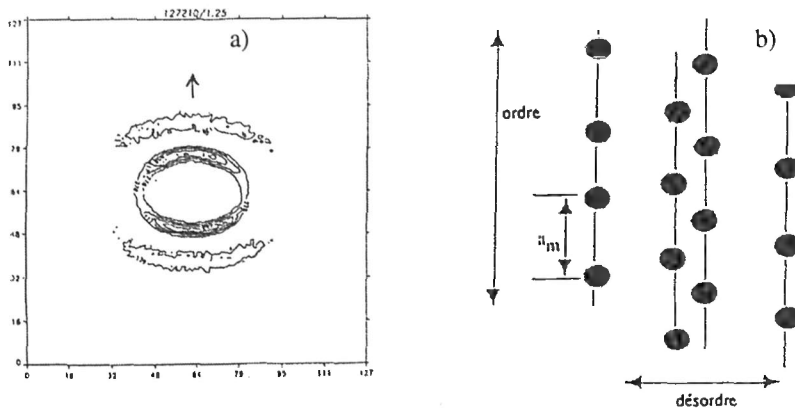


Figure 12 : a) Diffraction par un échantillon présentant des cœurs durs étiré jusqu'à $\lambda = 1.25$. b) Représentation simple du désordre linéaire induit par la déformation. La périodicité n'existe que suivant la direction d'étirement⁴³.

Si à présent ces films sont renforcés par des billes de silice, la DNPA, grâce à un contraste important entre la silice et le latex, permet de suivre l'organisation spatiale des objets renforçants. Cette organisation va évidemment dépendre du rapport de taille entre les billes de silice et les cellules de latex, ainsi que de la concentration en silice :

- Dans le cas de petites billes (250Å dans un latex de diamètre de cellules 1100Å), pour des concentrations faibles (~10%), le spectre diffusé en DNPA présente des pics de diffraction très nets. L'utilisation de l'équation (12) permet un bon ajustement en prenant un facteur de forme sphérique pour décrire les cellules de latex. Les petites particules de silice sont donc aux interstices laissés par les grosses particules de latex. En augmentant la concentration initiale en silice, on observe un élargissement du pic 111 et une disparition des pics d'ordre supérieur. Ceci montre qu'à plus forte concentration, la silice forme certainement un réseau interconnecté en débordant des interstices, induisant par là même un désordre de positionnement des grosses particules de latex.
- Dans le cas où la taille de billes est proche de celle des cellules du latex, il y a disparition totale de l'ordre cristallin et le signal DNPA est caractéristique d'un système dispersé avec arrangement de sphères dures (Fig. 13).

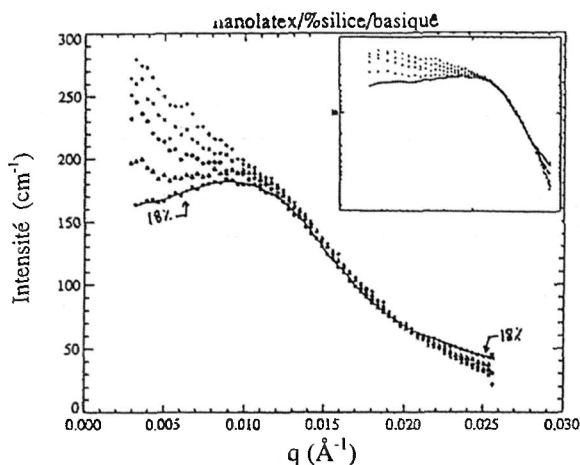


Figure 13 : Diffusion de neutrons par un film réalisé à partir d'une suspension de nanolatex de 340Å et d'une fraction volumique de billes de silice de 250 Å variant de 2,27% à 18% (l'intensité à petit q décroît quand la teneur en silice augmente). Insert : même figure en représentation Log-Log⁴⁴.

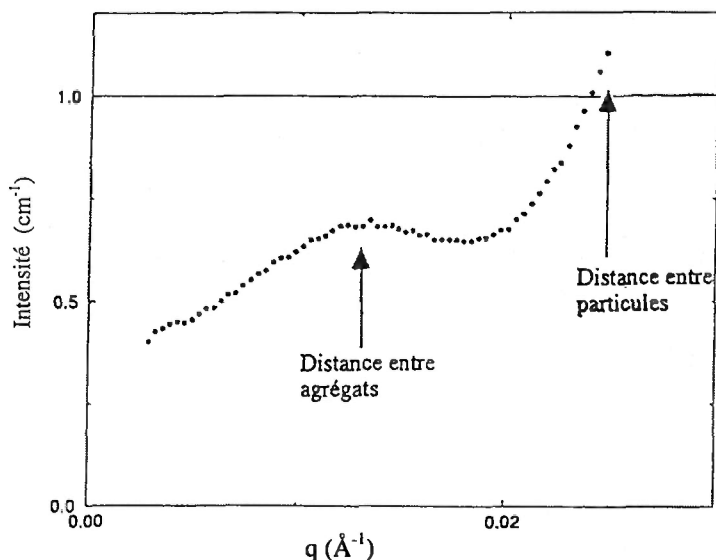


Figure 14 : Facteur de structure de la silice (250 Å, 18%) dans un film de nanolatex obtenu par division du signal (fig 13) par le facteur de forme de la particule⁴⁴.

Pour un tel système, on observe en DNPA l'apparition d'un maximum en fonction de q quand la concentration de silice est suffisamment élevée. Ce comportement résulte de la formation de petits agrégats de silice corrélés entre eux. L'interprétation des données se fait alors en considérant le latex comme le milieu continu (matrice) et la silice comme les objets diffusants. Le facteur de structure associé à la silice peut être déterminé en divisant les intensités par le facteur de forme des billes de silice mesuré par ailleurs en solution très diluée. Le facteur de structure ainsi obtenu (Fig. 14) présente deux maxima dont l'un correspond à la distance entre agrégats de silice et l'autre à celle entre deux billes au sein d'un agrégat.

L'étude de la réponse de ces matériaux (latex + silice) à des sollicitations mécaniques a montré un effet important de la répartition de la silice sur les modes de déformation.

4. CONCLUSION

La Diffusion de Neutrons aux Petits Angles s'est révélée être une technique très fructueuse pour la caractérisation d'inhomogénéités à l'échelle mésoscopique dans divers matériaux, qu'ils soient simples (alliages binaires, etc..) ou complexes (alliages industriels). Les atouts et les limitations de la DNPA ont été présentés à travers quelques exemples. En fait, dans de nombreux cas, cette technique gagne à être couplée avec une méthode directe d'observation qui permet d'obtenir des renseignements très précis sur l'objet individuel alors que la DNPA offre une vision plus statistique de l'ensemble des objets. Cette double approche dans le réseau réel et dans le réseau réciproque constitue un moyen très puissant d'analyse des phénomènes d'évolution microstructurale.

Remerciements

Nous remercions J.P. Cotton, F. Boué et J. Teixeira pour les nombreuses discussions que nous avons eues lors de la rédaction de ce manuscrit.

RÉFÉRENCES

- ¹ D. Schwahn, W. Schmatz, *Acta Metall.*, **26** (1978) 1571
- ² R. Poerschke, W. Wagner, H. Wollenberger, *J. Phys.*, **F16** (1986) 421
- ³ J.W. Cahn, *Acta Metall.*, **9** (1961) 795
- ⁴ K. Binder, Spinodal decomposition, in : "Materials Science and Technology", vol. 5, Phase Transformations in Materials, ed. P. Haasen (VCH Verlagsgesellschafts, Weinheim) (1992) 405
- ⁵ E. Bubeck, V. Gerold, G. Kostorz, *Crystal Res. & Technol.*, **20** (1985) 97
- ⁶ G. Kostorz, *Makromol. Chem., Makromol. Symp.*, **15** (1988) 131
- ⁷ P. Ancrenaz, C. Servant, *J. Phys. I*, **2** (1992) 1113
- ⁸ M.H. Mathon, A. Barbu, F. Dunstetter, F. Maury, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, *J. Nucl. Mater.* **245** (1997) 224
- ⁹ R. Kampmann, R. Wagner in : "Atomic Transport and Defects in Metals by Neutron Scattering", eds C. Janot, W. Petry, D. Richter and T. Springer, *Springer Proc. Phys.*, **10** (1986) 73
- ¹⁰ M. Akamatsu, J. Bourgoïn, C. Janot, P. Moser, J.C. Van Duysen, *Ann. Chim., Fr.* **16** (1991) 333
- ¹¹ R.W. Hendricks, J. Schelten, G. Lippmann, *Phil. Mag.*, **36** (1977) 907
- ¹² J.P. Cotton, cet ouvrage
- ¹³ I.M. Lifshitz, V.V. Slyosov, *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35
- ¹⁴ C. Wagner, *Z. Elektrochem.*, **65** (1961) 581
- ¹⁵ O. Glatter, *J. Appl. Cryst.*, **13** (1980) 7
- ¹⁶ J.S. Pedersen, *J. Appl. Cryst.*, **27** (1994) 595

- ¹⁷ F. Zernike, J.A. Prins, Z. Phys., **41** (1927) 184
- ¹⁸ J.S. Higgins, H.C. Benoît, "Polymers and Neutron Scattering", eds S.W. Lovesey, E.W.J. Mitchell, Oxford University Press Inc., New York (1996)
- ¹⁹ D.J. Kinning, E.L. Thomas, Macromolecules, **17** (1984) 1712
- ²⁰ P. Debye, Phys. Z., **28** (1927) 135
- ²¹ P.G. Fournet, Acta Cryst., **4** (1951) 293
- ²² M.S. Wertheim, Phys. Rev. Lett., **10** (1963) 321
- ²³ E.J. Thiele, J. Chem. Phys., **39** (1963) 474
- ²⁴ J.K. Percus, G.J. Yevick, Phys. Rev., **110** (1958) 1
- ²⁵ G. Porod, in "Small Angle X-ray Scattering", eds O. Glatter et O. Kratky, Academic Press, London, (1982) 17
- ²⁶ L. Auvray, cet ouvrage
- ²⁷ D. Schwahn, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **166** (1990) 443
- ²⁸ Qiang Li, W. Kesternich, D. Schwahn, H. Ullmaier, Acta Metall., **38** (1990) 2383
- ²⁹ M.H. Mathon, "Etude de la précipitation et des mécanismes microscopiques de durcissement sous irradiation dans des alliages ferritiques dilués", Thèse de l'Université de Paris XI, Orsay, n°3619, 1995.
- ³⁰ F. Maury, N. Lorenzelli, M.H. Mathon, C.H. de Novion, P. Lagarde, J. Phys. Condens. Matter, **6** (1994) 569
- ³¹ D. Lairez, cet ouvrage
- ³² M. Hennion, I. Mirebeau, cet ouvrage
- ³³ P. Pareige, "Etude à la sonde atomique de l'évolution microstructurale sous irradiation d'alliages ferritiques FeCu et d'aciers de cuve de réacteurs nucléaires", Thèse, Université de Rouen, 1994
- ³⁴ J. S. Pedersen, A. Horsewell, M. Eldrup, J. Phys. : Condens. Mater, **8** (1996) 8431
- ³⁵ J. S. Pedersen, J. Appl. Cryst., **27** (1994) 595
- ³⁶ O. Blaschko, R. Glas, G. Krexner, P. Weinzierl, Acta Metall. Mater., **42** (1994) 43
- ³⁷ M. Hennion, D. Ronzaud, P. Guyot, Acta Metall., **30** (1982) 599
- ³⁸ M.K. Miller, L.L. Horton, S. Spooner, J. Phys. France, **C2** (1986) 409
- ³⁹ P. Fratzl, J.L. Lebowitz, Acta Metall., **37** (1989) 3245
- ⁴⁰ J.W. Cahn, J.E. Hilliard, J. Chem. Phys., **31** (1959) 688; H.E. Cook, Acta Metall., **18** (1970) 297
- ⁴¹ J.S. Langer, M. Bar-on, H.D. Miller, Phys. Rev., **A11** (1975) 1417
- ⁴² F. Bley, Acta Metall. Mater., **40** (1992) 1505
- ⁴³ Y. Rharbi, F. Boué, M. Joanicot, B. Cabane, Macromolecules, **29** (1996) 4346
- ⁴⁴ Y. Rharbi, "Structure locale et mécanique des nanocomposites Dur/Mou sous déformation", Thèse de l'Université de Paris XI, Orsay, soutenue le 15 juin 1995.

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

M. Rawiso

Institut Charles Sadron, CNRS-ULP, 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 1000 Å.

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 $\langle f(\vec{q}) \rangle^2 >^{1-3,10}$. Cette grandeur est évidemment différente de $\langle f(\vec{q}) \rangle^2$, 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.

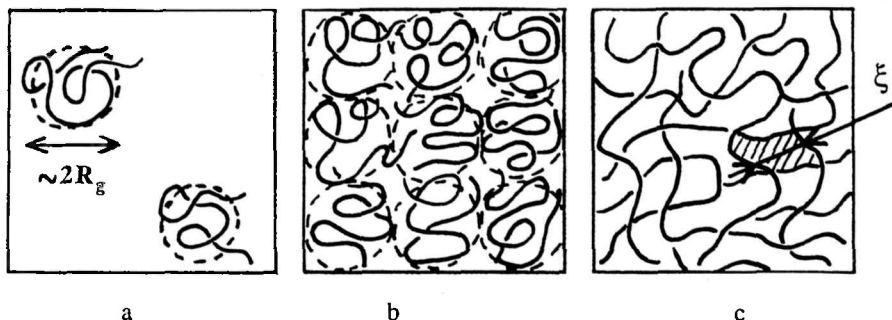


Fig. 1 : Représentations (2d) des solutions de macromolécules linéaires en fonction de c - a/ solution diluée ($c < c^*$), les fluctuations de concentration sont très importantes b/ concentration critique de recouvrement ($c = c^*$) c/ solution semi-diluée ($c > c^*$), les fluctuations de concentration 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 cœur 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 cœur 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'aggrégation 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} :

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

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

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

et, pour $q \neq 0$:

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

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

$\Sigma(\vec{q})$ (cm^{-1}) représente la section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume. $\vec{q}$ 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) . $S(\vec{q})$ (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 :

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

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 ($10 \text{ \AA}$, 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 : $\delta n(\vec{r}) + \delta n_1(\vec{r}) = 0$) 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} :

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

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

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

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

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 $q \rightarrow 0$:

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

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

La fonction de structure s'écrit alors :

$$S(\vec{q}) = c g(\vec{q}) = c N P(\vec{q}) + c^2 V Q(\vec{q}) \quad (10)$$

Lorsque les interactions entre particules sont répulsives, les fonctions $g_2(\vec{q})$ et $Q(\vec{q})$ 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} :

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

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

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

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 $r \rightarrow \infty$) :

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

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 :

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

Cette relation est aussi très souvent utilisée pour présenter les corrélations intermoléculaires des polyélectrolytes^{45,46}. Mais, pour les polyélectrolytes linéaires, le rapport $S(\vec{q})/c g_1(\vec{q})$ 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 $g(\vec{q})$ qui est utile pour l'analyse structurale. La normalisation de la section efficace différentielle de diffusion cohérente par unité de volume $\Sigma(\vec{q})$ (cm^{-1}) correspond à :

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

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 $g_1(\vec{q})$; c'est-à-dire à $N P(\vec{q})$, ou $(M/m) P(\vec{q})$ 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 $G(\vec{q})$ définie par la relation :

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

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).

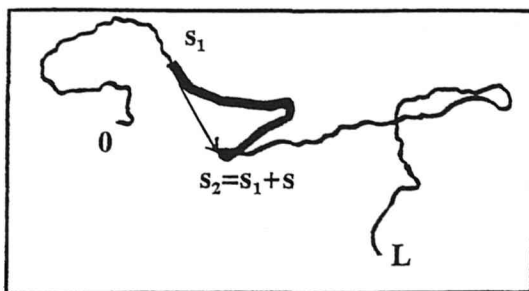


Fig. 2 : Représentation (2d) d'une conformation d'une macromolécule linéaire

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 intramoléculaire $S_1(\bar{q})$ et les facteurs de forme $g_1(\bar{q})$ et $P(\bar{q})$:

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

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

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

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 :

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

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 $g_1(\vec{q})$ devient :

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

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

La fonction $2\tilde{p}(\vec{r})$ 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 ($\{\hat{p}_L(\vec{r}, s_1, s_2)\}$), 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 $< R_g^2 >$ ou

$$R_g^2 : \quad R_g^2 = \frac{1}{2L^2} \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 < (\vec{r}(s_2) - \vec{r}(s_1))^2 > \quad (25)$$

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

$$R_g^2 = \frac{1}{L^2} \int_0^L ds (L-s) < \vec{r}(s)^2 > \quad (26)$$

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

$$< r^{2n} > = \frac{1}{2L^2} \int_0^L ds_1 \int_0^L ds_2 < (\vec{r}(s_2) - \vec{r}(s_1))^{2n} > \quad (27)$$

$$< r^{2n} > = \frac{1}{L^2} \int_0^L ds (L-s) < \vec{r}(s)^{2n} > \quad (28)$$

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 :

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

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

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

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 $\langle R^2 \rangle = 0$, $\sqrt{R^2}$ 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, $S_{mm}(\vec{q})$), contreion-contreion ($S_{cc}(\vec{q})$) et monomère-contreion ($S_{mc}(\vec{q}) = S_{cm}(\vec{q})$). En généralisant l'Eq. (1), on obtient^{16,45,50-52} :

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

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 $S_{nn}(\vec{q})$, de charge $S_{zz}(\vec{q})$ ainsi que le terme croisé $S_{nz}(\vec{q})$ 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 :

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

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

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

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

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

$S_{nn}(\vec{q})$ et $S_{zz}(\vec{q})$ sont positifs ou nuls ; par contre, le terme croisé $S_{nz}(\vec{q})$ 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 :

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

La fonction $S_{zz}(\vec{q})$ 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 $\vec{q}$. En envisageant un champ électrique produit par une densité de charge de composante de Fourier $e\delta n_{ext}(\vec{q})$, le potentiel électrostatique est donné par l'équation de Poisson :

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

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

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

où $\chi_{zz}(\vec{q})$ 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 - $\delta z(\vec{q})$ et $e\delta\phi_{ext}(\vec{q})$ et est reliée à la fonction de corrélation $S_{zz}(\vec{q})$ par le théorème fluctuation-dissipation⁵³ :

$$S_{zz}(\vec{q}) = -k_B T \chi_{zz}(\vec{q}) \quad (47)$$

La réponse d'un fluide ionique à un potentiel électrostatique externe peut également être décrite par une fonction diélectrique $\epsilon(\vec{q})$, définie par (milieu isotrope) : $\epsilon(\vec{q})\vec{q}\vec{E} = \vec{q}\vec{D}$, où $\vec{E}$ et $\vec{D}$ sont les vecteurs champ électrique et déplacement. En reliant les champs $\vec{E}$ et $\vec{D}$ aux densités de la charge totale et de la charge externe par les équations de Maxwell, et en tenant compte des relations précédentes, on obtient^{53,55}

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

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 ioniques³⁶. Ces conditions sont reliées à l'électroneutralité globale des solutions et à la notion d'écrantage. A $q = 0$, l'électroneutralité globale impose :

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

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} :

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

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

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 INTERACTION : 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 :

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

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

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

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 $S_i(q)$.

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} :

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

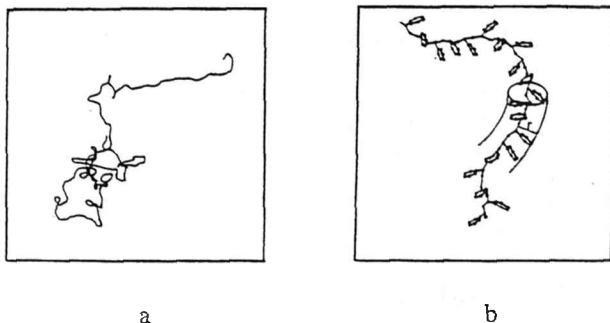
où R^2 représente l'écart quadratique moyen de la distance entre extrémités de la chaîne. Evidemment cette approche néglige la structure locale. Elle n'a de sens que dans le domaine intermédiaire.

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 :

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

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 :

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

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 :

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

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 :

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

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

Ces relations conduisent aux paramètres structuraux suivants :

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

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

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

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 $(18/25 = 0.72)^{2,100}$. 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 :

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

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 $\bar{p}(\vec{r})$: $-1 = -\frac{b}{6} q^2 \frac{S_\infty(\vec{q})}{2} (g_1(\vec{q}) = S_\infty(\vec{q}))$,

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 $g_1(\vec{q})$ 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 $g_1(\vec{q})$ 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 :

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

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

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 :

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

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

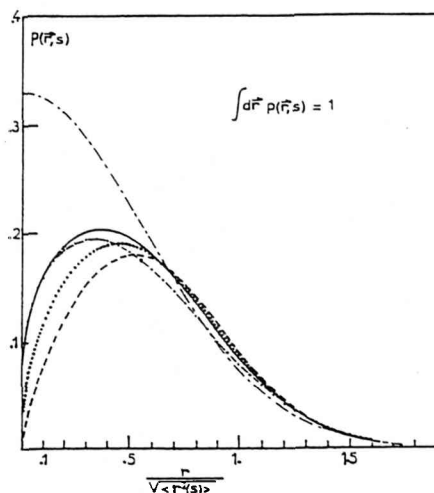
avec une fonction de distribution de paires ($2\bar{p}(\bar{r})$) :

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

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 : $\theta_0 = (-1)/\gamma$ (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 $\varepsilon=4-d$ 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 $\varepsilon=4-d$)
		($k=0$) $\theta=0.275$	($k=1$) $\theta=0.459$	($k=2$) $\theta=0.71$	cf. ¹¹³ cf. ^{70,85,109}
ζ	0.750	0.740	0.727	0.711	0.706 0.711
P_∞	2	1.58	1.50	1.42	0.89 1.09
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 :

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

cette expression est à comparer à un développement au deuxième ordre en $\varepsilon=4-d$ (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 correctif¹¹⁴. 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 $v(T)$.

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.

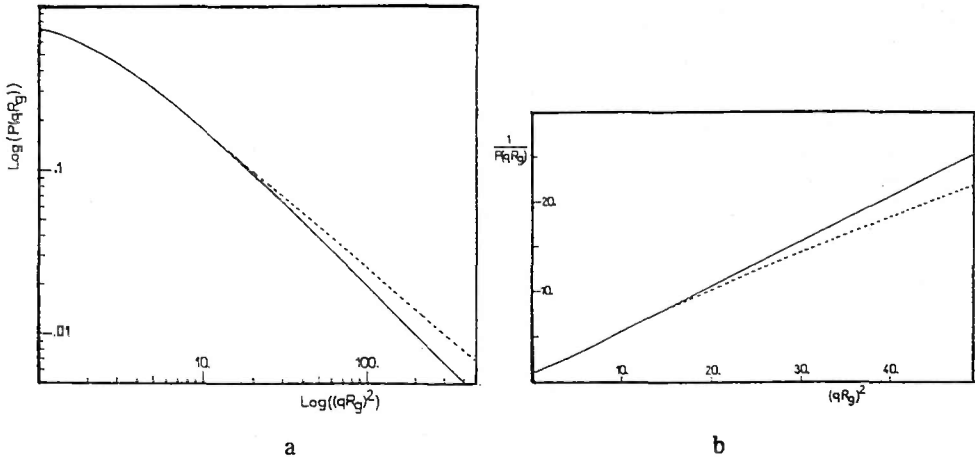


Fig. 5 : Comparaison des facteurs de forme d'une chaîne de Gauss (----) et d'une chaîne de Kuhn (....) de même rayon de giration a/ représentation logarithmique ; b/ représentation de Zimm

* 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 $v=1/2$.

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} : $\xi_{sd}(c) \equiv b(b^3c)^{v/(1-3v)}$. 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 $q^{-1/v}$, pour $\xi_{sd}^{-1} < q < b^{-1}$.

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

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

avec $p(\vec{u}, 0) = \delta(\vec{u} - \vec{u}_0)$, si la tangente à une des extrémités du filament ($s=0$) est fixée dans la direction $\vec{u}_0$, et la contrainte $|\vec{u}| = 1$. 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 $\langle \vec{r}(s)^2 \rangle$, $\langle \vec{r}(s)^4 \rangle$. Le calcul de $\langle \vec{r}(s)^2 \rangle$ peut se faire plus simplement à partir de la fonction de corrélation de la tangente au filament (Annexe II) :

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

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

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

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

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 bivariable $p(\vec{r}, \vec{u}, s)$, le calcul de $p(\vec{r}, s)$ se fait alors en sommant sur toutes les orientations du vecteur $\vec{u}$:

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

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 :

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

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 $g_1(\vec{q})$ 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 ($\lim_{L \rightarrow \infty}$ et $\lim_{q \rightarrow \infty}$) correspond à¹²⁴ :

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

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 :

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

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

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.

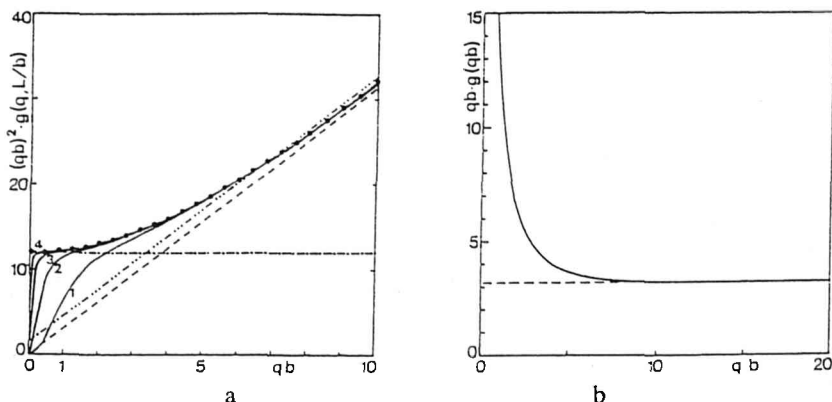


Figure 6 : Facteurs de forme des chaînes de Kratky-Porod a/ représentation de Kratky ($L/b=10$ (1), 100 (2), 1000 (3), 10000 (4), ∞ (.) ; asymptote (....) ; facteur de forme d'un bâtonnet infiniment long (---), facteur de forme d'une chaîne de Gauss (---)). b/ représentation de Holtzer¹³¹ ($L/b=10000$).

*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 :

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

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:

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

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

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.

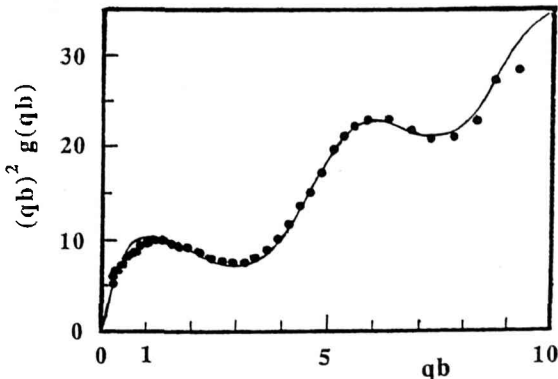


Fig.7

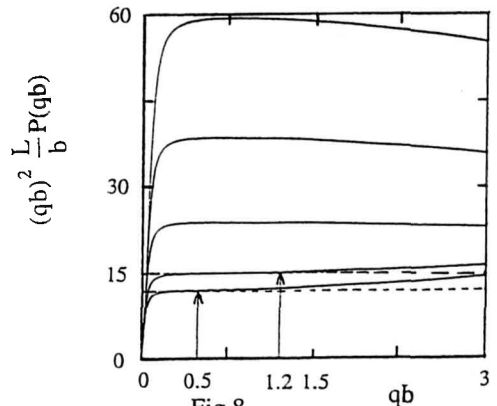


Fig.8

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 ($b=10.8 \text{ \AA}$, $R_0=6.7 \text{ \AA}$ ou $b/l.62$).

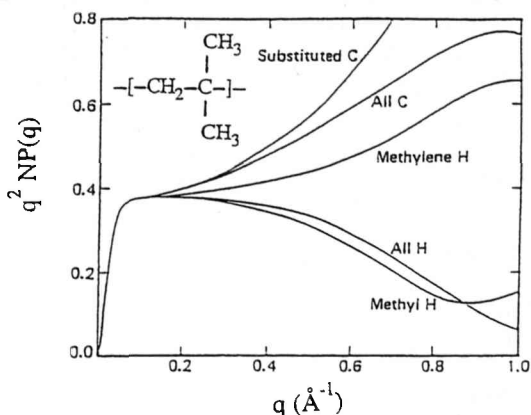
Fig. 8 : Représentation de Kratky des facteurs de forme du modèle de chaîne à longueur de persistance avec persistance de courbure (faible résolution spatiale). La hauteur du plateau augmente avec la courbure à l'équilibre ($\frac{1}{R_0}=0, \frac{1}{b}, \frac{2}{b}, \frac{3}{b}, \frac{4}{b}$).

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

* Modèle des isomères de rotation

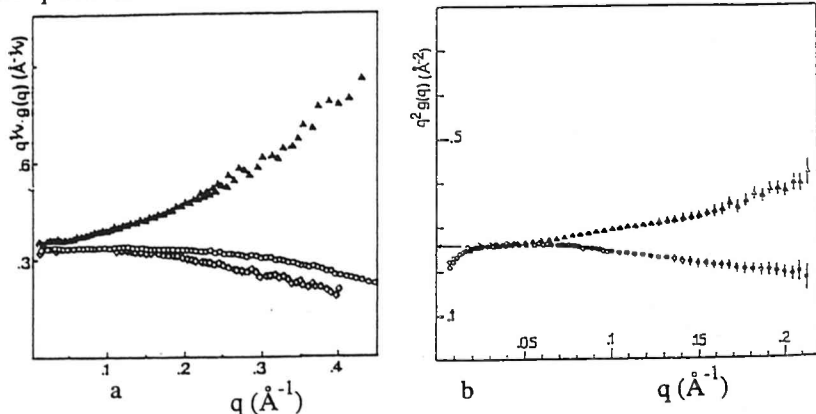
Lorsque la résolution spatiale augmente, les monomères qui constituent les diffuseurs élémentaires ne peuvent plus être considérés comme ponctuels. Leur structure joue alors un rôle sur le facteur de forme des chaînes et le modèle de filament n'est plus valable. La structure d'un monomère de taille moyenne 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...; $ttg^+, g^+ttg^+, \dots$). 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 $q < 0.2 \text{ Å}^{-1}$ 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 $q > 0.1 \text{ Å}^{-1}$. 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 $q > 0.03 \text{ Å}^{-1}$.

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 :

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

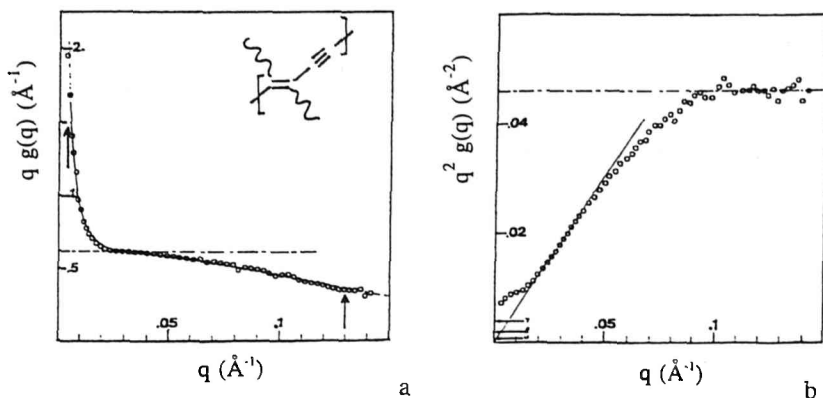


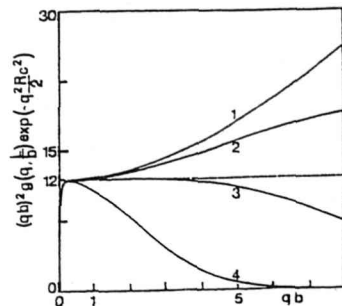
Fig. 11 : Représentations de Holtzer (a) et de Kratky (b) du facteur de forme d'une chaîne de polydiacétylène : le P-3BCMU.³⁹ a/ les données expérimentales sont comparées à l'expression $g_s(q) \exp[-q^2 R_c^2 / 2]$, où $g_s(q)$ est le facteur de forme de la chaîne de Porod-Kratky. Le domaine où l'on 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 $M_L = m_A / \pi \approx 94 \text{ g.mol}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$ (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.

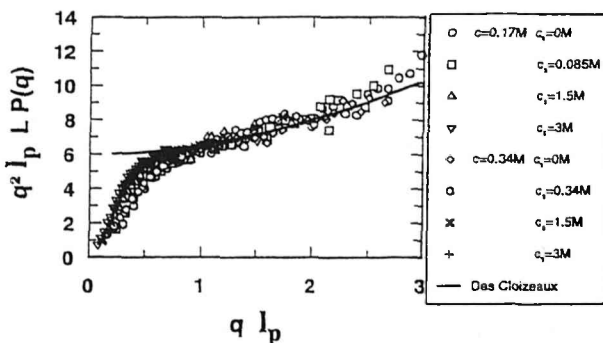
Le modèle du filament avec épaisseur constitue une bonne approximation pour les facteurs de forme expérimentaux^{9,49,89}. Il permet aussi de décrire les facteurs de forme calculés sur la base du modèle des isomères de rotation. Le point important est que le terme de section peut masquer le facteur de forme du filament, c'est-à-dire masquer une décroissance en q^{-1} dans le domaine asymptotique⁸⁹, voire une décroissance en q^{-2} ou $q^{-1/4}$ dans le domaine intermédiaire⁴⁹. C'est ce que montrent les Fig. 11 et 12. Inversement, l'observation d'une décroissance en q^{-2} , $q^{-1/4}$ 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 fond 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 $qR_g < qb$ (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 pointillés 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^{143,144,40}.

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 :

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

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

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 :

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

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

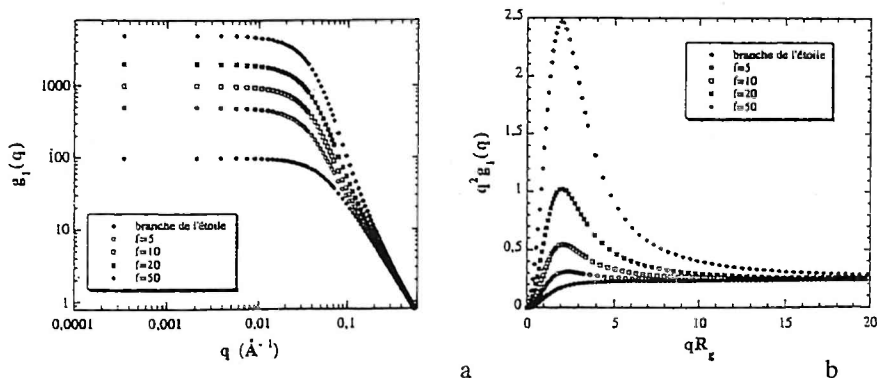


Figure 14 : Facteurs de forme d'étoiles de PS gaussiennes de longueur de branche identique $N_b=100$ ($l_b=b/2=10$ Å ; $M_L=41.2$ g.mol⁻¹.Å⁻¹ ; $m=104.15$ g.mol⁻¹). a/ représentation logarithmique ; b/ représentation de Kratky (qR_g en abscisse).

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.

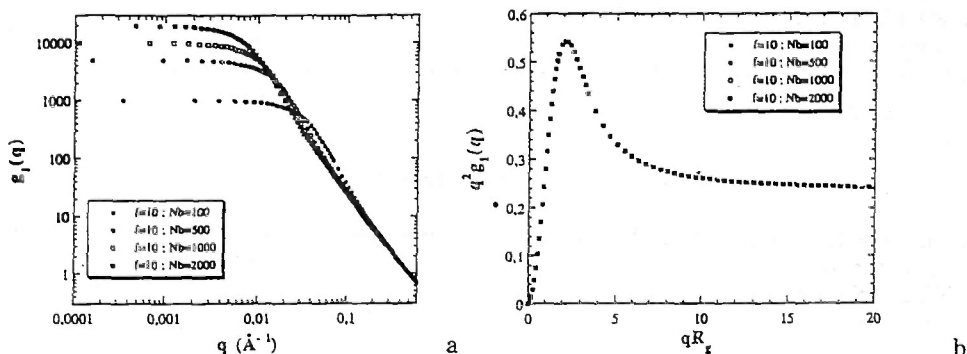


Figure 15 : Facteurs de forme d'étoiles de PS gaussiennes, de fonctionnalité identique $f=10$ ($l_p=b/2=10 \text{ \AA}$; $M_i=41.2 \text{ g.mol}^{-1}$; $m=104.15 \text{ g.mol}^{-1}$). a/ représentation logarithmique ; b/ représentation de Kratky (universelle avec qR_g en abscisse)

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.

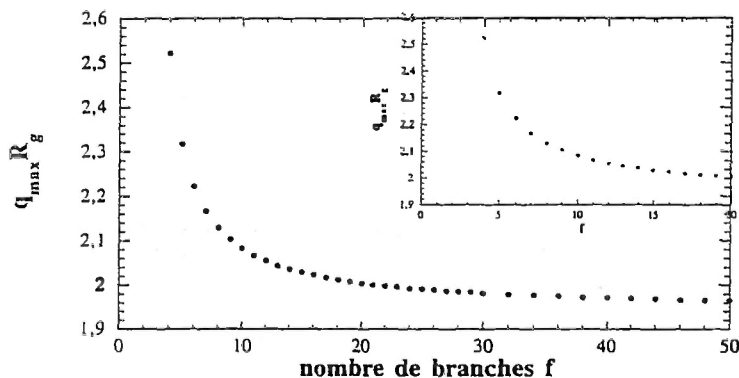


Fig. 16 : Position du maximum qui apparaît en représentation de Kratky pour le facteur de forme d'une étoile régulière gaussienne, en fonction du nombre de branches

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'étiement 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 :

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

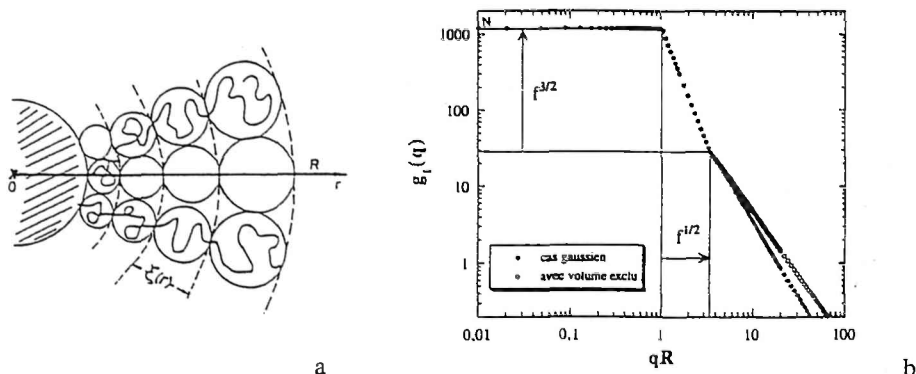


Figure 17 : Modèle conformationnel de Daoud-Cotton pour une macromolécule branchée en étoile. a/ représentation 2d de la conformation moyenne. b/ représentation logarithmique simplifiée des facteurs de forme : dans le domaine intermédiaire, on observe en fait deux lois de puissance successives, avec des exposants $-2/\nu \approx -3$ 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 $g_1(q) \equiv N$. 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 : $g_1(q) \equiv (qb)^{-1/\nu}$. 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 $g(\xi(R)^{-1}) \equiv N f^{3/2}$. Avec $g_1(R^{-1}) \equiv N$, on obtient $g_1(q) \equiv q^{-3}$, 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 $g_1(q) \equiv q^{-2\nu}$. 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 :

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

avec

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

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 $q \equiv \xi(R)^{-1}$, ou $qR \equiv f^{1/2}$, indépendant de la statistique ou de la forme des branches. L'expression la plus correcte du facteur de forme¹⁵⁷ prévoit le crossover à $qR \equiv f^{2/5}$. On peut donc estimer la fonctionnalité moyenne par le rapport des ordonnées à $qR \ll 1$ et $qR \equiv f^{1/2}$ et, lorsque l'on dispose d'une valeur de R , par le rapport des abscisses à $qR = 1$ et $qR \equiv f^{1/2}$. 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 $R_g \approx R$, 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).

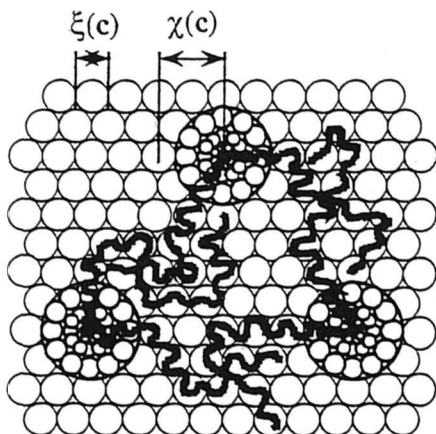


Fig. 18 : Représentation 2d de la structure d'une solution semi-diluée d'étoiles, d'après le modèle de Daoud-Cotton²³

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 $\xi(R, f) = R f^{1/2}$. En effet, pour des

concentrations plus grandes que la concentration de recouvrement $c^* = N/R^3 = f N_b/R^3$, 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 :

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

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

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

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

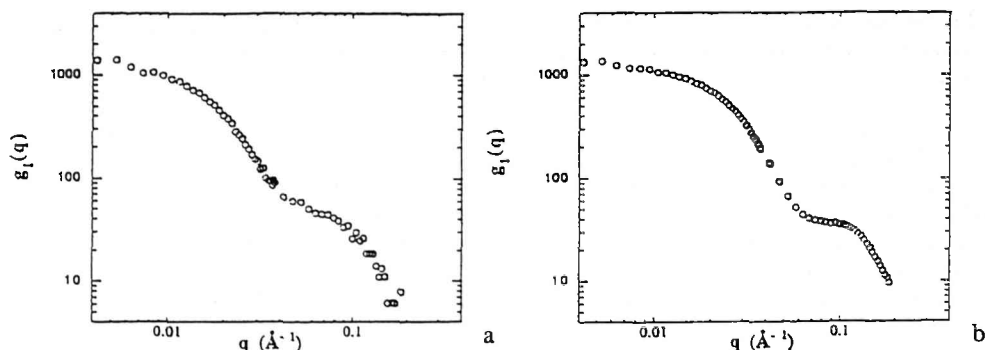


Fig.e 19 : Facteur de forme d'une étoile de PSSO_3Na (fonctionnalité moyenne $f=13$; longueur de contour moyenne des branches $L_p=260 \text{ \AA}$; taux de sulfonation 62%), en solution dans l'eau en absence de sel.⁴⁰ a/ régime dilué ($c=0.04 \text{ mol.l}^{-1}$); b/ régime semi-dilué ($c=1.026 \text{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

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 :

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

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, ségrégés 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 ségrégés, 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 polyon 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^*

D'après l'Eq. (129), pour $q \rightarrow 0$:

$$N^* = N \quad (130)$$

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 :

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

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 :

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

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 :

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

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 :

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

* Degré de polymérisation apparent N^*

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

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

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 $S_{mm}(\vec{q})$, $S_{cc}(\vec{q})$ et $S_{mc}(\vec{q})$, 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 ($q l_p > 1$, 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 ($S_{cc}(\vec{q})$). 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 :

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

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 :

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

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

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

Il faut souligner que cette relation n'est pas générale. Sa validité a été démontrée pour les polyélectrolytes linéaires complètement chargés (PSSO_3Na 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 :

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

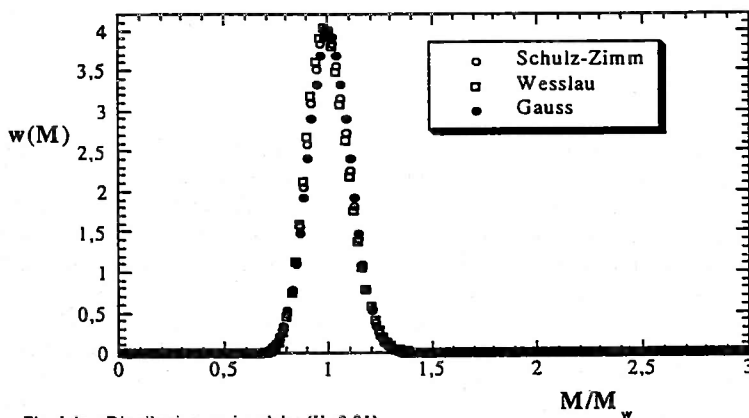


Fig. I-1a : Distributions unimodales (U=0.01)

- *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 :

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

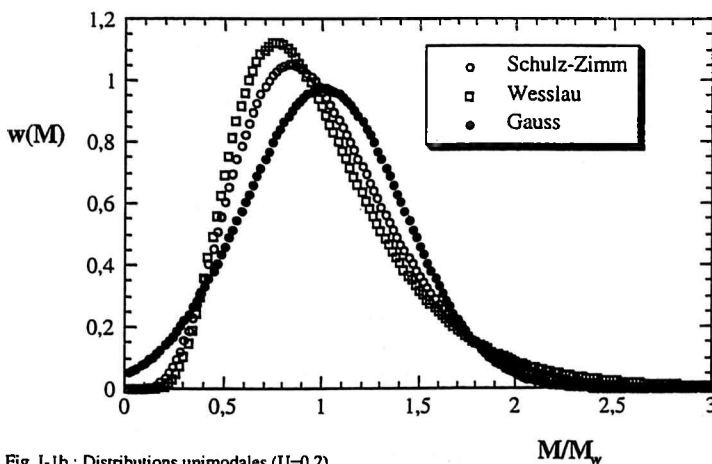


Fig. I-1b : Distributions unimodales (U=0.2)

- *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 $x(m_1)x(m_2)...x(m_f)$. 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 : $\vec{u} = \frac{d\vec{r}}{ds}$; $\frac{d\vec{u}}{ds} = \frac{\vec{v}}{R(s)} \Rightarrow \frac{1}{R(s)} = \vec{v} \frac{d\vec{u}}{ds} = \frac{d\alpha}{ds}$.

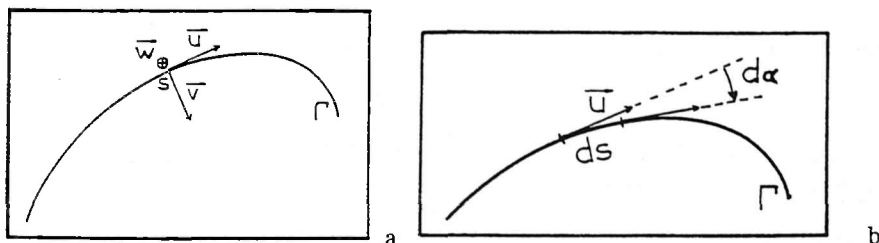


Figure II-1 : Géométrie du filament. a/ repère de Serret-Frenet ; b/ définition de la courbure

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 :

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

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 : $\langle \alpha_k^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_R} \frac{1}{k^2}$

ou, d'après (II-5)

$$\langle \alpha(s)^2 \rangle = \frac{k_B T}{K_R} \sum_k \frac{1}{k^2} \quad (\text{II-7})$$

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 $1/s$:

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

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 :

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

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

$$V = \frac{1}{2} k_B T l_p \frac{L}{R^2} \quad (\text{II-11})$$

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 :

$$R^2 = Nb^2 = Lb \quad (\text{II-12})$$

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 :

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

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

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

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

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

On retrouve la relation (II-12) relative à la chaîne idéale avec :

$$b = 2l_p \quad (\text{II-16})$$

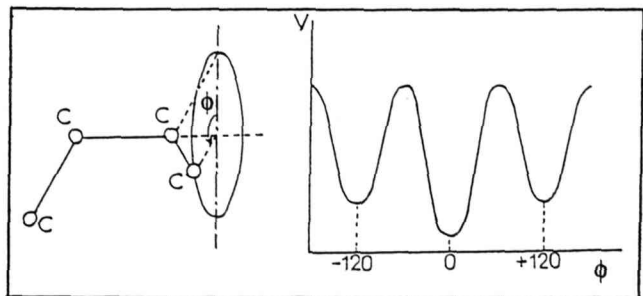
La longueur statistique est donc le double de la longueur de persistance et les deux quantités représentent la même propriété intrinsèque de la chaîne : sa rigidité locale. Dans la limite $x \rightarrow \infty$, on retrouve le modèle de bâtonnet. (II-14) conduit à :

$$R^2 = L^2 \quad (\text{II-17})$$

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. Veyssié 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 Prospectives*, 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 Vallêra, *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