

c'est-à-dire dans la région où se trouve la bande d'absorption précédemment signalée par Schneider ⁽³⁾ et que nous avons observée, en étudiant des couches évaporées sur des grilles recouvertes de zapon.

Contrairement aux observations faites sur les métaux, pour lesquels le vieillissement s'accompagne d'une diminution du pouvoir réflecteur dans l'ultraviolet lointain, on constate ici une augmentation de ce dernier. Les courbes C et C' représentent l'évolution en fonction du temps de la même couche c. Ceci est en accord avec les observations faites dans le visible et le proche ultraviolet par différents auteurs qui constatent une augmentation du pouvoir réflecteur et de l'indice avec le temps ⁽¹⁾. Après 6 mois (C₁), le pouvoir réflecteur avait un peu baissé par rapport à sa valeur au cours du deuxième mois. Après nettoyage à l'éther de pétrole on observe une faible augmentation (C₂). Le léger décalage des extrema et l'amortissement des variations mettent en évidence la formation d'un dépôt superficiel semi-transparent.

Des mesures d'absorption sont en cours, afin de compléter les données de Schneider.

(*) Séance du 4 décembre 1957.

⁽¹⁾ J. Phys. Rad., 11, 1950, p. 461.

⁽²⁾ HOLLAND, *Vacuum Deposition of thin films*, London, 1956.

⁽³⁾ E. G. SCHNEIDER et H. M. O'BRYAN, *Phys. Rev.*, 61, 1947, p. 293.

⁽⁴⁾ F. A. MC NALLY, *J. Opt., Soc. Amer.*, 43, 1953, p. 540.

⁽⁵⁾ M^{me} S. ROBIN, *Rev. Opt.* 33, 1954.

⁽⁶⁾ G. KOPPELMANN et K. KREBS, *Z. Phys.*, Bd. 145, 1956, p. 486.

⁽⁷⁾ O. S. HEAVENS et S. D. SMITH, *J. Opt. Soc. Amer.*, 47, 1957, p. 469.

⁽⁸⁾ J. F. HALL et W. F. C. FERGUSON, *J. Opt. Soc. Amer.*, 45, 1956, p. 74.

OPTIQUE MOLÉCULAIRE. — *La diffusion de la lumière par des macromolécules en chaînes en solution dans un bon solvant*. Note de M. **HENRI BENOIT**, transmise par M. Gabriel Foëx.

On montre l'effet des interactions à longue distance sur la répartition angulaire de la lumière diffusée par les solutions macromoléculaires. Grâce à cette étude on peut caractériser ces interactions et, ceci étant fait, généraliser à ces chaînes tous les résultats obtenus pour les chaînes de Gauss.

On sait que l'étude de la répartition angulaire de l'intensité lumineuse diffusée par une solution de macromolécules permet de déterminer les dimensions et la forme des molécules en solution et dans certains cas leur polydispersité.

Debye ⁽¹⁾, par exemple a pu calculer complètement l'intensité diffusée en fonction de l'angle θ entre le faisceau incident et le faisceau diffusé pour des solutions de chaînes de Gauss toutes identiques. Le résultat qu'il obtient

s'exprime par la formule

$$\frac{I(\theta)}{I(0)} = P(\theta) = \frac{2}{u^2} (u - 1 + e^{-u}),$$

où $I(\theta)$ est l'intensité diffusée à l'angle θ et $I(0)$ la valeur obtenue en extrapolant cette dernière à angle nul et où

$$u = h^2 \bar{R}^2,$$

en posant $h = (4\pi/\lambda) \sin \theta/2$ (λ , longueur d'onde de la lumière utilisée) et en appelant $\bar{R}^2$ le rayon de giration moyen des molécules dissoutes.

La courbe obtenue en portant, comme on le fait habituellement, $P^{-1}(\theta)$ en fonction de $\sin^2 \theta/2$ ou de u est très caractéristique; sa concavité est dirigée vers le haut et elle se confond rapidement avec son asymptote d'équation

$$y = \frac{u}{2} + \frac{1}{2}.$$

On a pu généraliser ce résultat aux milieux polydispersés ⁽²⁾: la courbe obtenue dans ce cas a toujours une asymptote et la détermination de sa position fournit des indications très utiles, en particulier la valeur moyenne en nombre du poids moléculaire des molécules en solution ou le nombre de ramifications ⁽²⁾, ⁽³⁾.

Toutes ces propriétés ont été démontrées dans le cas idéal de la chaîne de Gauss.

On sait, depuis les travaux de Flory ⁽⁴⁾ Zimm, Stockmayer et Fixmann ⁽⁵⁾, que cette hypothèse est loin d'être toujours réalisée et n'est vraie que dans un petit nombre de solvants que Flory a appelés solvants Θ . Dans le cas général $\bar{L}^2$ varie en fonction du degré de polymérisation de N suivant une loi à laquelle de nombreux travaux expérimentaux permettent de donner la forme

$$\bar{L}^2 = b^2 N^\mu,$$

où b et μ sont deux paramètres dépendant du couple soluté solvant. μ est toujours compris entre un (cas de la chaîne de Gauss c'est-à-dire du solvant Θ) et une valeur de l'ordre de $4/3$.

Nous avons essayé de généraliser, au cas où μ est différent de 1, les résultats obtenus sur la chaîne de Gauss, et ceci en utilisant une méthode légèrement différente de celle que propose Peterlin ⁽⁶⁾. Un calcul rigoureux étant impossible, nous admettons que, bien que le carré moyen de la distance entre deux chaînons ne soit plus proportionnel au nombre des chaînons, la loi de probabilité qui régit la répartition entre deux chaînons est une loi de Gauss. Cette hypothèse jointe au fait que le nombre N des chaînons est grand conduit à écrire

$$P(\theta) = \frac{2}{N^2} \int_0^N (N-p) e^{-\frac{h^2 l_p^2}{6}} dp,$$

où $\bar{l}_p^2$ est le carré moyen de la distance entre les extrémités d'une chaîne de degré de polymérisation p , c'est-à-dire la quantité $b^2 p^\lambda$.

En posant $\nu = h^2 b^2 N^\lambda / 6$ et $\lambda = 1/\mu$, il vient

$$P(\theta) = \frac{2\lambda}{\nu^\lambda} \int_0^\nu \left[1 - \left(\frac{y}{\nu} \right)^\lambda \right] e^{-y} y^{\lambda-1} dy.$$

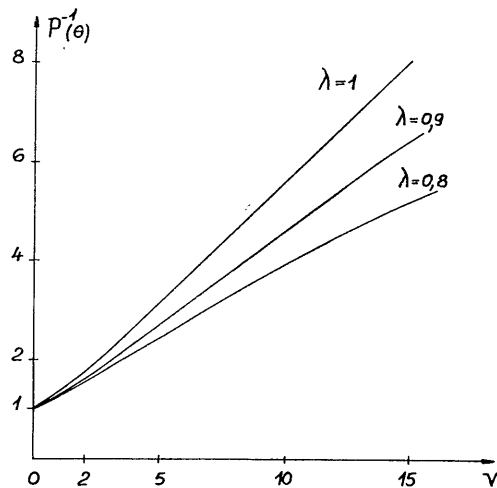
Cette intégrale n'est pas calculable; elle se présente sous la forme d'une différence de deux fonctions γ incomplètes, ce qui permet d'en donner des expressions approchées. Pour les petites valeurs de ν , on a

$$P(\theta) = 1 - \frac{2\lambda^2}{(\lambda+1)(2\lambda+1)} \nu + (-1)^p \frac{\nu^p}{p!} \frac{2\lambda^2}{(\lambda+p)(2\lambda+p)}$$

et pour les grandes valeurs de ν (⁶),

$$P(\theta) = \frac{2\lambda}{\nu^\lambda} \Gamma(\lambda) - \frac{2\lambda}{\nu^{2\lambda}} \Gamma(2\lambda) + \frac{2\lambda^2}{\nu^2} e^{-\nu} \left[1 + \frac{3(\lambda-1)}{\nu} + \dots \right],$$

où Γ représente la fonction γ .



On retrouve bien pour $\lambda=1$ la formule classique de Debye. Nous avons tracé à titre d'exemple les courbes $P^{-1}(\theta)$ fonction de ν pour les valeurs $\lambda=0,9$ et $0,8$; elles diffèrent assez nettement de la courbe correspondant à $\lambda=1$; en particulier elles présentent un point d'inflexion et leur concavité est dirigée vers le bas.

La courbe $P^{-1}(\theta)$ fonction de ν ou de $\sin^2 \theta/2$ n'admet plus d'asymptote, mais admet pour courbe asymptotique la courbe d'équation

$$y = \frac{\nu^\lambda}{2\lambda\Gamma(\lambda)} + \frac{1}{2\lambda} \frac{\Gamma(2\lambda)}{[\Gamma(\lambda)]^2}.$$

Dans le cas extrême où $\lambda = 1/2$ notre modèle n'a plus grand sens; en effet le fait pour $\bar{L}^2$ de croître comme N^2 indique qu'il s'agit d'un bâtonnet, ce qui rend parfaitement inadéquate l'hypothèse selon laquelle c'est la loi de Gauss qui régit la probabilité des distances entre deux points. Pourtant la loi asymptotique obtenue par notre calcul a la même forme que la loi exacte obtenue directement⁽⁷⁾. De plus, les coefficients numériques ne sont pas très différents, ce qui semble bien indiquer que l'erreur introduite par notre hypothèse doit être négligeable pour les valeurs usuelles de λ .

D'un point de vue expérimental on voit que la connaissance de $P(\theta)$ permet la détermination de λ . En effet, si l'on utilise la représentation $\log P(\theta)$ fonction de $\log \sin^2 \theta/2$ les points s'aligneront pour les fortes valeurs de θ sur une droite de pente λ . Comme on peut le vérifier, ce fait est indépendant de la polydispersité de l'échantillon.

Cette méthode semble plus rapide et plus commode que l'étude de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse, bien qu'elle soit limitée aux polymères de grandes dimensions.

Enfin, ayant déterminé λ , on peut utiliser la représentation $P^{-1}(\theta)$ fonction de $(\sin^2 \theta/2)^\lambda$. Avec cette représentation on a une asymptote rectiligne dont la détermination fournit exactement les mêmes résultats que dans le cas des chaînes de Gauss.

(1) P. DEBYE, *J. Phys. Coll. Chem.*, **51**, 1947, p. 18.

(2) H. BENOIT, *J. Pol. Sc.*, **11**, 1953, p. 503.

(3) H. BENOIT, *Comptes rendus*, **240**, 1955, p. 533.

(4) P. J. FLORY, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, New-York, 1953).

(5) B. H. ZIMM, W. H. STOCKMAYER et M. FIXMANN, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1953, p. 1716.

(6) A. PETERLIN, *Makromol. Chem.*, **9**, 1953, p. 244.

(7) A. HOLTZER, *J. Pol. Sc.*, **17**, 1955, p. 432.

SPECTROSCOPIE. — *Spectres infrarouges des mélanges d'acide bromhydrique et de divers gaz comprimés : perturbation des bandes de Br H et fréquence de combinaison entre BrH et H₂*. Note de MM. **ROGER COULON** et **VU HAI**, transmise par M. Eugène Darmois.

L'action de divers gaz comprimés sur la bande fondamentale de BrH, comme sur celle de Cl H ou de FH, s'avère spécifique; N₂ induit un maximum central intense à l'emplacement de la branche Q, inactive dans BrH pur. Dans les mélanges H₂ — BrH à forte teneur en BrH, on observe la combinaison intermoléculaire $\nu_{H_2} + \nu_{BrH}$ à 6 720 cm⁻¹.

Les perturbations des bandes fondamentales de ClH⁽¹⁾,⁽²⁾ et FH⁽³⁾, assez semblables entre elles diffèrent selon le gaz compresseur, tandis que la bande fondamentale de CO⁽²⁾ reste peu affectée. Il semble donc que le