



HAL
open science

Mesure du spectre de diffusion de la lumière par un mélange binaire au voisinage du point de démixion critique

Nicole Ostrowsky

► **To cite this version:**

Nicole Ostrowsky. Mesure du spectre de diffusion de la lumière par un mélange binaire au voisinage du point de démixion critique. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 1970. Français. NNT: . tel-00011807

HAL Id: tel-00011807

<https://theses.hal.science/tel-00011807>

Submitted on 8 Mar 2006

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.

LABORATORIUM PHYSICUM
D. BRUNO NORVA
SUPERBORG





N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
A.O. 4922

THESE DE DOCTORAT D'ETAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE PARIS

par

Nicole POLONSKY-OSTROWSKY

pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences

Sujet de la thèse :

"MESURE DU SPECTRE DE DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR UN MELANGE BINAIRE
AU VOISINAGE DU POINT DE DEMIXION CRITIQUE"

Soutenue le 1970 devant la Commission d'Examen :

MM. A. KASTLER,	Président
J. BROSSEL	} Examineurs
P.G. DE GENNES	
B. PICINBONO	
Mme M.A. BOUCHIAT	

A Karine et Serge,

*grâce à qui cette thèse a été
écrite ... un an plus tard.*

J'ai reçu toute mon éducation scientifique et ma formation de chercheur au laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur A. KASTLER de m'avoir accueillie dans son laboratoire de Spectroscopie hertzienne où il m'a toujours témoigné une très grande bienveillance.

Je ne remercierai jamais assez C. COHEN-TANNOUDJI d'avoir su me communiquer, durant les années précédant ce travail, son enthousiasme pour la recherche; c'est à son enseignement d'une rare qualité et à ses encouragements amicaux que je dois ma formation de chercheur .

Monsieur J. BROUSSEL m'a, en toute occasion, offert une aide précieuse et un soutien constant. Après m'avoir donné la possibilité d'effectuer un stage de deux ans aux Etats-Unis, il a à nouveau ouvert pour moi les portes de son laboratoire. Je suis particulièrement heureuse de pouvoir lui exprimer ici toute ma gratitude et mon dévouement.

Tout le travail expérimental de cette thèse a été réalisé durant un stage de deux ans (1967 - 1969) dans le laboratoire Gordon Mc Kay de l'Université de Harvard.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur le Professeur N. BLOEMBERGEN qui, après m'avoir accueillie avec la plus grande cordialité dans son groupe de recherche, a toujours montré un intérêt constant pour ce travail et a tout fait pour faciliter le déroulement de nos expériences. Je lui en suis profondément reconnaissante.

Le Dr. S.H. CHEN a eu la difficile tâche de m'initier, tant sur le plan expérimental que théorique, au problème de la diffusion de la lumière. Son originalité et son enthousiasme pour la physique en général et pour notre travail en particulier ont été une source constante d'encouragement et de plaisir. Qu'il trouve ici l'expression de mon attachement et de mes plus vifs remerciements.

.../...

Je ne saurais oublier la précieuse collaboration de C.C. YANG, les discussions fructueuses avec le Professeur P. PERSHAN, le Dr. D. O'SHEA, R. CALLENDER et A. OSEROFF. Je voudrais qu'ils trouvent ici, ainsi que tous les camarades qui m'ont si gentiment aidée, l'expression de ma gratitude.

Je suis très reconnaissante à Madame M.A. BOUCHIAT pour les conseils amicaux et judicieux qu'elle m'a offerts durant la rédaction de ce travail. Je la remercie d'avoir bien voulu se charger du rapport de ma thèse.

Mademoiselle BRODSCHI a bien voulu se charger de la frappe de ce mémoire. Je la remercie de sa gentillesse et de son efficacité.

J'ai bénéficié, durant ce travail, d'une aide financière du C.N.R.S., de l'O.T.A.N. et de la Division of Engineering and Applied Physics de l'Université de Harvard. Je remercie les directions de ces organismes.

J'adresse enfin à Monsieur le Professeur Y. ROCARD, Directeur du Laboratoire, tous mes remerciements pour son hospitalité.

T A B L E D E S M A T I E R E S

INTRODUCTION	p. 1
I. MESURE DU SPECTRE - STATISTIQUE DES PHOTONS	p. 5
I.1. Introduction	p. 5
I.2. Caractéristiques de la lumière étudiée	p. 5
I.2.a. Corrélations du champ électrique. Densité spectrale	p. 6
I.2.b. Statistique gaussienne	p. 8
I.3. Expérience de comptage à un temps	p. 9
I.3.a. Temps de comptage θ très inférieurs au temps de cohérence τ_c	p. 9
I.3.b. Temps de comptage θ de l'ordre du temps de cohérence τ_c	p. 11
I.4. Expériences de comptage à deux temps	p. 14
I.4.a. Première méthode	p. 14
I.4.b. Deuxième méthode	p. 16
I.5. Comptage de photons. Autocorrélation de l'intensité photoélectrique. Battements lumineux. Influence du nombre d'aires de cohérence observées	p. 20
II. DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR UN MELANGE BINAIRE AU VOISINAGE DE τ_c	p. 29
II.1. Présentation des phénomènes critiques	p. 29
II.2. Introduction à la diffusion de la lumière	p. 33
II.3. Equations de l'hydrodynamique	p. 35
II.3.a. Rappel des équations	p. 35
II.3.b. Résolution des équations	p. 39
II.4. Spectre de la lumière diffusée	p. 43
II.4.a. Position et largeur	p. 43
II.4.b. Intensité	p. 44
II.5. Le point critique. Conséquences	p. 45
II.5.a. Intensité du mode de diffusion de masse. Théorie d'ORNSTEIN-ZERNIKE	p. 45
II.5.b. Largeur du mode de diffusion de masse. Correction de FIXMAN	p. 50
II.5.c. Absorption du son. Divergence des viscosités	p. 53

.../...

III.	PARTIE EXPERIMENTALE	p. 59
III.1.	Introduction	p. 59
III.2.	Etude de la diffusion quasi-élastique	p. 60
III.2.a.	Montage expérimental	p. 60
III.2.b.	Mesure des largeurs	p. 63
III.2.c.	Mesures de l'intensité	p.
III.3.	Etude de la diffusion inélastique	p. 69
III.3.a.	Introduction	p. 69
III.3.b.	Montage expérimental	p. 70
III.3.c.	Résultats	p. 73
III.4.	Etude de la viscosité cinétique	p. 78
III.4.a.	Principe de la mesure	p. 78
III.4.b.	Résultats	p. 80
	CONCLUSION	p. 81
	APPENDICE	p. 85
	TABLEAU I	p. 95
	BIBLIOGRAPHIE	p. 97

INTRODUCTION

On regroupe généralement sous le nom de "phénomènes critiques" tous les effets qui apparaissent dans un système lors d'une transition du deuxième ordre. La similarité et le mécanisme même de phénomènes aussi différents qu'un antiferromagnétique près du point de Néel, d'un liquide près de son point critique, ou d'un mélange de liquides près de leur point de démixion critique n'ont pas encore été totalement élucidés sur le plan théorique.

Ce problème a reçu récemment un renouveau d'intérêt grâce aux nouvelles méthodes expérimentales apportées par l'avènement du laser. Il est possible en effet de déterminer la plupart des grandeurs thermodynamiques d'un système en mesurant l'intensité et le spectre de la lumière qu'il diffuse. Pour ce faire, il faut utiliser une lumière incidente très intense et de vecteur d'onde parfaitement défini en grandeur et en direction : le laser est donc un outil de choix pour l'étude de la diffusion de la lumière.

Dans une expérience typique, l'intensité diffusée est reçue sur un photomultiplicateur qui, pour chaque photon qu'il reçoit, a une certaine probabilité d'émettre un photoélectron; celui-ci est à son tour amplifié et transformé en une impulsion de courant. On peut alors soit mesurer le courant photoélectrique formé par ces impulsions, soit les compter individuellement.

Après les expériences de HANBURY BROWN et TWISS (1956, 1957) sur les corrélations des temps d'arrivée des photons émis par une source thermique, de nombreuses méthodes de comptage ont été mises au point. Elles ont été utilisées pour l'étude de la statistique de sources thermiques quasi-monochromatiques (REBKA et POUND, 1957; MORGAN et MANDEL, 1966; SCARL, 1966; PHILLIPS et al, 1967) ou pour l'étude de la lumière laser (par exemple ARECCHI, 1965 et ARECCHI et al, 1966).

De même que certains groupes (PUSEY et GOLDBERG, 1968; FOORD et al, 1969), nous avons cherché à appliquer ces méthodes à l'étude de la diffusion de la lumière.

.../...

Au cours de ces dernières années, plusieurs études détaillées du point critique ont été réalisées aussi bien sur des fluides purs (SAXMAN et BENEDEK, 1968; SWINNEY et CUMMINS, 1968; HENRY et al, 1969) que sur des mélanges binaires (ALPERT et al, 1965; CHU, 1967 a et b; BERGE et VOLOCHINE, 1968). Tous ces auteurs ont étudié principalement la partie centrale du spectre de diffusion, c'est-à-dire la diffusion quasi-élastique. Les mesures ont porté sur le courant photoélectrique dont ils ont étudié l'amplitude et le spectre de la fonction d'autocorrélation, méthode de battement lumineux utilisée pour la première fois par FORD et BENEDEK, 1965.

Ces expériences fournissent des renseignements sur les divergences au voisinage du point critique

- de la compressibilité isotherme et du coefficient de diffusion thermique dans le cas des fluides purs;
- de la dérivée du potentiel chimique par rapport à la concentration de l'un des composants et du coefficient de diffusion massique dans le cas des mélanges binaires.

On caractérise ces divergences par des exposants critiques qui, dans le voisinage immédiat du point critique, devraient être indépendants du fluide ou du mélange étudié. A quelques exceptions près, les résultats expérimentaux connus à ce jour semblent vérifier approximativement ce fait. De nombreuses expériences sont encore nécessaires pour obtenir une détermination expérimentale précise de ces exposants critiques qui font l'objet de multiples études théoriques. Notons que le problème théorique est particulièrement ardu en ce qui concerne les propriétés de transport au voisinage du point critique; il n'a pas encore reçu de solution complète et expérimentalement vérifiée.

Notre travail a consisté à étudier expérimentalement le spectre complet de la lumière diffusée par un mélange de deux liquides à l'équilibre thermique, au voisinage du point de démixion critique.

Nous avons cherché à mettre au point une méthode de comptage de photo-électrons afin de pouvoir mesurer d'une manière différente et très précise la partie centrale du spectre de diffusion.

Nous avons par ailleurs voulu étudier les composantes latérales du spectre qui correspondent à la lumière diffusée inélastiquement par le mélange. Nous en avons déduit la vitesse et l'atténuation des ondes sonores dans le mélange au voisinage du point critique.

Auparavant la propagation d'ultrasons avait déjà été étudiée en utilisant une source extérieure d'ultrasons (ANANTARAMAN, 1966; D'ARRIGO, 1968). L'absorption anormale observée était bien expliquée par la théorie de FIXMAN (1962) dans l'intervalle de fréquences accessibles (jusqu'aux environs de 50 MHz). Il nous a semblé intéressant d'élargir le domaine de fréquence étudié en utilisant l'effet Brillouin qui permet d'atteindre des fréquences 100 fois supérieures. Comme nous le verrons, nos résultats ne sont pas interprétables par la théorie de FIXMAN. Notons que très peu de mesures ont été faites sur ce sujet *) principalement en raison des difficultés expérimentales. Au voisinage du point critique en effet, la raie Rayleigh devient très intense (phénomène d'opalescence critique), ce qui masque pratiquement les composantes Brillouin et rend les mesures très difficiles. Cette étude a nécessité la mise au point d'un spectromètre Fabry-Perot de très haute résolution.

Dans une première partie, nous présenterons les relations entre les quantités mesurées par diverses méthodes de comptage et les propriétés spectrales de la lumière étudiée. Nous étudierons ensuite plusieurs expériences de comptage afin de déterminer la méthode de mesure la plus simple et la plus efficace.

Cette technique de comptage a été appliquée à l'étude du spectre de diffusion d'un mélange binaire, étudié dans la deuxième partie. On indiquera les différents paramètres thermodynamiques que l'on peut déterminer à partir de la

.../...

*) à l'exception près d'une mesure très récente sur les fluides purs (FORD, 1968).

mesure de la position, l'intensité et la largeur des différentes composantes du spectre. Les modifications dues au voisinage du point critique seront examinées plus particulièrement.

Les résultats expérimentaux relatifs à la diffusion élastique et inélastique par le mélange nitrobenzène et n-hexane au voisinage du point de démixion critique seront présentés dans la troisième partie.

I - MESURE DU SPECTRE-STATISTIQUE DES PHOTONS

I.1. Introduction

Dans une expérience typique de diffusion de la lumière, l'intensité diffusée par le milieu étudié est reçue sur un photomultiplicateur qui, pour chaque photon qu'il reçoit, a une certaine probabilité d'émettre un photoélectron; celui-ci est à son tour amplifié et transformé en un pulse de courant. On peut alors soit mesurer le courant photoélectrique formé par ces pulses, soit les compter individuellement, comme nous l'avons fait au cours de ce travail.

Le problème que nous nous posons dans ce chapitre est de trouver la relation entre les quantités relevées sur les divers compteurs et les propriétés spectrales de la lumière étudiée.

Dans le prochain paragraphe (I.2), nous définirons les caractéristiques de la lumière étudiée et relierons les corrélations du champ électrique diffusé à sa puissance spectrale. Puis dans les deux paragraphes suivants (I.3 et I.4), nous analyserons deux types d'expérience de comptage qui permettent de déterminer ces corrélations. Le dernier paragraphe (I.5) sera consacré à l'étude de l'influence de la cohérence spatiale du champ électrique diffusé sur le signal détecté.

I.2. Caractéristiques de la lumière étudiée

Comme on le verra dans le chapitre II, ce sont les fluctuations de la constante diélectrique du milieu qui sont responsables de la diffusion de la lumière dans toutes les directions autres que celle de la lumière incidente. Il en résulte que la valeur du champ électrique $E^{(R)}(r,t)$ en un point r de la photocathode et à un instant donné t est une variable aléatoire. Ceci signifie que si l'on considère un très grand nombre P de systèmes identiques diffuseur + photocathode, les champs électriques $E_j^{(R)}(r,t)$ ($j = 1, \dots, P$) mesurés par les P photocathodes en un point r et à un instant donné t ne sont pas identiques. On définit la moyenne, dite moyenne d'ensemble, de la variable aléatoire $E^{(R)}(r,t)$ par :

.../...

$$\langle E^{(R)}(r,t) \rangle = \frac{1}{P} \sum_{j=1}^P E_j^{(R)}(r,t)$$

On considère dans ce paragraphe un angle d'observation de faible ouverture toujours inférieur à un angle solide de cohérence (MANDEL et WOLF, 1965) afin que le champ électrique diffusé soit spatialement cohérent *). La surface sensible du photomultiplicateur étant petite et perpendiculaire à la direction moyenne d'incidence de la lumière étudiée, on peut considérer que le champ électrique, à un instant donné, est constant sur toute la surface. On ne tiendra pas compte ainsi de la dépendance spatiale de $E^{(R)}(r,t) = E^{(R)}(t)$ et l'on est amené à considérer une infinité de variables aléatoires qui sont les valeurs $E^{(R)}(t)$, à chaque instant t , du champ électrique sur la photocathode.

Dans tout ce qui suit, on associera à $E^{(R)}(t)$ son signal analytique $E(t)$ tel que $2\text{Re} [E(t)] = E^{(R)}(t)$. L'intensité du flux lumineux $I(t)$ est alors proportionnelle à $E^*(t) E(t)$.

I.2.a. Corrélations du champ électrique - densité spectrale

Considérons tout d'abord les corrélations entre deux des variables aléatoires $\langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle$. Le système se trouvant en équilibre thermodynamique, on peut remplacer cette moyenne d'ensemble par une moyenne temporelle (LANDAU et LIFSHITZ, Physique Statistique) :

$$\langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T E^*(t) E(t+\tau) dt$$

Cette moyenne ne dépend plus de t , c'est-à-dire que le processus de diffusion de la lumière est stationnaire. On peut ainsi définir la fonction de corrélation du premier ordre normée, qui ne dépend que de τ

.../...

*) Les modifications éventuelles dues à l'observation de plus d'un angle solide de cohérence seront examinées dans le § I.5.

$$g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E^*(t) E(t+\tau) \rangle}{\langle |E(t)|^2 \rangle} \quad (I,1)$$

ce qui permet d'introduire un temps de corrélation τ_c (STRATONOVICH, Theory of Random Noise, chap. 2)

$$\tau_c = \int_0^{\infty} |g^{(1)}(\tau)| d\tau \quad (I,2)$$

qui est une mesure de l'intervalle de temps sur lequel s'étend la corrélation.

La fonction de corrélation du premier ordre $g^{(1)}(\tau)$ est en fait la quantité que l'on cherche à mesurer, car elle est reliée simplement au spectre de la lumière diffusée $I(\nu)$, c'est-à-dire à la puissance spectrale du champ électrique diffusé. En effet, le théorème de Wiener-Khintchine entraîne :

$$I(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{2\pi i\nu\tau} g^{(1)}(\tau) d\tau \quad (I,3)$$

En particulier, si l'on fait l'hypothèse que la raie diffusée est Lorentzienne, de largeur Γ_R , centrée en ω_0 , $g^{(1)}(\tau)$ est de la forme :

$$g^{(1)}(\tau) = e^{-i\omega_0\tau} e^{-\Gamma_R\tau} \quad (I,4)$$

Notons que dans ce cas l'équation de définition de τ_c entraîne :

$$\Gamma_R = 1/\tau_c \quad (I,5)$$

Cependant, dans une expérience de comptage, la probabilité d'émission d'un photoélectron à un instant donné est proportionnelle à l'intensité du flux lumineux au même moment. Cette intensité étant une fonction quadratique de E , on conçoit donc que l'on ne puisse mesurer directement la fonction de corrélation $\langle E(t) E(t+\tau) \rangle$. Il est seulement possible de déterminer des moyennes d'ordre supérieur de type $\langle E(t) E^*(t) E(t+\tau) E^*(t+\tau) \rangle$ qui ne peuvent être reliées simplement à $g^{(1)}(\tau)$ que si l'on fait une hypothèse supplémentaire déve-

loppée dans le paragraphe suivant *).

I.2.b. Statistique Gaussienne

En pratique, l'angle solide d'observation, déterminé par les paramètres géométriques du montage, est tel que l'on recueille sur le photomultiplicateur la lumière diffusée par un très grand nombre de fluctuations statistiquement indépendantes. Ce fait justifie l'hypothèse que le processus de diffusion obéit à la statistique de Gauss, c'est-à-dire que la probabilité commune que le champ électrique sur la photocathode soit égal à E_i pour $t = t_i$ ($i = 1, 2, \dots, N$) est une distribution de Gauss à N variables. En particulier pour $N = 2$, la probabilité double $P(E_1, E_2)$ de mesurer sur la photocathode un champ $E_1 = E(t)$ à l'instant t et un champ $E_2 = E(t+\tau)$ à l'instant $t+\tau$, s'écrit (MEHTA, 1964)

$$P(E_1, E_2) = \frac{|A|}{(2\pi)^2} e^{-\frac{1}{2} E^* A E} \quad (I,6)$$

où l'on a posé :

$$E^* = \begin{pmatrix} E_1^* \\ E_2^* \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad E = (E_1 \quad E_2)$$

et $|A|$ est le déterminant de la matrice A qui est liée aux corrélations entre E_1 et E_2 par la relation :

$$(A^{-1})_{ij} = \frac{1}{2} \langle E_i^* E_j \rangle \quad \begin{matrix} i = 1, 2 \\ j = 1, 2 \end{matrix} \quad (I,7)$$

.../...

*) Il est cependant possible (CUMMINS et SWINNEY, 1970, § 2.3) d'obtenir directement $\langle E(t) E(t+\tau) \rangle$ dans le cas d'une détection hétérodyne, c'est-à-dire si le photomultiplicateur est illuminé non seulement par l'intensité diffusée mais également par une petite partie de l'intensité incidente. Ce cas ne sera pas envisagé au cours de ce travail.

Ce résultat sera utilisé dans l'appendice A.II pour calculer la fonction génératrice des probabilités doubles; il implique par ailleurs la relation fondamentale (GLAUBER, 1965)

$$\begin{aligned}
g^{(2)}(\tau) &= \frac{\langle E(t) E^*(t) E(t+\tau) E^*(t+\tau) \rangle}{(\langle |E(t)|^2 \rangle)^2} \\
&= 1 + |g^{(1)}(\tau)|^2
\end{aligned}
\tag{I,8}$$

dont nous ferons constamment usage pour l'interprétation de nos mesures. Notons que (I,8) peut encore s'écrire, en utilisant $I(t) \propto E^*(t) E(t)$:

$$\langle I(t) I(t+\tau) \rangle = \bar{I}^2 [1 + |g^{(1)}(\tau)|^2]$$

I.3. Expérience de comptage à un temps

L'expérience de comptage la plus simple consiste à compter pendant un temps θ le nombre de photoélectrons n émis par la photocathode illuminée par la lumière diffusée. En renouvelant cette expérience un très grand nombre de fois, on peut déterminer la probabilité $P(n, \theta)$ d'un tel évènement.

I.3.a. Considérons tout d'abord des temps de comptage θ très inférieurs au temps de cohérence τ_c défini dans le paragraphe précédent. Ceci signifie que pendant le temps θ de chaque mesure, on peut considérer comme constant le champ électrique E sur la photocathode ainsi donc que l'intensité $I \propto \langle E^* E \rangle$ reçue par le photomultiplicateur.

Calculons la probabilité $P_I(n, \theta)$ de recueillir n photoélectrons pendant un temps θ , l'intensité I étant supposée constante. Soit m le nombre de photons qui tombent sur le photomultiplicateur pendant θ , et η la probabilité pour que un photon donne naissance à un photoélectron.

$P_I(n, \theta)$ est le produit \times de la probabilité d'obtenir n succès .

- \times - de la probabilité d'avoir $m-n$ échecs
- et du nombre de manières différentes de choisir n objets parmi m .

.../...

$$P_I(n, \theta) = \frac{m(m-1)\dots(m-n+1)}{n!} (1 - \eta)^{m-n} \eta^n \quad (I,9)$$

Le rendement quantique des photomultiplicateurs est très faible de sorte que l'on a toujours $n \ll m$. On peut alors simplifier l'expression (I,9) et écrire :

$$P_I(n, \theta) = \frac{(m\eta)^n}{n!} e^{-m\eta} \quad (I,10)$$

Le nombre de photons m tombant sur la photocathode pendant le temps θ est proportionnel à l'intensité I et au temps θ . On introduit alors un paramètre α qui dépend des caractéristiques du photomultiplicateur, tel que

$$m\eta = \alpha I \theta$$

L'expression (I,10) s'écrit alors

$$P_I(n, \theta) = \frac{(\alpha I \theta)^n}{n!} e^{-\alpha I \theta} \quad (I,11)$$

Pour mesurer $P(n, \theta)$ il faut faire un très grand nombre de ces expériences et l'intensité I varie de l'une à l'autre *).

Introduisant alors la probabilité $P(I)dI$ pour que l'intensité à un moment donné soit comprise entre I et $I+dI$, on a :

$$P(n, \theta) = \int_0^{\infty} e^{-\alpha I \theta} \frac{(\alpha I \theta)^n}{n!} P(I) dI \quad (I,12)$$

De la probabilité Gaussienne $P(E) dE$ du champ électrique, on déduit :

$$P(I)dI = \frac{I}{\bar{I}} e^{-I/\bar{I}} dI \quad \text{avec} \quad \bar{I} \propto \langle E^* E \rangle \quad (I,13)$$

.../...

*) sauf dans le cas où la lumière étudiée est celle d'un laser monomode "idéal" pour lequel l'intensité est rigoureusement constante. On trouve alors pour $P(n, \theta)$ la distribution de Poisson (I,11).

En appelant $\bar{n} = \alpha \bar{I} \theta$ le nombre moyen de photoélectrons reçus pendant θ , on a :

$$P(n, \theta) = \frac{\alpha^n \theta^n}{n! \bar{I}} \int_0^\infty (I)^n e^{-\frac{\bar{n}+1}{\bar{I}} I} dI \quad (I,14)$$

Utilisant la relation :

$$\int_0^\infty x^n e^{-x} dx = n!$$

on trouve la distribution de Bose-Einstein :

$$P(n, \theta) = \frac{(\bar{n})^n}{(\bar{n}+1)^{n+1}} \quad (I,15)$$

dans laquelle n'apparaît aucune information sur le spectre. Les moments d'ordre supérieur de la distribution sont simplement reliés à \bar{n} et ne font pas intervenir le temps de cohérence τ_c . On voit donc que la mesure de la probabilité simple $P(n, \theta)$ pour des temps $\theta \ll \tau_c$ n'apporte aucun renseignement sur le spectre de la lumière.

I.3.b. Analysons à présent une expérience de comptage pendant un temps θ de l'ordre du temps de cohérence τ_c . On peut montrer que dans ce cas les moments d'ordre supérieur, qui peuvent être calculés à partir de $P(n, \theta)$ contiennent des informations sur le spectre de la lumière analysée.

Comme l'intensité I n'est plus constante sur l'intervalle de temps θ , le calcul du paragraphe précédent n'est plus valable et il faut utiliser une approche différente due à GLAUBER (1966). Utilisant la définition de la fonction génératrice des probabilités simples, on peut montrer (voir Appendice, équ. A,12 et A,15) que :

$$\langle n \rangle = \alpha \int_0^\theta dt \langle E^*(t) E(t) \rangle \quad (I,16)$$

$$\langle n(n-1) \rangle = \alpha^2 \int_0^\theta dt \int_0^\theta dt' \langle E^*(t) E(t) E^*(t') E(t') \rangle \quad (I,17)$$

.../...

Utilisant alors la relation (I,8), on obtient :

$$\langle n(n-1) \rangle = \langle n \rangle^2 \int_0^\theta dt \int_{-t}^{\theta-t} [1 + |g^{(1)}(\tau)|^2] d\tau$$

La valeur de $g^{(1)}(\tau)$ est donnée par l'équation (I,4). Après intégration par partie et en posant $\delta = \Gamma_R \theta$, on trouve :

$$\frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} = 1 + f(\delta) \quad (I,18)$$

avec

$$f(\delta) = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{2\delta^2} + \frac{1}{2\delta^2} e^{-2\delta} \quad (I,19)$$

La mesure de $P(n,\theta)$ permet de calculer numériquement

$$\langle n(n-1) \rangle = \sum n(n-1) P(n,\theta)$$

et

$$\langle n \rangle^2 = \left[\sum_n n P(n,\theta) \right]^2$$

De leur rapport, on tire $f(\delta)$, ce qui donne une valeur de δ donc de $\Gamma_R = \delta/\theta$. La figure (1) représente $f(\delta)$ en fonction de δ . Notons que pour $\delta \rightarrow 0$ (soit $\theta \ll \frac{1}{\Gamma_R} = \tau_c$), la fonction $f(\delta)$ tend vers 1, c'est-à-dire que l'on perd toute information sur le spectre. De plus, l'équation (I,18) entraîne

$$\langle n(n-1) \rangle = 2 \langle n \rangle^2$$

Ceci montre que les photoélectrons obéissent à la statistique de Bose-Einstein, ce qui est bien en accord avec la conclusion du paragraphe précédent. De plus, si on compte les photoélectrons pendant un temps $\theta \gg \tau_c$, soit pour $\delta \gg 1$, on trouve que $f(\delta)$ tend vers zéro. On trouve alors une distribution de Poisson avec la relation caractéristique

$$\langle n(n-1) \rangle = \langle n \rangle^2$$

.../...

$$f(\delta) = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{2\delta^2} + \frac{e^{-2\delta}}{2\delta^2}$$

Méthode de comptage à un temps

$$f(\delta) = \frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} - 1$$

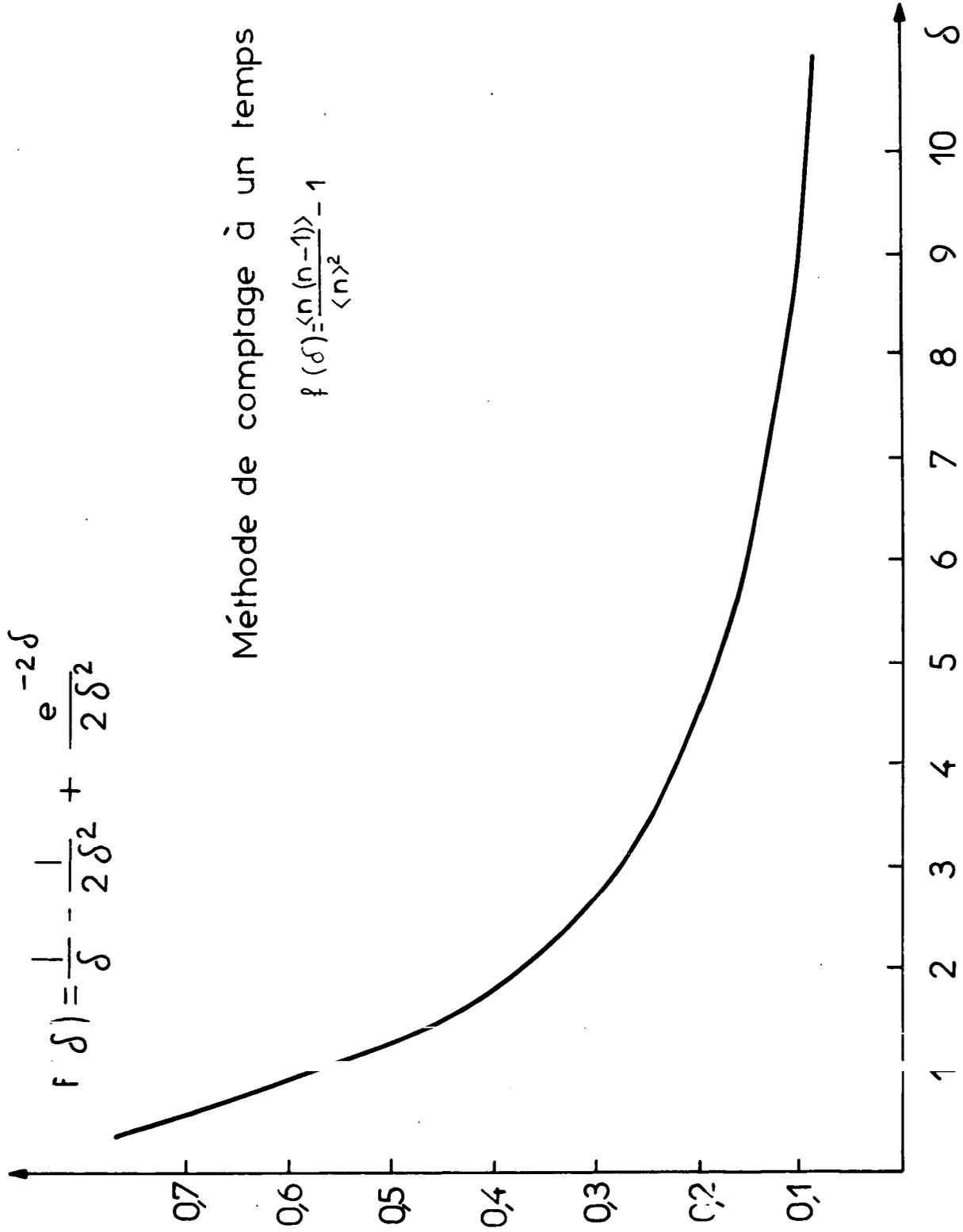


Figure 1

Ceci traduit le fait que les fluctuations du champ électrique E ont été moyennées au cours de la mesure : pour déterminer un temps de corrélation τ_c , il faut donc utiliser une échelle de temps appropriée, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que τ_c . En fait, les conditions optimales correspondent à $\delta \sim 1$ soit $\theta \sim 1/\Gamma_R$

De même que certains auteurs (JAKEMAN et al, 1968), nous avons effectué quelques mesures de spectre par cette méthode. L'expérience est réalisée suivant le schéma de la figure (2). Les pulses photoélectriques sont comptés pendant un temps θ par un compteur fournissant un signal analogique proportionnel au nombre n de pulses reçus pendant cet intervalle. Ce signal est ensuite envoyé dans un analyseur multicanaux qui enregistre un coup dans la mémoire correspondant à la hauteur du signal incident : chaque mémoire de l'analyseur correspond donc à une valeur particulière de n . Au bout d'un très grand nombre de mesures, le nombre de coups enregistrés par chaque mémoire est proportionnel à $P(n, \theta)$. On calcule ensuite numériquement $\langle n(n-1) \rangle$ et $\langle n \rangle^2$ et de leur rapport on déduit la valeur de $f(\delta)$, donc de δ .

L'une des difficultés de la mesure réside dans le fait suivant : si, dans une expérience réelle, le nombre N_{coh} d'angles solides de cohérence observés est supérieur à 1, il est primordial de le connaître exactement; en effet, comme on le verra dans le § I.5, l'expression (I,8) doit être remplacée par :

$$g^{(2)}(\tau) = 1 + \frac{1}{N_{coh}} g^{(1)}(\tau)$$

ce qui entraîne :

$$\frac{\langle n(n-1) \rangle}{\langle n \rangle^2} = 1 + \frac{1}{N_{coh}} f(\delta) \quad (I,20)$$

Ceci montre en particulier que dans la limite où $N_{coh} \gg 1$, la probabilité $P(n, \theta)$ obéit à la statistique de Poisson quelle que soit la valeur de θ et l'on perd toute information sur la largeur du spectre.

Cette méthode s'étant révélée peu précise et assez incommode, nous avons été amenés à employer une méthode plus élaborée, décrite dans le paragraphe suivant.

.../...

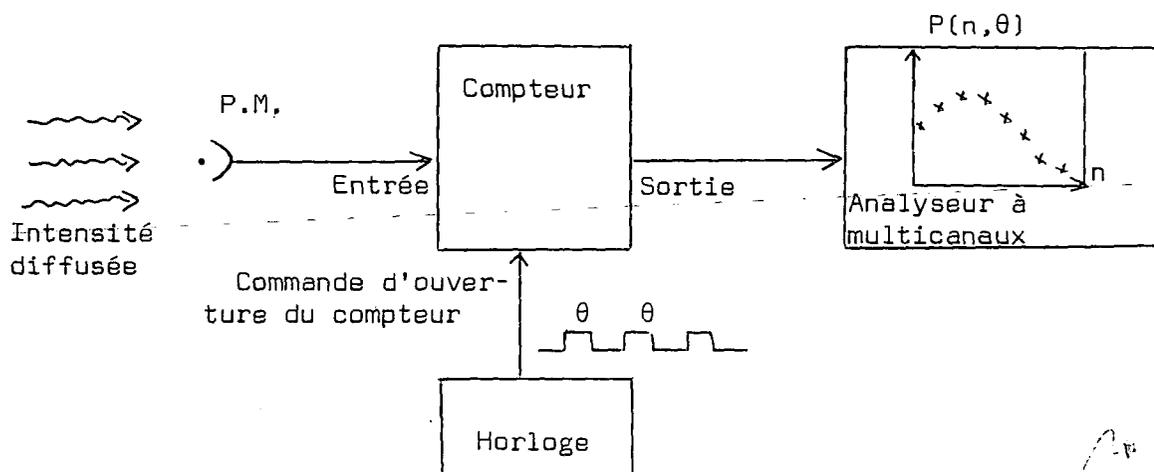


FIGURE 2. Diagramme de la mesure de $P(n, \theta)$

I.4. Expérience de comptage à deux temps

De l'exposé du paragraphe précédent, on peut déduire que les informations spectrales sont contenues dans les fluctuations de l'intensité lumineuse qui se traduisent par des fluctuations du taux de comptage des photoélectrons. La manière la plus commode de les déterminer est d'effectuer des comptages à deux temps différents séparés par un intervalle τ , puis de les corrélérer.

I.4.a. Première méthode

Pratiquement, ceci peut se réaliser suivant le schéma de la figure (3). Une horloge H divise le temps en intervalles θ très petits devant τ_c . Cette horloge H commande l'ouverture d'un compteur A qui reçoit les photoélectrons émis par la photocathode. Si, pendant le temps θ , leur nombre est supérieur à k (k étant un entier ≥ 0 choisi à l'avance), le compteur A déclenche le balayage d'un analyseur à multicanaux dont la vitesse est synchronisée également sur l'horloge H. L'ana-

.../...

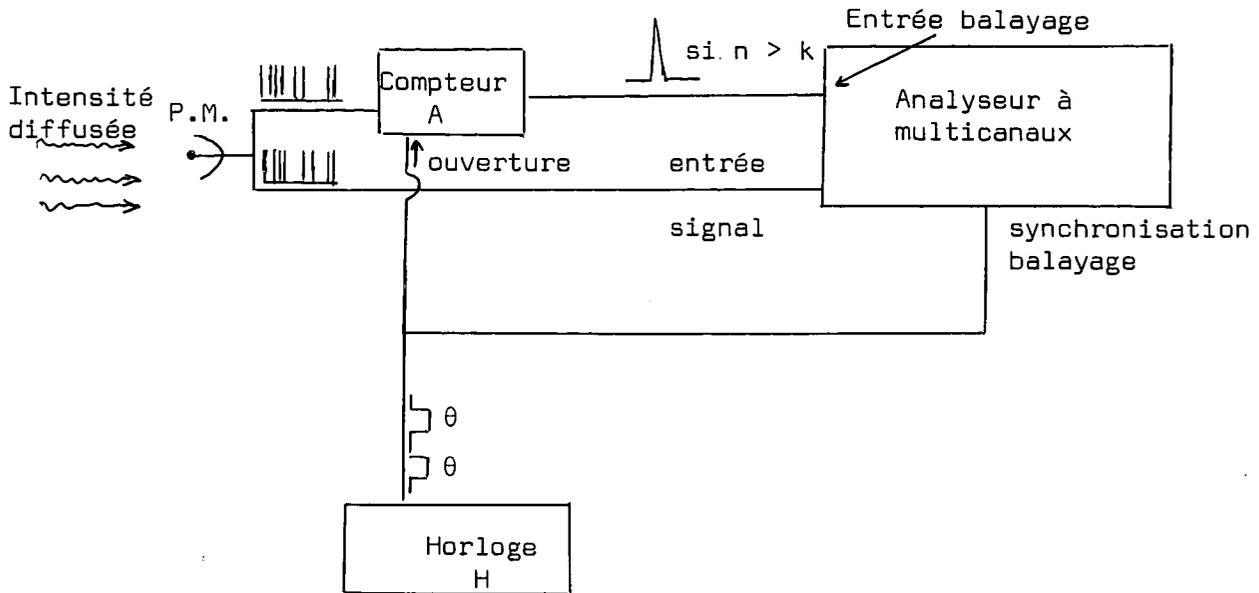


FIGURE 3. Schéma de la première méthode.

lyseur reçoit comme signal d'entrée les pulses sortant du photomultiplicateur. Toutes ses mémoires sont ainsi ouvertes tour à tour pendant un temps θ , et enregistrent le nombre de photoélectrons arrivant du photomultiplicateur pendant des intervalles successifs tous égaux à θ . On mesure donc, pour un grand nombre de valeurs de τ multiples de θ , la valeur moyenne du produit $n_k(0) n(\tau)$ où :

- $n(\tau)$ est le nombre de photoélectrons émis par la photocathode pendant l'intervalle $\tau, \tau + \theta$

$$\begin{aligned}
 & \text{- et } n_k(0) = 1 \quad \text{si } n(0) > k \\
 & \quad \quad \quad n_k(0) = 0 \quad \text{si } n(0) \leq k
 \end{aligned}$$

Soit $P_\tau(n,m)$ la probabilité double d'observer m photoélectrons dans l'intervalle $0, 0 + \theta$ et n photoélectrons dans l'intervalle $\tau, \tau + \theta$. Le signal mesuré par l'analyseur s'écrit :

$$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=k+1}^{\infty} n P_\tau(n,m) \tag{I,21}$$

La valeur de cette moyenne a été calculée par JAKEMAN et PIKE (1969) et nous donnons en appendice le détail de la démonstration. On trouve le résultat suivant :

.../...

$$\frac{\langle n_k(0) n(\tau) \rangle}{\langle n_k \rangle \bar{n}} = 1 + \frac{1+k}{1+\bar{n}} |g^{(1)}(\tau)|^2$$

soit

$$\boxed{\frac{\langle n_k(0) n(\tau) \rangle}{\langle n_k \rangle \bar{n}} = 1 + \frac{1+k}{1+\bar{n}} e^{-2\Gamma_R \tau}} \quad (I,22)$$

où $\langle n_k \rangle = \sum_{m=k+1}^{\infty} P(m, \theta)$ désigne la probabilité d'obtenir plus de k photoélectrons pendant le temps θ .

Le signal mesuré par l'analyseur est donc une exponentielle sur fond continu; l'inverse de sa constante de temps est deux fois la largeur du spectre de la raie étudiée.

A titre d'exemple, nous avons reproduit sur la figure (4-a) une photo de l'écran de l'analyseur lors de l'étude de la lumière diffusée par un mélange binaire. La figure (4-b) montre l'application de cette méthode à la mesure de 3 spectres de largeur différente.

Signalons enfin qu'il est possible, grâce à des techniques électroniques récentes, d'améliorer la méthode de mesure de $\langle n_k(0) n(\tau) \rangle$. En effet, dans l'expérience schématisée sur la figure (3), les temps d'arrivée de chaque photoélectron ne sont corrélés qu'au temps d'arrivée du photon qui a déclenché le balayage de l'analyseur. Comme nous allons le décrire brièvement, il est possible d'utiliser plus efficacement chaque photoélectron en corrélant son temps d'arrivée avec celui de tous ceux qui le précèdent et de tous ceux qui le suivent.

I.4.b. Deuxième méthode

L'expérience, schématisée sur la figure (5), est réalisée de la manière suivante :

Le train de pulses sortant du photomultiplicateur est dédoublé. Une partie est dirigée vers une série de compteurs C en parallèle et dont l'ouverture est commandée par les sorties d'un registre à décalage R. L'autre partie est filtrée par un discriminateur (analogue au compteur A de la figure 3) qui ne donne un

.../...

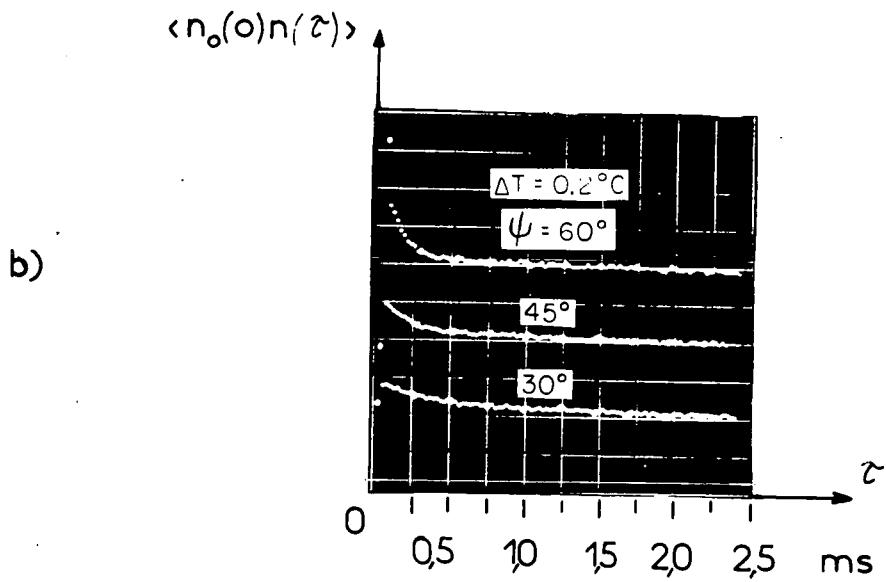
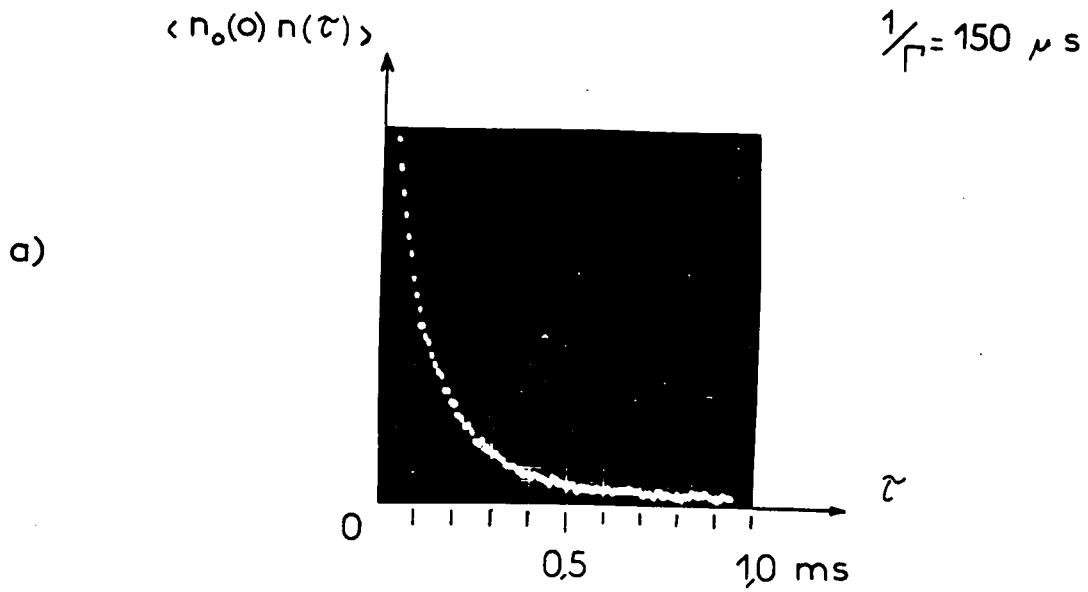


Figure 4

signal de sortie que s'il a reçu plus de k photoélectrons pendant le temps θ . Ce signal alimente le registre R qui est décalé au rythme d'une horloge de périodicité θ . Le signal incident fourni par le compteur A va donc circuler dans les différents casiers du registre, ouvrant tour à tour les compteurs C pendant des intervalles de temps successifs et tous égaux à θ . Chaque photoélectron qui a été précédé d'au moins k autres pendant le temps θ va donc ouvrir tour à tour les compteurs C et être corrélé avec tous les photoélectrons qui le suivent. De plus, il sera lui-même, de même que tous les photoélectrons incidents, susceptible d'être compté dans tous les compteurs C ouverts à l'instant de son arrivée : il sera donc corrélé également avec tous les photoélectrons (filtrés par A) qui l'ont précédé. Les compteurs C peuvent être lus par un analyseur à multicanaux. Ce système mesure donc également le produit $\langle n_k(0) n(\tau) \rangle$ pour tous les temps τ multiples de θ .

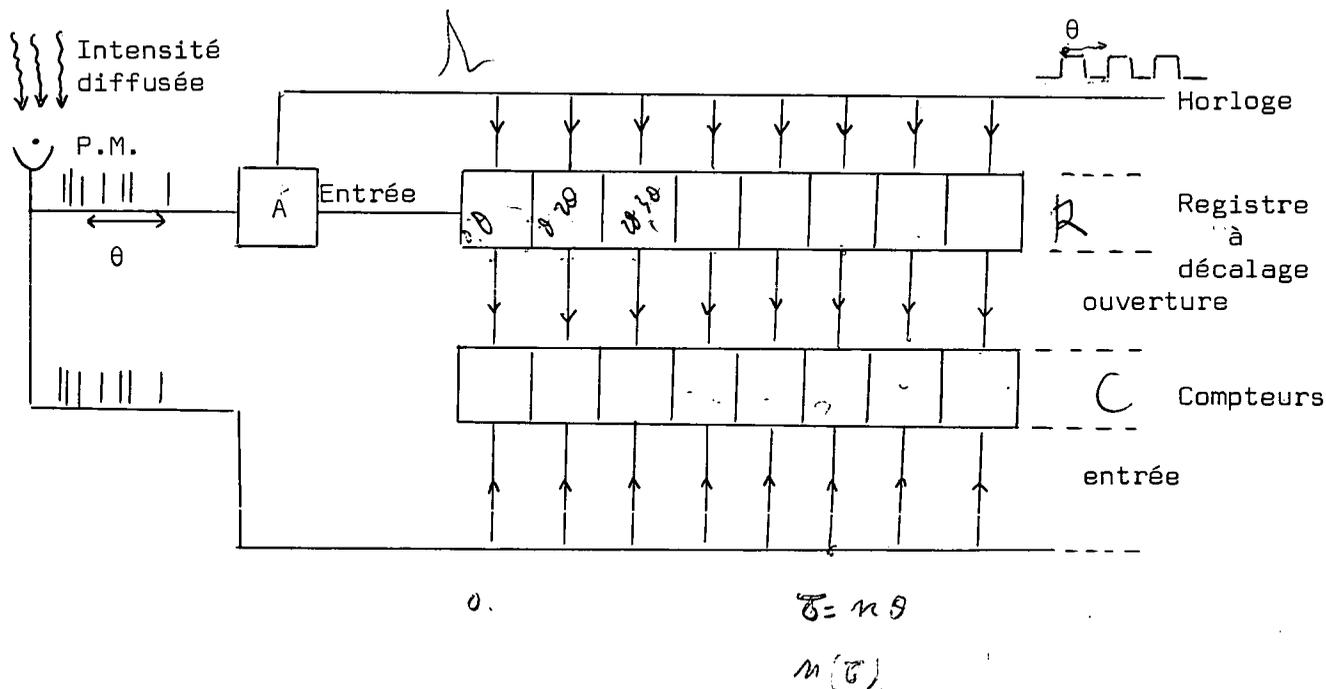


FIGURE 5. Schéma de la deuxième méthode

Outre sa plus grande efficacité, cette deuxième méthode offre l'avantage de pouvoir utiliser une horloge H très rapide (~ 10 MHz), donc des temps θ de l'ordre de 0,1 μ s bien inférieurs aux temps d'ouverture les plus rapides des mémoires des analyseurs à multicanaux.

Pour terminer ce paragraphe, remarquons enfin que l'expression (I,22) indique la possibilité d'augmenter l'amplitude du signal exponentiel $e^{-2\Gamma\tau}$. On peut en effet choisir à son gré le k de l'expérience et faire varier le facteur $(1+k) / (1+\bar{n})$. Ceci revient à n'enregistrer les corrélations des fluctuations du taux de comptage que lorsque ces fluctuations sont déjà importantes au temps 0. Il est évident qu'on ne peut cependant augmenter k indéfiniment car la probabilité $\langle n_k \rangle$ d'observer plus de k photoélectrons pendant θ deviendrait alors négligeable, et le temps d'attente $\tau_k = (1/\langle n_k \rangle) \times \theta$ de déclenchement d'un balayage beaucoup trop long. La comparaison entre ces deux effets est schématisée sur la figure 6 où l'on a porté, en fonction de k, le temps d'attente τ_k et l'amplitude du signal exponentiel dans le cas particulier $\bar{n} = 3$.

Précisons alors le meilleur choix de k : θ étant très inférieur au temps de corrélation τ_c , la probabilité d'observer n photoélectrons pendant θ est une distribution de Bose-Einstein (cf équ. I,15) :

$$P(n, \theta) = \frac{(\bar{n})^n}{(\bar{n}+1)^{n+1}}$$

On a alors :

$$\langle n_k \rangle = \sum_{n=k+1}^{\infty} P(n, \theta) = 1 - \sum_{n=0}^k P(n, \theta)$$

d'où $\langle n_k \rangle = \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n}+1} \right)^{k+1}$ (I,23)

Ceci signifie qu'il faut attendre en moyenne un temps $\tau_k = \left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}} \right)^{k+1} \theta$ avant d'obtenir un paquet de plus de k photoélectrons dans un intervalle de temps θ . Le meilleur choix de k dépend alors essentiellement de la méthode de mesure de $\langle n_k(0) n(\tau) \rangle$.

.../...

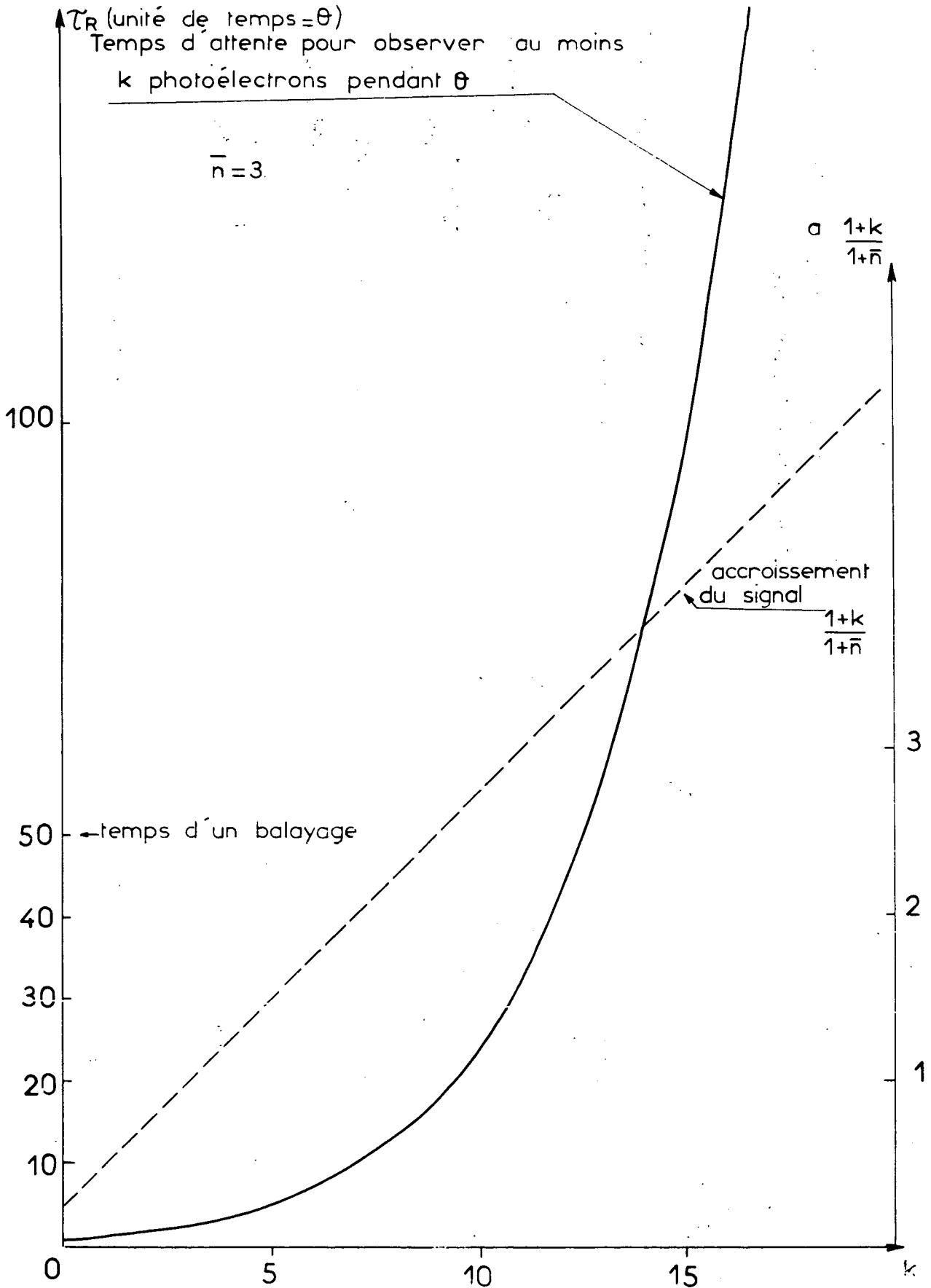


Figure 6

Etude théorique du rapport signal sur bruit en fonction de k

Dans les conditions optimales et pour $T_{re} = 10^6 \theta$

on trouve :

pour $\bar{n} = 0,1$ $\frac{S}{B} = 45$

1^{ère} méthode

$\frac{S}{B} = 90$

2^{ème} méthode

pour $\bar{n} = 1$ $\frac{S}{B} = 280$

1^{ère} méthode

$\frac{S}{B} = 530$

2^{ème} méthode

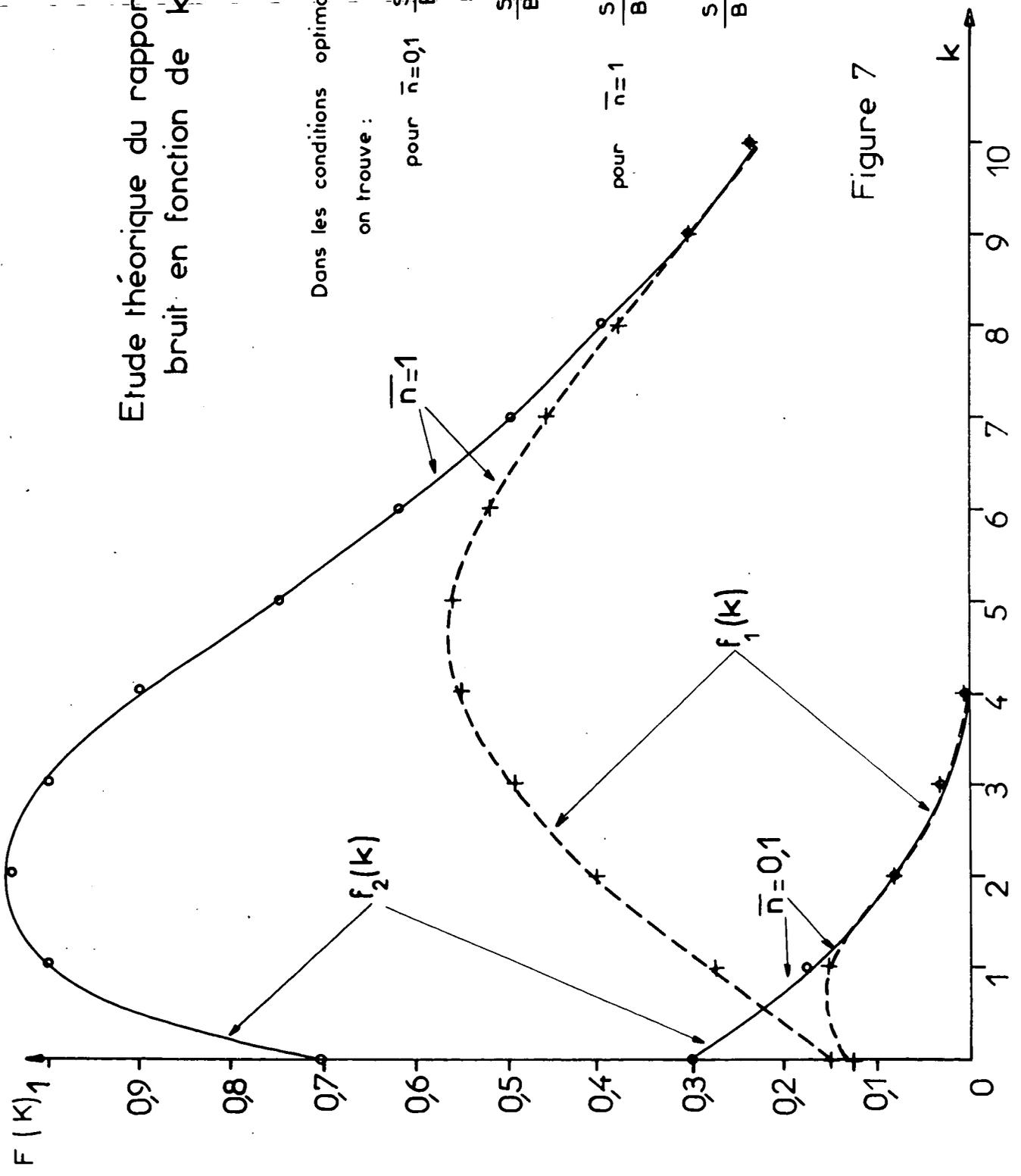


Figure 7

Dans la première méthode que nous avons principalement utilisée et qui est schématisée sur la figure 3, le balayage de l'analyseur, déclenché par l'arrivée de plus de k photoélectrons pendant θ , dure un temps égal à 50θ (on utilise en général 50 mémoires de l'analyseur). Pour un k donné, la durée d'une mesure est donc égale à $\tau_k + 50 \theta$. Le temps total T_{tot} de l'expérience étant fixé, le signal compté dans les mémoires sera égal, en moyenne, à l'amplitude du signal exponentiel $\bar{n}(1+k) / (1+\bar{n})$ multiplié par le nombre de mesures réalisables pendant le temps total, soit $T_{tot} / (\tau_k + 50 \theta)$. Par ailleurs, le fond continu est donné par $\bar{n} \times T_{tot} / (\tau_k + 50 \theta)$ et l'on peut considérer que le bruit sur le signal est de l'ordre de la racine carrée du fond continu. Il faut donc maximiser le rapport

$$\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} = \frac{1+k}{1+\bar{n}} \sqrt{\bar{n} \frac{T_{tot}}{\tau_k + 50 \theta}}$$

Dans ce rapport, seul dépend de k la fonction $f_1(k) = \frac{1+k}{\sqrt{\left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{k+1} + 50}}$

qui est portée sur la figure 7 pour plusieurs valeurs de \bar{n} . Son maximum détermine le meilleur choix de k.

Si maintenant on utilise la technique plus élaborée schématisée sur la figure 5, chaque paquet de plus de k photoélectrons déclenche un balayage même si le balayage précédent n'est pas terminé : le temps effectif d'une mesure est alors réduit à τ_k et l'on doit maximiser la fonction

$$f_2(k) = \frac{k+1}{\sqrt{\left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{k+1}}}$$

c'est-à-dire que l'on aura intérêt à augmenter k d'une unité si $[f_2(k+1)]^2 > [f_2(k)]^2$ soit :

$$\frac{[1 + (k+1)]^2}{\left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{k+2}} > \frac{(1+k)^2}{\left(\frac{\bar{n}+1}{\bar{n}}\right)^{k+1}}$$

.../...

ce qui entraîne l'inégalité :

$$k^2 + 2k(1-\bar{n}) + 1 - 3\bar{n} < 0$$

qui est vérifiée pour $k_+ < k < k_-$ où k_{\pm} sont les racines du trinôme :

$$k_{\pm} = \bar{n} - 1 \pm \sqrt{\bar{n}(\bar{n} + 1)}$$

On trouve en particulier :

$$k_{\text{opt}} = 0 \quad \text{pour } \bar{n} = 0,1$$

$$k_{\text{opt}} = 2 \quad \text{pour } \bar{n} = 1$$

L'ensemble de ces résultats est représenté schématiquement sur la figure 7 dans les cas particuliers $\bar{n} = 0,1$ et $\bar{n} = 1$. Les courbes font de plus apparaître clairement la grande supériorité de la deuxième méthode sur la première : le gain en rapport signal sur bruit apparaît directement sur la figure 7 : c'est le rapport des ordonnées maximum des courbes $f_2(k)$ et $f_1(k)$ correspondant à la même valeur de \bar{n} .

Les méthodes de comptage à deux temps envisagées ci-dessus peuvent être rapprochées de mesures plus classiques telles la méthode d'autocorrélation de l'intensité photoélectrique $i(t)$, ou la méthode d'autobattelements lumineux qui est son analogue dans le domaine des fréquences. Ces diverses méthodes seront comparées brièvement dans le paragraphe suivant consacré à l'étude des signaux détectés lorsque la cohérence spatiale de la lumière diffusée n'est pas totale.

I.5. Comptage de photons. Autocorrélation de l'intensité photoélectrique. Battements lumineux. Influence du nombre d'aires de cohérence observées

Rappelons tout d'abord les signaux mesurés par ces diverses méthodes.

Comme on vient de le voir, la méthode de comptage à deux temps mesure un "nombre conditionnel" de photoélectrons, soit le nombre de photoélectrons entre τ et $\tau + \theta$ sous condition d'en avoir observé plus de k entre 0 et $0 + \theta$:

.../...

$$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \langle n_k \rangle \bar{n} \left[1 + \frac{1+k}{1+\bar{n}} e^{-2\Gamma\tau} \right] \quad (I,24)$$

Les deux autres méthodes analysent le courant photoélectrique $i(t)$. Celui-ci est une moyenne sur un temps τ_I (temps d'intégration du circuit de sortie du photomultiplicateur) des impulsions photoélectriques : $i(t)$ n'a donc de signification que si le temps moyen de séparation de deux photoélectrons est bien inférieur à τ_I . Ces deux méthodes nécessitent donc des taux de comptage élevés.

Les fluctuations du courant photoélectrique peuvent être alors mesurées dans le domaine temps par un corrélateur qui calcule la valeur moyenne du produit d'autocorrélation de $i(t)$ égal à (GLAUBER, 1966) :

$$\langle i(t) i(t+\tau) \rangle = e \langle i \rangle \delta(\tau) + \langle i \rangle^2 \left[1 + e^{-2\Gamma\tau} \right] \quad (I,25)$$

où e est la charge de l'électron. Comme il est remarqué en fin de l'appendice (équ. A,42), il est possible de mesurer ce même signal par la méthode digitale de comptage en mesurant la valeur moyenne non pas d'un nombre conditionnel

$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle$ mais du produit de deux nombres $\langle n(0) n(\tau) \rangle = \sum_{n,m} nm P_{\tau}(n,m)$. On obtient dans ce cas une expression analogue à (I,25) :

$$\langle n(0) n(\tau) \rangle = \bar{n}^2 \left[1 + e^{-2\Gamma\tau} \right] \quad (I,26)$$

Enfin, la méthode d'autobattelements (BENEDEK, 1968) consiste à analyser en fréquence le courant photoélectrique, puis à élever au carré le signal de sortie afin d'obtenir la puissance spectrale de $i(t)$, reliée à sa fonction d'autocorrélation par :

$$P(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \langle i(t) i(t+\tau) \rangle e^{2\pi i\nu\tau} d\tau \quad (I,27)$$

ce qui entraîne :

$$P(\nu) = \langle i \rangle \frac{e}{2\pi} + \langle i \rangle^2 \frac{2\Gamma/\pi}{(2\pi\nu)^2 + (2\Gamma)^2} + \langle i \rangle^2 \delta(\omega) \quad (I,28)$$

Le dernier terme de cette expression est la partie continue du spectre et ne contribue pas au signal qui se compose d'une courbe de Lorentz, de largeur 2Γ , sur un fond continu appelé bruit shot.

Dans toutes ces méthodes, le rapport signal sur bruit s'accroît avec le signal (soit \bar{n} ou $\langle i \rangle$); néanmoins, ce résultat ne peut être obtenu en augmentant arbitrairement l'angle solide de collection car les expressions des signaux (I,24), (I,25) et (I,28) doivent être alors modifiées. En effet, les résultats de ce chapitre ont été obtenus en faisant l'hypothèse que le champ électrique diffusé était spatialement cohérent, ce qui n'est vrai que pour de très petits angles solides d'observation. En levant cette restriction, on est amené à diviser l'angle solide observé en plusieurs angles solides de "cohérence" (MANDEL and WOLF, 1965) dans lesquels le champ électrique diffusé peut donner lieu à des phénomènes d'interférences. Ces angles solides de cohérence, dont les dimensions dépendent de la longueur d'onde de la lumière diffusée et des dimensions du volume diffusant, délimitent sur la photocathode des aires de cohérence A_{coh} ; leur nombre sera désigné par N_{coh} .

Examinons alors les modifications à apporter au calcul des paragraphes précédents dans le cas où $N_{coh} > 1$.

Pour les méthodes analysant le courant photoélectrique, cette étude a été faite par FORRESTER et al (1965) qui considèrent le courant total $I_c(t)$ comme la somme du courant photoélectrique $i_m(t)$ de chaque aire de cohérence :

$$I_c(t) = \sum_{m=1}^{N_{coh}} i_m(t) \quad (I,29)$$

Ceci entraîne alors :

$$\langle I_c(t) I_c(t+\tau) \rangle = \sum_{m=1}^{N_{coh}} \langle i_m(t) i_m(t+\tau) \rangle + \sum_{l \neq j} \langle i_l(t) i_j(t+\tau) \rangle$$

Le courant $i_l(t)$ étant incorrélié à $i_j(t)$ pour $l \neq j$ on a :

.../...

$$\langle I_c(t) I_c(t+\tau) \rangle = N_{coh} \overline{i_{coh}^2} [1 + e^{-2\Gamma\tau}] + N_{coh} \overline{e i_{coh}} \delta(\tau) + N_{coh} (N_{coh} - 1) \overline{i_{coh}^2}$$

avec $\overline{i_{coh}} = \overline{i_l(t)}$ pour $1 \leq l \leq N_{coh}$

Soit :

$$\langle I_c(t) I_c(t+\tau) \rangle = N_{coh}^2 \overline{i_{coh}^2} \left[1 + \frac{1}{N_{coh}} e^{-2\Gamma\tau} \right] + N_{coh} \overline{e i_{coh}} \delta(\tau) \quad (I,30)$$

c'est-à-dire que le fond continu est multiplié par N_{coh}^2 et le signal exponentiel par N_{coh} . Comme le rapport signal sur bruit est proportionnel au signal divisé par la racine carrée du fond continu, il reste inchangé. - OK

En prenant la transformée de Fourier de (I,30), on trouve :

$$P(\nu) = N_{coh} \overline{i_{coh}^2} \frac{2\Gamma/\pi}{(2\pi\nu)^2 + (2\Gamma)^2} + \frac{N_{coh} \overline{e i_{coh}}}{2\pi} + N_{coh}^2 \overline{i_{coh}^2} \delta(\omega) \quad (I,31)$$

On peut montrer (CUMMINS et SWINNEY, 1970, § 4.4) que le rapport signal sur bruit, dans ce cas, dépend d'une part des bandes passantes des instruments d'analyse spectrale, et d'autre part du rapport entre le signal Lorentzien (premier terme) et le bruit shot (deuxième terme). Il est donc ici encore indépendant de N_{coh} .

En ce qui concerne la méthode de comptage de photons, le problème est plus complexe. En effet, le balayage de l'analyseur est déclenché par l'arrivée de plus de k photoélectrons qui, cette fois, ne sont pas forcément émis par la même aire de cohérence. Le signal ainsi que le rapport signal sur bruit sont très différents suivant la manière dont se répartissent les k photoélectrons produisant le déclenchement. L'effet observé est une moyenne de tous les cas particuliers. Nous le calculons ci-dessous.

Le signal mesuré par l'analyseur est toujours le nombre de photoélectrons émis par la cathode entre τ et $\tau + \theta$, sous condition d'en avoir observé plus de k entre 0 et θ . Ceci peut s'écrire :

$$\langle N_k(0) N(\tau) \rangle = \sum_{j=k+1}^{\infty} \mathcal{P}(j) \overline{N}_j(\tau) \quad (I,32)$$

.../...

où $\mathcal{P}(j)$ est la probabilité pour que j photoélectrons soient émis par les N_{coh} aires de cohérence pendant un intervalle de temps θ , et $\overline{N_j(\tau)}$ est le nombre moyen de photoélectrons émis par toute la surface de la photocathode entre τ et $\tau + \theta$, sachant que j photoélectrons ont été observés entre 0 et θ .

$\overline{N_j(\tau)}$ est formé par les contributions de toutes les aires de cohérence et peut être calculé comme suit :

On sait que (cf Appendice, équ. A,36) la valeur moyenne du nombre de photoélectrons émis par la $i^{\text{ème}}$ aire de cohérence entre τ et $\tau + \theta$, sachant que l'on en a reçu m_i entre 0 et θ , est donné par :

$$\overline{n_{m_i}(\tau)} = \bar{n} \left[1 + \frac{m_i - \bar{n}}{1 + \bar{n}} e^{-2\Gamma\tau} \right] \quad (\text{I,33})$$

$\overline{N_j(\tau)}$ est la somme sur toutes les aires de cohérence de ces nombres avec la condition :

$$\sum_{i=1}^{N_{\text{coh}}} m_i = j$$

On a donc :

$$\overline{N_j(\tau)} = \bar{n} \left[N_{\text{coh}} + \frac{j - N_{\text{coh}} \bar{n}}{1 + \bar{n}} e^{-2\Gamma\tau} \right] \quad (\text{I,34})$$

Pour évaluer $\mathcal{P}(j)$, remarquons que le nombre de manières différentes de placer j photoélectrons dans N_{coh} aires de cohérence est donné par $\frac{(N_{\text{coh}} + j - 1)!}{j! (N_{\text{coh}} - 1)!}$.

La probabilité de réalisation d'une combinaison donnée est le produit de N_{coh} termes :

$$\prod \frac{(\bar{n})^{m_1}}{(\bar{n}+1)^{m_1+1}} \dots \frac{(\bar{n})^{m_{N_{\text{coh}}}}}{(\bar{n}+1)^{m_{N_{\text{coh}}}+1}}$$

avec toujours la condition : $\sum_{i=1}^{N_{\text{coh}}} m_i = j$

.../...

On a donc :

$$\mathcal{P}(j) \propto \frac{(N_{\text{coh}} + j - 1)!}{j! (N_{\text{coh}} - 1)!} \frac{(\bar{n})^j}{(\bar{n}+1)^{j+N_{\text{coh}}}} \quad (\text{I,35})$$

↳ Nous continuerons ce calcul dans le cas simple où $\bar{n} \ll j \ll N_{\text{coh}}$, ce qui correspond à de nombreux cas expérimentaux pour lesquels j est de l'ordre de 1 et $\bar{n} \ll 1$. On trouve alors pour $\mathcal{P}(j)$ une distribution de Poisson autour de la valeur moyenne $\langle N \rangle = N_{\text{coh}} \bar{n}$:

$$\mathcal{P}(j) = e^{-N_{\text{coh}} \bar{n}} \frac{(N_{\text{coh}} \bar{n})^j}{j!} \quad (\text{I,36})$$

Le signal mesuré par l'analyseur s'écrit alors :

$$\langle N_k(0) N(\tau) \rangle = \sum_{j=k+1}^{\infty} \mathcal{P}(j) \bar{n} \left[N_{\text{coh}} + \frac{j - N_{\text{coh}} \bar{n}}{1 + \bar{n}} \right] e^{-2\Gamma\tau} \quad (\text{I,37})$$

Dans cette expression interviennent les sommes :

$$\sum_{j=k+1}^{\infty} \mathcal{P}(j) = \langle N_k \rangle \quad (\text{I,38})$$

et

$$\begin{aligned} \sum_{j=k+1}^{\infty} j \mathcal{P}(j) &= e^{-N_{\text{coh}} \bar{n}} N_{\text{coh}} \bar{n} \sum_{j=k}^{\infty} \frac{(N_{\text{coh}} \bar{n})^j}{j!} \\ &= N_{\text{coh}} \bar{n} \langle N_{k-1} \rangle \end{aligned} \quad (\text{I,39})$$

Le signal détecté s'écrit ainsi :

$$\langle N_k(0) N(\tau) \rangle = \langle N_k \rangle \langle N \rangle \left[1 + \frac{\bar{n}}{1+\bar{n}} \left(\frac{\langle N_{k-1} \rangle}{\langle N_k \rangle} - 1 \right) e^{-2\Gamma\tau} \right] \quad (\text{I,40})$$

On voit que l'amplitude du signal exponentiel n'est plus une fonction simple de k comme dans le cas où $N_{\text{coh}} \leq 1$; il faut en effet tenir compte des contributions de toutes les aires de cohérence et, en particulier, celles qui n'ont fourni aucun photoélectron entre 0 et θ donnent une contribution négative au signal exponentiel (comme l'indique l'équation I,33 avec $m_i = 0$). Les valeurs de $\langle N_k \rangle$ peuvent être

calculées numériquement pour différentes valeurs de $N_{\text{coh}} \bar{n}$ et k . Nous donnons quelques exemples sur le graphique 8.

Pour un temps de mesure donné T_{tot} (en prenant θ pour unité de temps), on a :

$$\frac{\text{signal}}{\text{bruit}} = \frac{\bar{n}}{1+\bar{n}} \left[\frac{\langle N_{k-1} \rangle}{\langle N_k \rangle} - 1 \right] \sqrt{\langle N_k \rangle \langle \bar{n} N_{\text{coh}} \rangle T_{\text{tot}}}$$

Dans le cas particulier où $\bar{n} = 0,1$ et $N_{\text{coh}} = 10$, on peut calculer que $(\text{signal}/\text{bruit})_{\text{opt}}$ correspond à $k = 1$ et vaut, pour $T_{\text{tot}} = 10^6 \theta$:

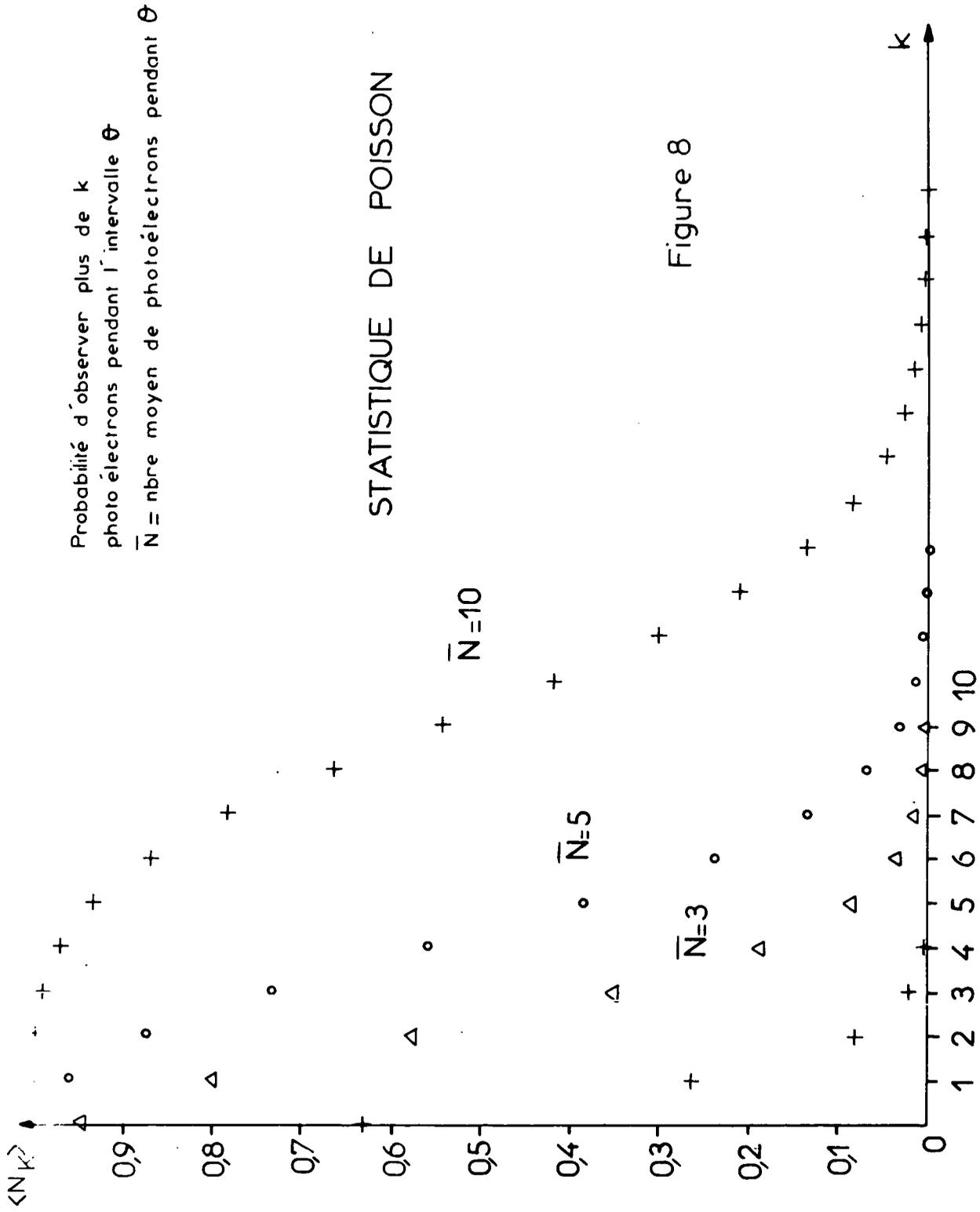
$(\text{signal}/\text{bruit})_{\text{opt}} \sim 70$; ce résultat n'est que légèrement inférieur à la valeur 90 trouvée pour $\bar{n} = 0,1$, $N_{\text{coh}} \leq 1$ et $k = 0$.

On voit donc que même dans les méthodes de comptage, le rapport signal sur bruit dépend très peu du nombre d'aires de cohérence détectées, à condition de choisir dans chaque cas la meilleure valeur de k .

Notons enfin que toutes ces expériences de mesure de spectres sont faites en utilisant des lasers multimodes dont la largeur globale est très supérieure aux largeurs mesurées. On montre néanmoins (CUMMINS et SWINNEY, 1970, § 4.2) que, tant que la séparation de deux modes adjacents est grande devant les largeurs mesurées, les effets de chacun des modes s'ajoutent sans modifier la forme du signal. Le laser utilisé ayant une longueur $d = 1$ m., deux modes longitudinaux sont séparés par $c/2d = 150$ MHz, ce qui est bien supérieur aux plus grandes largeurs mesurées ($\sim 10^4$ Hz).

Nous avons ainsi présenté dans ce chapitre une méthode simple et très précise de mesure de largeurs de spectre ; elle peut s'appliquer à des raies de largeurs comprises entre quelques Hz et $10^4 \sim 10^5$ Hz.

La méthode étant insensible aux fluctuations (lentes) de l'intensité du laser, on peut choisir des temps de mesure très longs, ce qui améliore la précision des résultats. On peut ainsi analyser des raies de très faible intensité à condition d'y consacrer un temps suffisamment long.



Nous avons utilisé cette méthode pour mesurer la largeur de la raie centrale diffusée par un mélange binaire au voisinage du point critique de démixion. Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, le voisinage du point critique affine considérablement la raie correspondant au mode de diffusion de masse et rend cette méthode parfaitement adéquate.

II - DIFFUSION DE LA LUMIERE PAR UN MELANGE BINAIRE AU VOISINAGE DE T_c

II.1. Présentation des phénomènes critiques

La matière peut exister sous plusieurs phases, ayant chacune des propriétés physiques très différentes. Le passage d'une phase à l'autre est en général un processus abrupt, appelé transition du premier ordre.

On peut, néanmoins, en changeant la température ou d'autres paramètres thermodynamiques du système, rendre les deux phases de plus en plus semblables jusqu'à ce que, au point critique, toute différence soit éliminée : on peut alors passer continuellement d'une phase à l'autre par une transition dite du deuxième ordre. Plus précisément, tandis que lors d'une transition du premier ordre une ou plusieurs dérivées des potentiels thermodynamiques (entropie $S = - \frac{\partial G}{\partial T}$, magnétisation $M = - \frac{\partial F}{\partial H}$ par exemple) sont discontinues, seules les dérivées d'ordre supérieur (compressibilité, chaleur spécifique, susceptibilité, etc...) sont discontinues ou divergentes lors d'une transition du deuxième ordre.

On peut décrire ce type de transitions par un paramètre d'ordre "p" qui mesure l'écart du système par rapport au point critique. En dessous du point critique, "p" peut avoir différentes valeurs pour chacune des phases du système. Lorsque la température T tend vers la température critique T_c , "p" tend vers zéro d'une manière continue, définissant ainsi l'exposant critique β

$$p \propto |T - T_c|^\beta \quad (\text{II}, 1)$$

Au voisinage du point critique, l'état du système peut être représenté schématiquement par la figure 9.

.../...

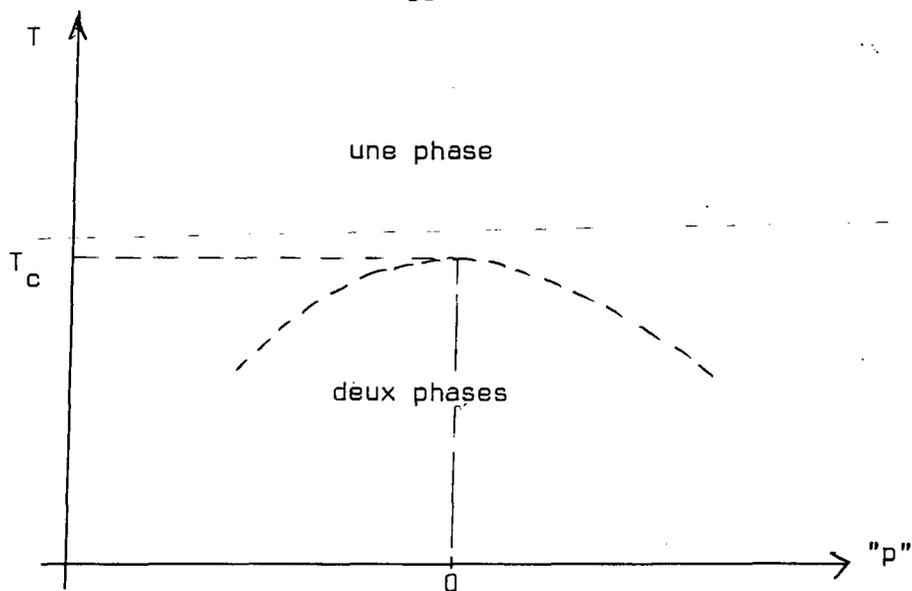


FIGURE 9

Le trait en pointillé délimite la région où le système peut exister à la fois sous deux phases.

Il existe de nombreux exemples de transition du deuxième ordre. Le plus familier est le cas d'un fluide pur : dans le diagramme thermodynamique à trois dimensions T, P, ρ , la courbe de coexistence de la vapeur et du liquide se termine en un point qui définit la température, la pression et la densité critique du système. "p" est dans ce cas la densité ρ de la vapeur (ou du liquide) moins la densité critique ρ_c . Le passage de l'état liquide à l'état vapeur est une transition du premier ordre pour $T < T_c$ et devient du deuxième ordre pour $T = T_c$.

On observe également une transition du deuxième ordre à la température de Curie T_c d'un ferromagnétique : le paramètre d'ordre désigne alors la magnétisation spontanée de l'échantillon, $M_0(T)$, qui n'existe que pour $T < T_c$ et est proportionnelle à $(T_c - T)^\beta$ au voisinage de T_c .

Le cas qui nous intéresse enfin est celui d'un mélange binaire de deux liquides A et B.

Définissons tout d'abord les caractéristiques de ce mélange.

Soient n_A et n_B les nombres de molécules de A et B dans 1 gramme du mélange. Si m_A et m_B sont les masses moléculaires de A et B, on a la relation :

$$n_A m_A + n_B m_B = 1 \quad (\text{II},2)$$

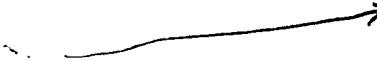
On voit que les proportions du mélange sont entièrement déterminées par la connaissance de la concentration c du constituant A (par exemple) :

$$c = n_A m_A \quad (\text{II},3)$$

A volume et entropie constants, toute variation de n_A et n_B entraîne une variation de l'énergie interne du système égale à :

$$d\varepsilon = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (\text{II},4)$$

où μ_A et μ_B sont les potentiels chimiques des constituants A et B dans le mélange. La variation de l'énergie interne peut encore s'écrire :



$d\varepsilon = \mu dc$

(II,5)

définissant ainsi le potentiel chimique du mélange :

$$\mu = \frac{\mu_A}{m_A} - \frac{\mu_B}{m_B}$$

(II,6)

Certains mélanges, préparés à une concentration c_0 , à une température T_1 , se séparent en deux phases qui sont chacune des mélanges de concentrations c_1 et c'_1 (voir figure 10).

Lorsqu'on élève la température, les concentrations c_1 et c'_1 se rapprochent l'une de l'autre jusqu'à ce que, pour $T = T_0$, le système ne comporte plus qu'une phase de concentration c_0 . La température T_0 de la transition est une fonction de la concentration c_0 et passé par un maximum ^{*)} qui correspond

.../...

*) ou dans certains cas par un minimum

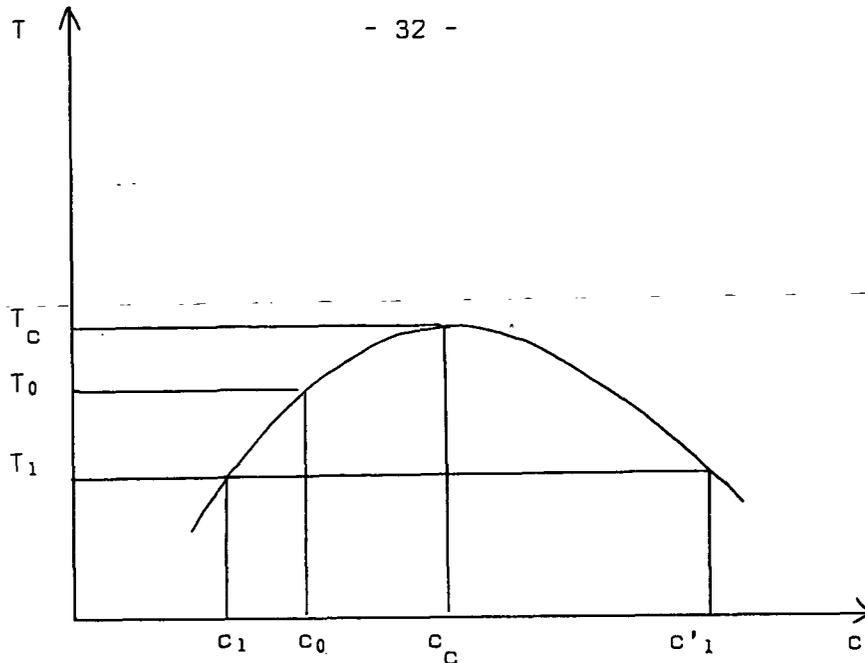


FIGURE 10

au point critique et définit ainsi la température et la concentration critiques T_c et c_c . Le paramètre d'ordre de la transition est dans ce cas

$$"p" = c - c_c$$

Pour un mélange ayant la concentration critique, on voit que, à une température $T = T_c - dT$, les deux phases qui coexistent ont des concentrations aussi voisines que l'on veut : $c_1 = c_c - dc$ et $c'_1 = c_c + dc$ avec $dc \propto (dT)^\beta$. La condition d'équilibre s'écrit :

$$\mu(P, T, c) = \mu(P, T, c+dc) \quad ?$$

ce qui entraîne :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P, T} = 0 \quad \text{au point critique} \quad (II,7)$$

Ceci permet de définir un deuxième exposant critique γ :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P, T} = (T - T_c)^\gamma \quad \text{au voisinage de } T_c \quad (II,8)$$

.../...

D'après la théorie thermodynamique des fluctuations thermiques, le carré moyen de la fluctuation de la concentration est inversement proportionnel à $(\partial\mu/\partial c)_{P,T}$ (cf. § II.5.a.). Il en résulte que l'amplitude des fluctuations de concentration devient très importante lorsque $T \rightarrow T_c$, ce qui donne naissance à l'opalescence critique, phénomène le plus marquant du point critique.

Le comportement d'un système au voisinage du point critique est l'un des rares problèmes de la physique classique qui ne soit pas encore complètement élucidé. Nous avons cherché à déterminer avec précision le comportement de différents paramètres thermodynamiques du mélange en étudiant les caractéristiques de la lumière qu'il diffuse.

II.2. Introduction à la diffusion de la lumière

Après les travaux de Rayleigh sur la diffusion moléculaire de la lumière dans l'atmosphère, SMOLUCHOWSKY (1908) et EINSTEIN (1910) ont établi la théorie de la diffusion de la lumière par un milieu dense et homogène, et ont montré que ce sont les fluctuations de la constante diélectrique du milieu qui sont à l'origine de la lumière diffusée dans toute direction autre que la direction de propagation de la lumière incidente. Dans le cas des mélanges binaires, ce sont à la fois les fluctuations de la densité moyenne du mélange et de la concentration c (d'un des deux composants) qui font varier la constante diélectrique du milieu ϵ : *)

↗ notation

$$\langle (\Delta\epsilon)^2 \rangle = \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial\rho} \right)_{c,T}^2 \langle (\Delta\rho)^2 \rangle + \left(\frac{\partial\epsilon}{\partial c} \right)^2 \langle (\Delta c)^2 \rangle \quad (\text{II,9})$$

.../...

! temp?

*) Dans la plupart des cas $(\partial\epsilon/\partial T)$ est négligeable, c'est-à-dire que les fluctuations de température au sein du mélange ne contribuent pas à la diffusion. On a également négligé le terme de la forme

$$\frac{\partial^2\epsilon}{\partial\rho\partial c} \langle \Delta\rho \Delta c \rangle, \text{ ce qui est justifié par la suite (cf. page 36).}$$

Par la suite, en appliquant l'approche de VAN HOVE (1954) à la diffusion des photons, KOMAROV et FISHER (1963) ont montré que le spectre et la dépendance angulaire de l'intensité diffusée $I(k, \omega)$ était proportionnelle à la transformée de Fourier dans le temps et l'espace de la fonction de corrélation spatio-temporelle

$$\langle \epsilon(r, t) \epsilon^*(r+r', t+\tau) \rangle = \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial \rho} \right)^2 \langle \rho(r, t) \rho^*(r+r', t+\tau) \rangle + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial c} \right)^2 \langle c(r, t) c^*(r+r', t+\tau) \rangle \quad (\text{II}, 10)$$

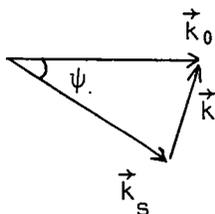
Soit :

$$I(k, \omega) = A \int_V \int_{-\infty}^{+\infty} e^{i(\omega\tau - k \cdot r')} \langle \epsilon(r, t) \epsilon^*(r+r', t+\tau) \rangle dr' d\tau \quad (\text{II}, 11)$$

où k et ω sont les variations de vecteur d'onde et de fréquence entre la lumière incidente et la lumière diffusée et A est un paramètre qui dépend des dimensions du volume diffusant et des caractéristiques de la lumière incidente. La conservation de la quantité de mouvement relie le vecteur d'onde \vec{k} de la fluctuation $\langle \epsilon_k \epsilon_k^* \rangle$ à \vec{k}_0 et \vec{k}_s , vecteurs d'onde de la lumière incidente et de la lumière diffusée :

$$\vec{k}_0 = \vec{k}_s + \vec{k} \quad (\text{II}, 12)$$

Cette égalité vectorielle est représentée ci-dessous :



ψ est l'angle de diffusion.

Lors de la diffusion, la variation relative de l'énergie du photon diffusé est négligeable (typiquement de l'ordre de 10^{-6}) et l'on a :

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}_s| = k_0 \quad (\text{II}, 13)$$

.../...

L'équation (II,12) implique alors :

$$|\vec{k}| = 2k_0 \sin \frac{\psi}{2} \quad (II,14)$$

avec $k_0 = (2\pi/\lambda_0) n_0$, où λ_0 est la longueur d'onde de la lumière incidente et n_0 l'indice de réfraction du milieu.

L'intensité diffusée dans un angle solide $d\Omega$ autour de la direction ψ et dans un intervalle spectral $\omega_s, \omega_s + d\omega$ est donnée par :

$$I(k, \omega_s) = I_0 \frac{V^2 \sin^2 \psi'}{16\pi^2 \lambda_0^4} \int d\tau e^{-i(\omega_s - \omega_0)\tau} \langle \epsilon_k^*(t) \epsilon_k(t+\tau) \rangle \quad (II,15)$$

où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, de longueur d'onde λ_0 et de fréquence ω_0 , V est le volume diffusant et ψ' est l'angle que fait la polarisation du faisceau incident avec la direction d'observation.

La forme du spectre de diffusion sera reliée aux paramètres thermodynamiques du système en faisant l'hypothèse suivante, proposée par LANDAU et PLACZEK (1934) : un système, sujet à des fluctuations thermiques, retourne à l'équilibre de la même manière que s'il avait été perturbé par une force extérieure et aléatoire. Cette hypothèse concentre d'une part toute la partie aléatoire du problème sur les conditions initiales ($t = 0$), dont on peut calculer les valeurs moyennes par la théorie des fluctuations thermiques (LANDAU et LIFSHITZ, éd. 1967, chap. XII). Par ailleurs, elle suppose que le système obéit, pour $t > 0$, aux équations de l'hydrodynamique, ce qui est justifié puisque les temps de mesure sont très longs par rapport aux temps de collision entre molécules du système.

II.3. Equations de l'hydrodynamique

II.3.a. Rappel des équations

Ces équations décrivent les lois de conservation dans le système soumis à de petites variations ρ_1, c_1, P_1, T_1 de la densité, concentration, pression et température autour de leurs valeurs d'équilibre ρ_0, c_0, P_0, T_0 .

Précisons que ρ_0 désigne la densité moyenne du mélange, considéré comme homogène. On désigne par ρ_1 les variations de ρ_0 à concentration constante. Ceci entraîne l'absence de corrélations entre ρ_1 et c_1 (STOCKMAYER, 1950). Toute variation $\Delta\rho$ de la densité est une combinaison linéaire de ρ_1 et c_1 : $\Delta\rho = \rho_1 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial c}\right)_{T,P} c_1$.

- Conservation globale de la masse :

Dans un petit volume donné, la masse de fluide varie de la quantité correspondant au fluide qui y entre ou en sort. Si \vec{v} est la vitesse de l'ensemble du fluide, on a :

$$\frac{\partial\rho_1}{\partial t} + \text{div}(\rho_0\vec{v}) = 0 \quad (\text{II},16)$$

- Conservation de la concentration :

Sous l'effet des gradients de concentration, température et pression, il existe au sein du système un flux de diffusion des particules \vec{i} . En première approximation, \vec{i} est une fonction linéaire des divers gradients :

$$\vec{i} = -\rho_0 D \left(\text{grad } c_1 + \frac{k_T}{T_0} \text{grad } T_1 + \frac{k_P}{P_0} \text{grad } P_1 \right) \quad (\text{II},17)$$

D est appelé coefficient de transfert de masse et a pour expression (LANDAU et LIFSHITZ

$$D = \frac{\alpha}{\rho_0} \left(\frac{\partial\mu}{\partial c} \right)_{P,T} \quad (\text{II},18)$$

où α est appelé conductivité de concentration (par analogie avec λ , conductivité thermique). $k_T D$ désigne le coefficient de diffusion thermique, et $k_P D$ le coefficient de diffusion due à la pression. Sous l'effet de ce flux, la concentration c varie et l'on a :

$$\rho_0 \frac{\partial c_1}{\partial t} + \text{div} \vec{i} = 0 \quad (\text{II},19)$$

Soit :

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \left[\nabla^2 c_1 + \frac{k_T}{T_0} \nabla^2 T_1 + \frac{k_P}{P_0} \nabla^2 P_1 \right] \quad (\text{II},20)$$

- Conservation de la quantité de mouvement :

L'équation de Navier-Stokes traduit le bilan du transfert de la quantité de mouvement dû à des phénomènes réversibles (mouvement des particules, forces de pression agissant sur le fluide) ou irréversible (viscosité du fluide) :

$$\rho_0 \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = - \text{grad } P_1 + \left(\frac{4}{3} \eta_c + \eta_v \right) \text{grad div } \vec{v} \quad (\text{II},21)$$

où η_c est la viscosité cinétique et η_v la viscosité de volume. On a supposé qu'il n'y avait pas de mouvement macroscopique d'ensemble des particules et on a négligé les termes quadratiques en $|\vec{v}|$. On appellera viscosité longitudinale

$$\eta_L = \frac{4}{3} \eta_c + \eta_v \quad (\text{II},22)$$

- Conservation de l'énergie :

Le flux d'énergie est dû aux mouvements des particules, aux frictions internes, et à la conduction thermique. La conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{1}{2} \rho v^2 + \rho \epsilon \right] = -\text{div} \left[\rho \vec{v} \left(\frac{1}{2} v^2 + w \right) - \vec{v} \cdot \vec{\sigma}' + \vec{q} \right] \quad (\text{II},23)$$

où ϵ et w sont l'énergie interne et l'enthalpie de l'unité de masse du système, $\vec{\sigma}'$ le tenseur de viscosité et \vec{q} le flux de chaleur. Les variations d'énergie interne peuvent être exprimées en fonction des variations d'entropie ds , de densité $d\rho$ et de concentration dc :

$$d\epsilon = T ds + \frac{P}{\rho^2} d\rho + \mu dc \quad (\text{II},24)$$

Dans le cas où l'on suppose qu'il n'y a pas de mouvement d'ensemble du fluide, on peut montrer (voir LANDAU et LIFSHITZ, ed. 1959, p. 225) que l'équation (II,23) se réduit à :

$$\rho_0 T_0 \frac{\partial s}{\partial t} + \text{div} (q - \mu i) = 0 \quad (\text{II},25)$$

avec

$$\text{div} (q - \mu i) = \left[k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P,T} - T_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,c} \right] \text{div } i - \lambda \nabla^2 T_1$$

où λ est la conductivité thermique du mélange.

.../...

Soit, en tenant compte de (II,19) :

$$\operatorname{div} (q - \mu i) = - \left[k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P,T} - T_0 \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,c} \right] \rho_0 \frac{\partial c}{\partial t} - \lambda \nabla^2 T_1 \quad (\text{II,26})$$

Exprimant alors les variations de l'entropie en fonction des variations de température, pression et concentration, on obtient :

$$\frac{\partial s}{\partial t} = \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{c,P} \frac{\partial T_1}{\partial t} + \left(\frac{\partial s}{\partial c} \right)_{T,P} \frac{\partial c_1}{\partial t} + \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_{T,c} \frac{\partial P_1}{\partial t} \quad (\text{II,27})$$

Remplaçons alors dans (II,25) $\frac{\partial s}{\partial t}$ par son expression (II,27) et en tenant compte des égalités thermodynamiques :

$$\left(\frac{\partial s}{\partial c} \right)_{P,T} = - \left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P,c}$$

et

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_{c,P} = \frac{c_p}{T_0}$$

où c_p est la chaleur spécifique du mélange à pression constante.

On obtient :

$$\rho_0 c_p \frac{\partial T_1}{\partial t} - \rho_0 k_T \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P,T} \frac{\partial c_1}{\partial t} + \rho_0 T_0 \left(\frac{\partial s}{\partial P} \right)_{T,c} \frac{\partial P_1}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T_1 \quad (\text{II,28})$$

spécifier

où λ est la conductivité thermique et c_p la chaleur spécifique à p. C^{ste}.

La méthode de résolution de ces équations, suivant une méthode suggérée par LANDAU et PLACZEK (1934) a été exposée en détail par MOUNTAIN (1966) dans le cas des fluides purs. L'addition d'une nouvelle variable c et d'une équation supplémentaire complique légèrement la résolution du système d'équations qui procède cependant de la même méthode :

. On élimine la vitesse \vec{v} en prenant la divergence de l'équation (II,21) et en utilisant la valeur de $\operatorname{div} \vec{v}$ donnée par l'équation (II,16).

. Puis, afin d'étudier l'évolution dans le temps des fluctuations ayant un vecteur d'onde donné \vec{k} , et satisfaisant à des conditions initiales connues, on applique aux équations la transformation de Fourier dans l'espace et de Laplace dans le temps.

Le système d'équations différentielles est alors remplacé par un système de trois équations à trois inconnues que l'on peut résoudre, par exemple, à l'aide d'un formalisme matriciel.

Nous décrivons successivement ces différentes étapes dans le paragraphe suivant

II.3.b. Résolution des équations (II,16)(II,20)(II,21) et (II,28)

Afin de pouvoir étudier directement l'influence du voisinage du point critique sur les fluctuations de densité $\rho_1(r,t)$ d'une part et de concentration $c_1(r,t)$ d'autre part, nous les avons choisi comme variables thermodynamiques. Les deux autres variables sont les fluctuations de températures $T_1(r,t)$ et la vitesse d'un élément de volume du fluide $v(r,t)$ *)

Pour éliminer la pression des équations du paragraphe précédent, on utilisera les relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial c} \right)_{T,c} = - \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} \right)_{P,T} \frac{v_s^2}{\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{\rho,c} = \frac{v_s^2 \alpha_p \rho_0}{\gamma}$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \rho} \right)_{T,c} = \frac{v_s^2}{\gamma}$$

où v_s est la vitesse adiabatique du son dans le milieu, γ le rapport des chaleurs spécifiques à pression et à volume constant, et α_p est le coefficient de dilatation thermique à pression constante et est donné par :

.../...

*) Un calcul complet du spectre dans le cas des mélanges a été fait également par R.D. MOUNTAIN et J.M. DEUTCH (1969) en prenant comme variables thermodynamiques la vitesse v , les fluctuations de pression P_1 , de concentration c_1 et une combinaison linéaire de T_1 et P_1 .

$$\alpha_p = - \frac{1}{\rho_0} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{P,c}$$

Après élimination de la vitesse \vec{v} , on obtient le système de trois équations :

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2} \rho_1 - \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} \nabla^2 c_1 + \frac{v_s^2 \alpha_p \rho_0}{\gamma} \nabla^2 T_1 + \left[\frac{v_s^2}{\gamma} + \frac{\eta_L}{\rho} \frac{\partial}{\partial t} \right] \nabla^2 \rho_1 = 0 \quad (\text{II},29)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} c_1 - D \left(1 - \frac{k_P}{P_0} \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} \right) \nabla^2 c_1 - D \left[\frac{k_T}{T_0} + \frac{k_P}{P_0} \frac{v_s^2}{\gamma} \alpha_p \rho_0 \right] \nabla^2 T_1 - D \frac{k_P}{P_0} \frac{v_s^2}{\gamma} \nabla^2 \rho_1 = 0 \quad (\text{II},30)$$

$$c_v \rho_0 \frac{\partial T_1}{\partial t} - \alpha_p T_0 \frac{v_s^2}{\gamma} \frac{\partial \rho_1}{\partial t} + \left[\alpha_p T_0 \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} - k_T \frac{\partial \mu}{\partial c} \rho_0 \right] \frac{\partial c_1}{\partial t} = \lambda \nabla^2 T_1 \quad (\text{II},31)$$

Transformation de Fourier-Laplace : Les transformées des fluctuations s'écrivent :

$$\rho_1(k,s) = \int_V d\vec{r} \int_0^\infty dt e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-st} \rho_1(\vec{r},t)$$

$$c_1(k,s) = \int_V d\vec{r} \int_0^\infty dt e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-st} c_1(\vec{r},t)$$

$$T_1(k,s) = \int_V d\vec{r} \int_0^\infty dt e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} e^{-st} T_1(\vec{r},t)$$

Ce sont les trois inconnues du système de trois équations que l'on peut écrire sous forme matricielle *) :

.../...

*) En toute rigueur doit figurer également dans cette équation matricielle un terme en $\dot{\rho}(k)$ provenant de la transformée de Laplace de la dérivée seconde de $\rho(k)$ (équ. II,29). Il peut être néanmoins négligé pour la raison suivante : l'équation matricielle (II,32) ne sera utilisée que pour déterminer des moyennes d'ensemble du type $\langle \rho(k,s) \rho(k) \rangle$ qui ne feront donc intervenir $\rho(k)$ que dans l'expression $\langle \dot{\rho}(k) \rho(k) \rangle$. D'après l'hypothèse de LANDAU et PLACZEK (1934) (cf. p. 35), on peut considérer que les fluctuations du milieu sont créées par une force extérieure aléatoire; ceci implique l'absence de corrélation entre $\rho(k)$ et sa dérivée par rapport au temps, soit :

$$\langle \dot{\rho}(k) \rho(k) \rangle = 0.$$

(1)
$$A \begin{pmatrix} \rho(k,s) \\ c(k,s) \\ T(k,s) \end{pmatrix} = B \begin{pmatrix} \rho(k) \\ c(k) \\ T(k) \end{pmatrix} \quad (II,32)$$

où $\rho(k)$, $c(k)$ et $T(k)$ sont les valeurs initiales des fluctuations. Les matrices A et B s'écrivent :

$$A = \begin{pmatrix} s^2 + \frac{v_s^2 k^2}{\gamma} + \eta_L \frac{k^2 s}{\rho_0} & - \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} k^2 & \frac{v_s^2 \alpha_p \rho_0 k^2}{\gamma} \\ D \frac{k_P}{P_0} \frac{v_s^2}{\gamma} k^2 & s + D \left(1 - \frac{k_P}{P_0} \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} \right) k^2 & D k^2 \left[\frac{k_T}{T_0} + \frac{k_P}{P_0} \frac{v_s^2}{\gamma} \alpha_p \rho_0 \right] \\ -s \alpha_p T_0 \frac{v_s^2}{\gamma} & s \left[\alpha_p T_0 \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} - k_T \frac{\partial \mu}{\partial c} \rho_0 \right] & \rho_0 c_V s + \lambda k^2 \end{pmatrix} \quad (II,33)$$

et

$$B = \begin{pmatrix} s + \frac{\eta_L}{\rho_0} k^2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ - \frac{\alpha_p T_0 v_s^2}{\gamma} & \alpha_p T_0 \frac{\partial \rho}{\partial c} \frac{v_s^2}{\gamma} - k_T \frac{\partial \mu}{\partial c} \rho_0 & \rho_0 c_V \end{pmatrix} \quad (II,34)$$

Résolution des équations : Les solutions du système (II,32) s'obtiennent en inversant la matrice A :

$$\begin{pmatrix} \rho(k,s) \\ c(k,s) \\ T(k,s) \end{pmatrix} = A^{-1} B \begin{pmatrix} \rho(k) \\ c(k) \\ T(k) \end{pmatrix} \quad (II,35)$$

On sait que $A^{-1} = \frac{1}{|A|} \times \tilde{A}$ où $|A|$ désigne le déterminant de la matrice A et \tilde{A}

a pour éléments de matrice les co-facteurs de la transposée de la matrice A.

.../...

Les fluctuations $\rho(k,s)$, $c(k,s)$ et $T(k,s)$ sont donc des fonctions de s ayant toutes pour dénominateur le déterminant $|A|$, qui est un polynôme du quatrième degré en s . Ses quatre racines seront appelées s_i avec $i = 1, \dots, 4$. Il est alors simple de prendre la transformée de Laplace inverse de l'équation matricielle (II,35) et on trouve :

$$\begin{pmatrix} \rho(k,t) \\ c(k,t) \\ T(k,t) \end{pmatrix} = \left(\sum_{i=1}^4 e^{s_i t} \frac{\tilde{A}_B}{|A|} \times (s - s_i) \Big|_{s=s_i} \right) \begin{pmatrix} \rho(k) \\ c(k) \\ T(k) \end{pmatrix} \quad \text{(II,36)}$$

Les quatre racines s_i représentent donc les quatre modes de relaxation communs à chacune des fluctuations; seules les intensités relatives de ces modes sont différentes pour chaque fluctuation.

- En considérant comme infiniment petit du premier ordre le rapport
- des largeurs des raies du spectre (sans couplage) : $\lambda k^2 / \rho_0 c_p$, Dk^2 , et $\eta_L k^2 / \rho_0$,
- et du déplacement Brillouin $v_s k$

et en négligeant les termes du deuxième ordre, on trouve les quatre racines suivantes :

$$\begin{aligned} s_1 &= -Dk^2 && \rightarrow \text{concentration} \\ s_2 &= - \left(\frac{\lambda}{\rho_0 c_p} + \frac{Dk_T^2}{c_p T_0} \frac{\partial \mu}{\partial c} \right) k^2 \rightarrow \text{thermique} \\ s_{3,4} &= -\Gamma_B k^2 \pm i v_s k && \text{Brillouin} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \text{Rayleigh} \\ \text{Brillouin} \end{array} \right\} \text{(II,37-a, b, c)}$$

avec :

$$\Gamma_B = \frac{1}{2} \left[\frac{\eta_L}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0} \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) + \frac{Dv_s^2}{\rho_0^2 \frac{\partial \mu}{\partial c}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} - \frac{\rho_0 \alpha_p k_T}{c_p} \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 \right] \quad \text{(II,38)}$$

.../...

au point critique !
de $\frac{dc}{dc}$, $\frac{dp}{dc}$?

Remarque : Au voisinage du point critique, le coefficient de diffusion massive D tend vers zéro et les racines s_2, s_3 et s_4 sont pratiquement les modes de relaxation des fluctuations de densité (et de température) dans un fluide pur : ces modes sont donc les racines du déterminant Δ de la matrice $A_{\text{fluide pur}}$ correspondant aux équations de l'hydrodynamique d'un fluide pur. Cette matrice s'obtient en supprimant la deuxième ligne et la deuxième colonne de la matrice A; Δ est donc le co-facteur de l'élément de matrice A_{22} , c'est-à-dire \tilde{A}_{22} . On a donc :

$$\tilde{A}_{22} \approx (s - s_2)(s - s_3)(s - s_4) \quad \text{(II,39)}$$

II.4. Spectre de la lumière diffusée

La connaissance des quatre racines s_i ainsi que l'équation matricielle (II,36) permet de calculer complètement la largeur et l'intensité des diverses raies de la lumière diffusée.

II.4.a) Position et largeur

Les deux premières solutions, étant des nombres réels, correspondent à des modes de diffusion qui ne se propagent pas. s_2 est l'analogie du mode de diffusion thermique d'un fluide pur tandis que s_1 est un mode nouveau, dit de diffusion de masse, propre au mélange binaire. La lumière diffusée par ces modes est centrée autour de la fréquence ω_0 de la lumière incidente et a pour largeur s_1 ou s_2 .

Au contraire, les deux dernières solutions comportent une partie imaginaire et correspondent donc à des fluctuations se propageant à la vitesse v_s . Les raies diffusées par ces modes sont déplacées par effet Doppler de $\pm (ou -) v_s k$, et ont pour largeur Γ_B : ce sont les analogues des deux raies Brillouin d'un fluide pur.

déplacé par la lig. pur v_s pour quoi?
largeur différente

.../...

II.4.b) Intensités

Comme on l'a vu au § II.2., les quantités qui interviennent dans le calcul de l'intensité $I(k, \omega)$ sont les transformées de Fourier temporelles des moyennes $\langle c^*(k,t) c(k) \rangle$ et $\langle \rho^*(k,t) \rho(k) \rangle$ (cf. équ. II,10 et II,15). La relation matricielle (II,36) montre que $c(k,t)$ et $\rho(k,t)$ sont des combinaisons linéaires de $c(k)$, $\rho(k)$ et $T(k)$. On sera donc amené à considérer les corrélations, à un même instant donné, entre les fluctuations de densité, de température et de concentration. On sait (LANDAU et LIFSHITZ, éd. 1967, p. 423 et 433) que les fluctuations de température sont statistiquement indépendantes des fluctuations de densité et de concentration considérées au même instant :

$$\langle c^*(k) T(k) \rangle = 0 \quad (\text{II,40-a})$$

et

$$\langle \rho^*(k) T(k) \rangle = 0 \quad (\text{II,40-b})$$

Par ailleurs, on a désigné par ρ_1 les variations de la densité moyenne du mélange à concentration constante (voir p. 36). On a donc :

$$\langle \rho^*(k) c(k) \rangle = 0 \quad (\text{II,40-c})$$

Il en résulte que l'intensité de la lumière diffusée est une fonction linéaire des auto-corrélations des fluctuations de densité d'une part et de concentration d'autre part.

Comme nous le verrons dans le § II.5.a., au voisinage de la température critique, seules les corrélations des fluctuations de concentration présentent un comportement critique. Nous allons donc chercher à voir quels modes, parmi les quatre mentionnés au paragraphe précédent, en seront affectés.

Utilisant les relations (II,36) et (II,40-a, b et c), on déduit que seul $\langle c^*(k,t) c(k) \rangle$ fait intervenir $\langle c^*(k) c(k) \rangle$, et avec le facteur $\Theta(t)$:

$$\Theta(t) = \sum_{i=1}^4 \left| e^{s_i t} \sum_{j=1}^3 \frac{\tilde{A}_{2j} B_{j2}}{|A|} (s - s_i) \right|_{s=s_i} \quad (\text{II,41})$$

.../...

Utilisant les expressions explicites des matrices A et B et la relation (II,39) qui donne la valeur de \tilde{A}_{22} , on a :

$$\sum_j \tilde{A}_{2j} B_{j2} = (s-s_2)(s-s_3)(s-s_4) B_{22} + DB_{32} \times \text{coef. ind. D}$$

Au voisinage du point critique, le terme dépendant du coefficient de diffusion de masse D devient négligeable et comme $B_{22} = 1$ et $|A| = (s-s_1)(s-s_2)(s-s_3)(s-s_4)$, $\Theta(t)$ se réduit à :

$$\Theta(t) = \sum_{i=1}^4 \left| e^{s_i t} \frac{(s-s_i)}{s-s_1} \right|_{s=s_i}$$

Soit $\theta(t) = e^{s_1 t}$ *est important* (II,42)

On voit donc qu'au voisinage du point critique, seule l'intensité du mode de constante de temps s_1 présente un accroissement anormal. Cependant le voisinage de T_c affecte également les largeurs des autres raies du spectre, comme nous le verrons dans le § II.5.c.

II.5. Le point critique. Conséquences

Nous allons étudier dans ce chapitre de quelle manière les résultats du paragraphe précédent sont affectés au voisinage du point critique. Nous préciserons à cette occasion les points que nous nous sommes attachés à vérifier expérimentalement.

II.5.a. Intensité du mode de diffusion de masse. Théorie d'Ornstein-Zernike

Le phénomène le plus marquant au voisinage de la température critique est le comportement des corrélations des fluctuations de la concentration; comme nous l'avons vu dans le § II.4.b., ce sont elles qui déterminent l'intensité du mode de diffusion de masse, soit pratiquement la totalité de la lumière diffusée quasi-élastiquement.

La théorie de ce phénomène a été faite au début du siècle par ORNSTEIN et ZERNIKE (1918), dans le cas particulier des fluides purs. Ils ont montré qu'au

voisinage du point critique la corrélation $G(r) = \frac{\langle \rho_1(0) \rho_1(r) \rangle}{\rho_2}$ entre les fluctuations de densité en deux points du fluide distants de r était de la forme

$$G(r) \propto \frac{e^{-r/\xi}}{r} \quad (\text{II,43})$$

définissant ainsi la longueur de corrélation des fluctuations ξ . Lorsque T tend vers T_c , cette longueur diverge suivant :

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu} \quad (\text{II,44})$$

définissant ainsi un nouvel exposant critique ν .

Ce résultat fut ensuite démontré de diverses manières et nous utilisons ici la méthode de LANDAU pour déterminer les caractéristiques des corrélations des fluctuations de concentration dans un mélange binaire.

Comme on l'a vu dans le § II.2. le calcul de l'intensité diffusée à un angle ψ fait intervenir la transformée de Fourier spatiale de la fonction de corrélation des fluctuations de concentration :

$$\begin{aligned} \langle |c_k|^2 \rangle &= \langle c_k c_{-k} \rangle \\ &= \frac{1}{V} \int_V \langle c_1(0) c_1^*(r) \rangle e^{ikr} dr \end{aligned} \quad (\text{II,45})$$

Cette transformée de Fourier est le carré moyen de la fluctuation c_k et peut être déterminée à partir de la probabilité w_k d'observer une telle fluctuation :

$$w_k = e^{-\frac{\Delta S_k}{k_B}} \quad (\text{II,46})$$

où k_B est la constante de Boltzmann et ΔS_k est la variation d'entropie du système associée à l'apparition de la fluctuation c_k . Lors d'une transformation à volume constant, la variation totale d'entropie ΔS_{tot} est reliée à la variation d'énergie interne totale du système soumis à des fluctuations de concentration (LANDAU et LIFSHITZ, éd. 1967, p. 77) :

$$\Delta S_{\text{tot}} = - \frac{\Delta F_{\text{tot}}}{T} \quad (\text{II,47})$$

ΔF_{tot} est la somme sur tout le volume V des variations d'énergie interne locale $\Delta F(r)$:

$$\Delta F_{\text{totale}} = \int_V \Delta F(r) dr \quad (\text{II,48})$$

Le système étant inhomogène, $\Delta F(r)$ est une fonction non seulement de $c_1(r)$, mais également du gradient de la concentration $\nabla c_1(r)$. On supposera (et c'est là l'hypothèse la plus contestée de cette théorie) que $\Delta F(r)$ peut être décomposée en série de Taylor même au voisinage de T_c . L'intégration sur le volume figurant dans l'équation (II,48) fait disparaître les termes du premier ordre en c_1 (du fait de la conservation du nombre de particules) et du premier ordre en ∇c_1 (par raison de symétrie). Les termes du deuxième ordre sont de la forme :

$$\Delta F(r) = \frac{1}{2} [a_1 c_1^2 + b_1 (\nabla c_1)^2] \quad (\text{II,49})$$

En introduisant la transformée de Fourier de c_1 et après intégration sur le volume, on obtient :

$$\begin{aligned} \Delta F_{\text{totale}} &= \frac{1}{2} V \int dk (a_1 + b_1 k^2) c_k c_{-k} \\ &= \int dk \Delta F_k \end{aligned} \quad (\text{II,50})$$

Utilisant alors la relation (II,47), on en déduit :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_k}{k_B} &= - \frac{\Delta F_k}{k_B T} \\ &= - \frac{1}{2} \frac{V}{k_B T} (a_1 + b_1 k^2) |c_k|^2 \end{aligned} \quad (\text{II,51})$$

Les fluctuations c_k obéissent donc à une distribution de Gauss (équ. II,46) et leur carré moyen est donné par :

$$\langle |c_k|^2 \rangle = \frac{k_B T}{V (a_1 + b_1 k^2)} \quad (\text{II,52})$$

.../...

Notons qu'il était indispensable dans ce calcul de tenir compte des gradients de concentration car le coefficient a_1 défini par l'équation (II,49) n'est autre que :

$$a_1 = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial c^2} \right)_T = \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T \quad (II,53)$$

Ce coefficient s'annule au point critique comme $|T - T_c|^\gamma$. Il en résulte que l'amplitude des fluctuations de concentration ainsi donc que l'intensité de la lumière diffusée $I(k)$ croît énormément au voisinage de T_c et l'on a :

$$? \quad \lim_{k \rightarrow 0} I(k) \propto \frac{1}{\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T} \propto |T - T_c|^{-\gamma} \quad (II,54)$$

⌋ Nous avons cherché à vérifier expérimentalement l'expression (II,52) en mesurant l'intensité totale diffusée en fonction de la température à k fixé. Ces expériences permettent de déterminer l'exposant critique γ .

A partir de l'équation (II,52), on peut retrouver simplement l'analogie pour les mélanges de l'expression de Ornstein et Zernike (voir équ. II,43). Les corrélations entre les concentrations en deux points r_1 et r_2 du fluide peuvent s'évaluer ainsi : considérons, autour de r_1 et r_2 , deux volumes dV_1 et dV_2 infiniment petits tels que la probabilité qu'ils contiennent plus d'une particule du constituant A soit négligeable. La probabilité qu'il y ait une particule A à la fois dans dV_1 et dV_2 s'écrit *) :

$$\frac{\rho_0^2}{m_A^2} \langle c(r_1)dV_1 c(r_2)dV_2 \rangle = \frac{\rho_0^2}{m_A^2} \cdot \bar{c}^2 dV_1 dV_2 g(r_1-r_2) + \bar{c} \frac{\rho_0}{m_A} dV_1 dV_2 \delta(r_1-r_2) \quad (II,55)$$

.../...

*) Rappelons que $c(r)$ est la masse du composant A dans l'unité de masse de fluide autour du point r . m_A étant la masse moléculaire de A, le nombre de particules A par unité de volume est $\frac{\rho_0}{m_A} c(r)$.

Cette équation définit la fonction de corrélation $g(r)$ avec $r = r_1 - r_2$. Le deuxième terme du deuxième membre correspond au fait que si $r_1 = r_2$, toute particule dans dV_1 se trouve automatiquement dans dV_2 .

La fonction de corrélation $g(r)$ est une mesure (normée à l'unité) des corrélations entre les concentrations en deux points distants de r .

Lorsque $r \rightarrow \infty$, $c(r_1)$ et $c(r_2)$ ne sont plus corrélés et $g(r) \rightarrow 1$.

On introduit alors la fonction de corrélation nette :

$$G(r) = g(r) - 1 \quad (\text{II,56})$$

qui s'annule lorsque r tend vers l'infini et est une mesure des corrélations entre les fluctuations de concentration en 2 points distants de r . L'équation (II,55) s'écrit alors :

$$\frac{\langle c_1(0) c_1(r) \rangle}{\bar{c}^2} = G(r) + \frac{\delta(r)m_A}{\bar{c} \rho_0} \quad (\text{II,57})$$

En appliquant la transformée de Fourier spatiale à cette équation, on obtient :

$$V \langle c_k c_{-k} \rangle = \bar{c}^2 G(k) + \frac{\bar{c} m_A}{\rho_0} \quad (\text{II,58})$$

Le deuxième terme du deuxième membre étant négligeable au voisinage de T_c , on a par comparaison avec (II,52) :

$$G(k) = \frac{k_B T}{\bar{c}^2 b_1 \left(\frac{a_1}{b_1} + k^2 \right)} \quad (\text{II,59})$$

Par transformée de Fourier inverse, on obtient :

$$G(r) = \frac{k_B T}{4\pi \bar{c}^2 b_1} \frac{e^{-\sqrt{\frac{a_1}{b_1}} r}}{r} \quad (\text{II,60})$$

Cette équation a bien la même forme que (II,43). Elle montre que la longueur de corrélation ξ est proportionnelle à l'inverse de la racine carrée de $\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T$.

Ceci entraîne une relation entre les exposants critiques γ et ν :

.../...

$$\gamma = 2\nu$$

(II,61)

Une correction à la théorie d'Ornstein et Zernike a été proposée par FISHER (1967) pour tenir compte des dérivées d'ordre supérieur en r dans le développement de l'énergie interne $\Delta F(r)$ (équ. II,49). Après transformation de Fourier, ces nouveaux termes sont d'ordre supérieur à 1 en k^2 et apparaissent dans les dénominateurs de $\langle |c_k|^2 \rangle$ et donc de $G(k)$ (équ. II,52 et II,59). Il en résulte que, au point critique où le coefficient a_1 s'annule, $G(k)$ n'est plus simplement proportionnel à $1/k^2$. FISHER introduit alors un nouvel exposant critique η tel que, au point critique

$$G(k) \propto \frac{1}{k^{2-\eta}}$$

ce qui, par transformée de Fourier inverse dans un espace de dimension d, implique :

$$G(r) \propto \frac{1}{r^{d-2+\eta}} \quad \text{(II,62)}$$

d ? ?

Ceci entraîne alors une modification de l'équation (II,61) (FISHER, 1967, p. 676) :

$$\gamma = \nu(2 - \eta) \quad \text{(II,63)}$$

Néanmoins, les résultats expérimentaux obtenus jusqu'à présent laissent penser que η est petit, $\lesssim 0,2$ (HELLER, 1967, p. 797). Comme on le verra dans la partie expérimentale, nos mesures sur l'intensité diffusée étant faites à k fixé ne permettent pas de mesurer directement η . Néanmoins les valeurs trouvées pour γ (par les mesures d'intensité) et pour ν (par les mesures de largeur) sont compatibles avec l'expression (II,61), qui est une conséquence de la théorie d'Ornstein et Zernike.

de quoi ?

II.5.b. Largeur du mode de diffusion de masse. Correction de Fixman

Comme on l'a signalé au paragraphe II.4.b., l'accroissement de l'intensité que nous venons de décrire est relatif aux fluctuations de concentration caractérisées par la constante de temps de relaxation s_1^{-1} évaluée précédemment

.../...

(équ. II,37-a). s_1 étant purement réel, la raie n'est pas déplacée et a pour largeur

$$\Gamma_R = D \cdot k^2$$

où D est le coefficient de diffusion de masse donné par :

$$D = \frac{\alpha}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T$$

Notons tout d'abord que pour un angle donné (k fixé), la largeur Γ_R étant proportionnelle à $\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T$, tend vers zéro (cf. équ. II,53). Néanmoins

la convergence n'est pas aussi rapide que $|T - T_c|^\gamma$: ceci est attribué au fait que la conductivité de concentration α qui apparaît dans l'expression de D est elle-même légèrement divergente au voisinage de T_c avec un exposant inférieur en valeur absolue à γ . En fait, de récentes théories (KADANOFF et SWIFT, 1968; SWIFT, 1968) montrent que D doit être proportionnel à ξ^{-1} c'est-à-dire converger vers zéro avec un exposant égal à ν .

De plus, à une température fixée T voisine de T_c , on n'observe plus la dépendance angulaire classique de la largeur, soit Γ_R proportionnel à k^2 . En effet, les fluctuations de concentration sont trop importantes au voisinage de T_c pour considérer le flux de diffusion des particules \vec{i} comme simplement proportionnel au gradient de c_1 (voir équ. II,17). Il est nécessaire d'utiliser une théorie non locale de l'hydrodynamique qui fait apparaître dans l'expression de \vec{i} (équ. II,17) des dérivées d'ordre supérieur de c_1 par rapport à r . On porte ensuite cette nouvelle valeur de \vec{i} dans l'équation d'évolution de la concentration (cf. équ. II,19). Après transformation de Fourier, on trouve, pour la fluctuation c_k , une constante de temps modifiée qui comprend des termes d'ordre supérieur en k^2 . En ne gardant que le premier terme correctif non nul, on peut écrire la nouvelle valeur de Γ_R sous la forme :

$$\Gamma_R = Dk^2 (1 + hk^2) \quad (\text{II,64})$$

La forme du coefficient h peut être déterminée par la remarque suivante : de nombreux auteurs (voir par exemple, KADANOFF et al (1967)) ont suggéré que la longueur de cohérence des corrélations ξ représentait l'échelle naturelle des longueurs au

voisinage du point critique; c'est-à-dire que toute longueur apparaissant dans l'équation d'état du système devrait lui être proportionnelle. Le terme hk^2 étant un nombre sans dimension, le paramètre h doit avoir la dimension du carré d'une longueur, ce qui implique :

$$h = a\xi^2 \quad (\text{II,65})$$

où a est cette fois un paramètre sans dimension.

Ce résultat peut également être obtenu suivant l'approche de FELDERHOF (1966); celui-ci a montré que les relations d'Onsager entraînent l'interdépendance des coefficients de la matrice A (équ. II,33) et des corrélations des fluctuations des variables thermodynamiques à l'instant initial. En tenant compte de l'expression de $\langle |c_k|^2 \rangle$ (équ. II,52), on peut montrer que le coefficient de diffusion de masse $D_0 = \frac{\alpha}{\rho_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T$ doit être remplacé au voisinage de T_c par :

$$D = D_0 (1 + \xi^2 k^2) \quad (\text{II,66})$$

Cette approche implique ainsi que le coefficient a , défini par la relation (II,65), est égal à l'unité.

Notons que ce développement de D en série de Taylor par rapport au paramètre ξk n'est valable que pour $\xi k \ll 1$, ce qui correspond au régime hydrodynamique.

Récemment KAWASAKI (1969 et 1970) a levé cette hypothèse et trouvé une formule générale pour Γ_R , valable quelle que soit la valeur de ξk . La limite de cette relation pour $\xi k \ll 1$ fournit l'expression :

$$\Gamma_R \propto \xi^{-1} k^2 \left[1 + \frac{3}{5} \xi^2 k^2 \right] \quad (\text{II,67})$$

c'est-à-dire qu'il prédit $a = 3/5$ et $\frac{\partial \mu}{\partial c} \propto \xi^{-1}$.

Par ailleurs, la limite inverse ($\xi k \gg 1$) entraîne une dépendance de Γ_R en k^3 , ce qui a reçu récemment une très bonne vérification expérimentale (BERGÉ et al, 1970).

TB
 Nous avons cherché à mesurer expérimentalement la valeur de Γ_R pour différentes températures et différentes valeurs de k afin de déterminer la variation des coefficients D_0 et ξ^2 avec la température et en déduire la valeur des exposants critiques correspondants.

II.5.c. Absorption du son. Divergence des viscosités

D
 Bien que les modes s_3 et s_4 , appelés modes Brillouin, ne dépendent pas explicitement de $\langle |c_k|^2 \rangle$ ou de $(\partial\mu/\partial c)$, ils sont néanmoins modifiés au voisinage de T_c . En effet, de nombreuses expériences sur les ultrasons ont révélé un amortissement anormal au voisinage de T_c . Or, rappelons que la largeur des raies Brillouin Γ_B est liée à l'absorption du son dans le milieu : les raies Brillouin sont en effet composées de la lumière diffusée par des ondes sonores, créées spontanément au sein du milieu, se propageant à la vitesse v_s du son avec une fréquence ν_B , et absorbées au bout d'un temps $\tau = 1/\alpha'v_s$ où α' est le coefficient d'absorption du milieu. De telles ondes sont représentées par :

$$e^{-t/\tau} e^{2\pi i \nu_B t}$$

et ont un spectre de diffusion :

$$S(\nu) = \frac{B}{(\nu - \nu_B)^2 + \left(\frac{1}{2\pi\tau}\right)^2}$$

de largeur

$$\Gamma_B = \frac{1}{\pi\tau} = \frac{\alpha'v_s}{\pi} \tag{II,68}$$

Il était donc intéressant d'étudier si, dans le domaine hypersonique ($\sim 10^9$ Hz) qui correspond aux fréquences sonores impliquées dans l'effet Brillouin, on observe également une absorption anormale des ondes sonores.

Il est possible de comprendre physiquement le processus d'amortissement en considérant le couplage entre une onde sonore et un mode de diffusion : les variations de température associées au passage adiabatique de l'onde créent des fluctuations de concentration qui décroissent ensuite suivant l'équation de diffusion (équ. II,19). Ce mode d'amortissement est particulièrement efficace au voisinage du point critique puisque près de T_c , une petite variation de température a un effet considérable sur les fluctuations de concentration.

Ce phénomène a été étudié principalement suivant deux approches différentes :

- L'étude de l'expression (II,38) de Γ_B :

$$\Gamma_B = \frac{k^2}{2} \left[\frac{\frac{4}{3} \eta_c + \overset{\text{vis}}{\eta_v}}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0} \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) + \frac{D v_s^2}{\rho_0^2 \frac{\partial \mu}{\partial c}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} - \frac{\rho_0 \alpha_p k_T}{c_p} \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 \right]$$

montre que seul le terme contenant les viscosités a un comportement critique. En effet, la conductivité thermique ne varie que très peu au voisinage de T_c et le deuxième terme ne contribue pas à la partie anormale de Γ_B , $(\Gamma_B)_a$. De même, le dernier terme, bien que contenant le facteur $\frac{D}{\partial \mu / \partial c} = \alpha$ qui est faiblement divergent, peut être négligé dans le domaine de température étudié, car il est multiplié par de très petits facteurs (MOUNTAIN et DEUTCH, 1969).

Plusieurs auteurs ont alors montré que l'anomalie de la viscosité de volume est beaucoup plus grande que la viscosité cinétique qui n'a au plus qu'une divergence logarithmique.

En calculant la partie anormale de la viscosité de volume soit par une théorie de perturbation (KADANOFF et SWIFT, 1968), soit en évaluant directement les fonctions de corrélation qui définissent les viscosités (KAWASAKI, 1966; KAWASAKI et TANAKA, 1967; DEUTCH et ZWANZIG, 1967), ces auteurs ont trouvé un résultat semblable à la théorie de FIXMAN (1962) qui avait suivi une approche différente discutée ci-dessous.

- FIXMAN a concentré son attention sur la variation de température au sein de l'onde sonore, qui affecte les corrélations des fluctuations de concentration; ceci, en retour, ajoute aux chaleurs spécifiques à pression et volume constant un terme critique complexe Δ . Par analogie avec la formule donnant la

vitesse adiabatique du son

$$v_s = v_T \gamma^{1/2}$$

en fonction de la vitesse isotherme v_T , il est amené à considérer une vitesse du son complexe

$$\mathcal{C} = v_T \gamma^{1/2} \quad (II,69)$$

soit :

$$\mathcal{C} = v_T \left(\frac{c_p^0 + \Delta}{c_v^0 + \Delta} \right)^{1/2} \approx v_s \left[1 + \frac{\Delta}{2c_p^0} (1 - \gamma^0) \right] \quad (II,70)$$

où c_p^0 et c_v^0 désignent les chaleurs spécifiques à pression et volume constant loin du point critique et $\gamma^0 = c_p^0/c_v^0$.

L'amplitude de l'onde sonore se propageant dans la direction Ox par exemple est de la forme :

$$e^{-i\omega t + i\omega x/\mathcal{C}} \equiv e^{-i\omega(t - \frac{x}{v})} e^{-\alpha'x} \quad (II,71)$$

Au voisinage de T_c , on trouve par identification des deux membres de (II,71) la partie anormale de la vitesse du son $v - v_s$:

$$\frac{v - v_s}{v_s} = - \frac{\gamma^0 - 1}{2c_p^0} \operatorname{Re}(\Delta) \quad (II,72)$$

et l'absorption :

$$\alpha' = \frac{\omega}{2c_p^0 v_s} (\gamma^0 - 1) \operatorname{Im}(\Delta) \quad (II,73)$$

La fonction complexe Δ dépend non seulement de la température, mais également du mélange choisi par l'intermédiaire de deux paramètres, comme il sera précisé dans la partie expérimentale.

L'expression trouvée pour α' (équ. II,73) est en bon accord avec les mesures d'atténuation des ultrasons. Nous nous sommes efforcés de la vérifier

.../...

dans le domaine des hyperfréquences, en choisissant un mélange qui avait déjà été étudié expérimentalement dans le domaine ultrasonique et pour lequel les paramètres de la théorie étaient déterminés.

Notons qu'il est possible de faire un joint entre les deux approches mentionnées ci-dessus et qui conduisent aux mêmes prédictions physiques : le problème étudié concerne les ondes sonores se propageant adiabatiquement; il en résulte que toute variation de température associée au passage de l'onde est reliée à des variations de pression. On sait que les phénomènes dissipatifs liés à des variations de pression sont décrits par la viscosité de volume. Il n'est donc pas étonnant que l'on puisse expliquer le phénomène de l'absorption anormale du son soit par une chaleur spécifique anormale, soit par une viscosité de volume anormale.

Cependant, comme on le verra dans la partie expérimentale, cette théorie n'a pas permis d'expliquer l'élargissement des raies Brillouin que nous avons observé. L'ordre de grandeur de l'absorption anormale calculée d'après (II,73) devient en effet négligeable aux fréquences hypersoniques : ceci est une conséquence du fait que le mécanisme d'amortissement (couplage entre l'onde sonore et un mode de diffusion de masse) de la théorie de Fixman ne peut s'appliquer que dans un domaine de fréquences limité. En effet, pour que le processus d'amortissement soit efficace, il faut que les variations de température associées à la propagation de l'onde sonore, de fréquence ν_{son} , soient suffisamment lentes afin d'avoir le temps de créer une variation appréciable de la concentration sur leur passage. Le temps caractéristique des variations de concentration est $(S_1)^{-1} = D^{-1} k^{-2}$.

La portée des fluctuations de concentration étant ξ , elles ont pour vecteur d'onde maximum $1/\xi$ et leur temps de relaxation est au minimum :

$$(S_1)_{\text{min}}^{-1} = D^{-1} \xi^2$$

On doit donc avoir la condition :

$$\frac{1}{\nu_{\text{son}}} \gtrsim D^{-1} \xi^2$$

qui n'est pas réalisée dans le cas de nos expériences ($\nu_{\text{son}} \sim 10^9$ Hz et $D\xi^{-2} \sim 10^7$ Hz).

.../...

Il semble donc que l'absorption anormale observée aux fréquences hyper-soniques relève d'un mécanisme différent. Notons que l'allure de la divergence observée est compatible avec celle de la divergence de la viscosité cinétique du mélange, qui a fait l'objet d'une étude indépendante

III - PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction

Nous avons étudié expérimentalement le spectre complet de la diffusion de la lumière par un mélange de deux liquides au voisinage du point de démixion critique.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ce spectre est composé de quatre raies :

- Deux d'entre elles ont pour fréquence centrale la même que celle de l'onde laser incidente, et correspondent aux modes de diffusion thermique et massique. Au voisinage de T_c , l'importance des fluctuations de concentration qui n'affecte que le mode de diffusion massique (cf. § II. 4.b) masque pratiquement la contribution du mode de diffusion thermique. Les propriétés de la raie centrale sont donc reliées aux corrélations spatiales et temporelles des fluctuations de concentration. Elle est très intense et très fine, de l'ordre de quelques centaines de Hz.
- Les deux autres sont déplacées de part et d'autre de la fréquence centrale; ces raies correspondent à la lumière diffusée par des ondes sonores créées spontanément au sein du milieu. Elles sont déplacées en fréquence d'une quantité proportionnelle à la vitesse de l'onde qui les diffuse et leur largeur, de l'ordre de quelques centaines de MHz, traduit l'amortissement du son dans le mélange.

Les ordres de grandeur des largeurs des raies étudiées étant très différentes, nous avons analysé le spectre de deux manières distinctes. La méthode présentée dans le chapitre I a été employée pour l'analyse de la raie centrale, qui sera décrite dans le paragraphe III.2. L'étude des raies Brillouin, présentée dans le § III.3. a nécessité l'emploi d'un Fabry-Perot à pression variable. L'accroissement des largeurs de ces raies au voisinage de T_c a montré une anomalie des viscosités du mélange. Nous avons alors mesuré indépendamment la viscosité cinétique du milieu en étudiant la lumière diffusée par des particules browniennes en suspension dans le mélange. Cette méthode est présentée au § III.4.; elle a fait à nouveau appel aux techniques de comptage de photons décrites dans le chapitre I.

III.2. Etude de la diffusion quasi-élastique

III.2.a. Montage expérimental

α) Echantillon. Détermination des coordonnées critiques:

Nous avons étudié principalement un mélange de nitrobenzène et de n-hexane dont la température critique est voisine de la température ambiante. Ce mélange particulier a été choisi en vue de l'étude de l'absorption des hypersons (voir § III.3.). Nous avons utilisé du nitrobenzène de "grade électronique" trois fois distillé (Eastman Kodak Co.) et du n-Hexane pur à 99,99% (Phillips Petroleum Co.).

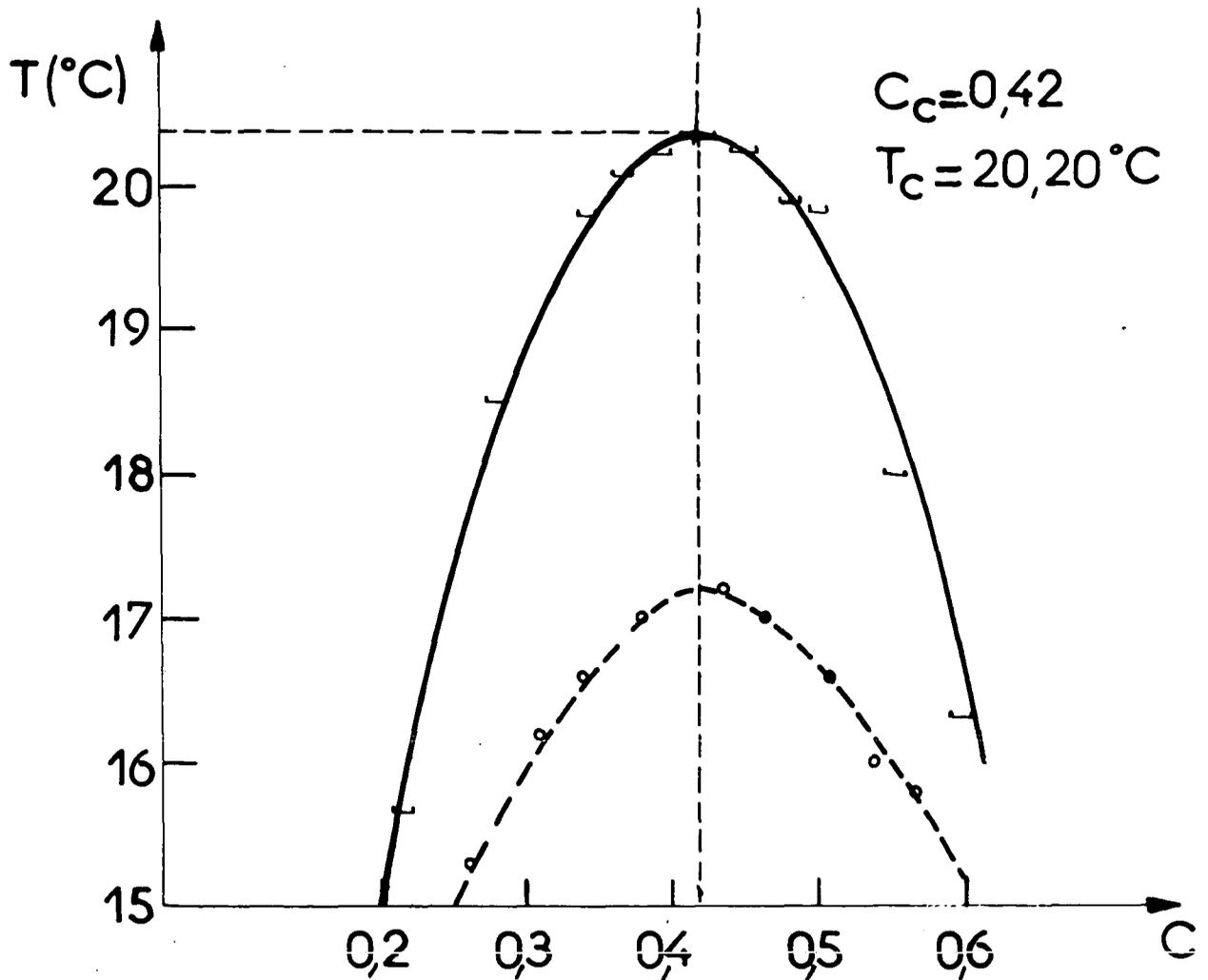
Pour déterminer les coordonnées critiques, nous avons préparé de nombreux échantillons de concentrations différentes, que nous avons placés tour à tour dans un bain thermostaté à température variable. En diminuant très lentement la température du bain, nous avons mesuré pour chaque échantillon de concentration c_i la température de transition T_i à laquelle le mélange se sépare en deux phases, ce qui se traduit par l'apparition d'un ménisque au sein du mélange. En portant les valeurs de T_i en fonction de c_i , on obtient la courbe de coexistence du mélange (figure 11, courbe en trait plein) dont le maximum indique les coordonnées du point critique. Les valeurs trouvées sont en bon accord avec les mesures antérieures de TIMMERMANS (1923). Nous avons également porté sur la même figure (courbe en traits pointillés) les points obtenus en utilisant des produits de moins grande pureté. On voit que seule la température critique semble être affectée par la présence d'impuretés dans le mélange tandis que la concentration critique reste la même *).

Une détermination plus précise des coordonnées critiques est ensuite obtenue à l'aide de la remarque suivante : chaque échantillon de concentration c_i

.../...

*) Des mesures préliminaires d'un des exposants critiques relatif à ce mélange ont donné un résultat ne différant pas sensiblement de nos résultats définitifs.

nitrobenzene+n-hexane
COURBE DE COEXISTENCE



La courbe en traits pointillés est relative à des mesures préliminaires sur un mélange de moins grande pureté.

Figure 11

est séparé pour $T < T_i$ en deux phases de concentration c_i^1 et c_i^2 (voir figure 12). Lorsque $T \rightarrow T_i$ la concentration c_i^1 (par exemple) tend vers c_i , tandis que c_i^2 tend vers c_i^* . Le mélange global ayant une concentration fixe c_i , ceci ne peut se réaliser que si les volumes des deux phases varient jusqu'à ce que pour $T = T_i$ la phase 2 ait disparu. Le ménisque séparant les deux phases s'est donc déplacé jusqu'à venir se confondre pour $T = T_i$ soit avec le fond du récipient, soit avec la surface libre du mélange. Cependant, si l'on observe un mélange de concentration critique c_c , les concentrations des deux phases c_c^1 et c_c^2 tendent toutes deux vers c_c ; les volumes respectifs des deux phases ne varient donc que très peu et pour $T = T_c$, le ménisque disparaît sans s'être auparavant déplacé.

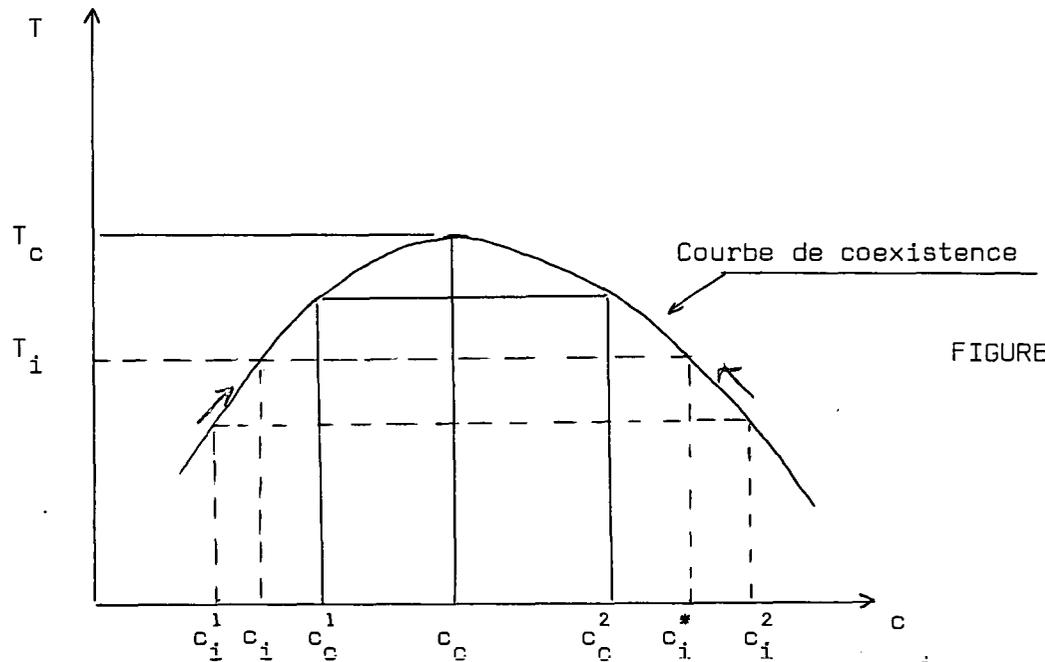


FIGURE 12

Cette caractéristique peut être utilisée pour vérifier que la concentration du mélange étudié est bien critique. On observe ensuite l'intensité I diffusée par un tel mélange au-dessus de T_c : cette intensité augmente rapidement lorsque $T \rightarrow T_c$, puis décroît brusquement lors de la transition. En faisant un enregistrement parallèle de la température T et de l'intensité I pour des valeurs décroissant-

tes de T , nous avons obtenu la valeur de T_c à quelques millièmes de degré près.

β) Contrôle et mesure de la température

Le mélange de concentration critique est placé dans une cellule cylindrique, de 5 mm de diamètre intérieur. Celle-ci est entourée d'un bain de glycérine dont l'indice de réfraction 1,48 est très voisin de celui du mélange $n_0 = 1,45$ et de celui du verre de la cellule et du récipient contenant le bain.

Le montage est placé dans une pièce dont la température, contrôlée par un conditionneur, est constante à 1°C près. Comme il est indiqué sur la figure 13, la température du bain de glycérine est maintenue constante par des circulations d'eau interne et externe contrôlées chacune par un thermostat. Les températures de ces thermostats, stabilisées à $5/100^\circ\text{C}$ près, peuvent être réglées indépendamment par deux thermomètres à contact.

La température du bain est déterminée en mesurant, à l'aide d'un potentiomètre Leeds-Northrup et d'un galvanomètre Keithley, le voltage aux bornes

. soit d'une sonde de GaAs calibrée CD 500 - C 41

. soit d'une résistance thermique Fairchild.

Ce système permet de déceler des variations de température de l'ordre du millième de degré; on peut les enregistrer en fonction du temps en utilisant le signal d'erreur du galvanomètre Keithley. Nous avons mesuré pendant une dizaine d'heures consécutives la température du bain de glycérine homogénéisé par un agitateur électrique, et nous avons vérifié qu'elle était constante à $1/100^\circ\text{C}$ près.

γ) Schéma du montage

Le montage expérimental est schématisé sur la figure 14.

La lumière incidente, émise par un laser Hélium-Néon (Spectra Physics 125), converge sur la cellule à l'aide d'une lentille $f = 33$ cm, et est absorbée à la sortie par une trappe lumineuse.

Le bain de glycérine contenant la cellule est fixé au centre (immobile) d'une table tournante portant un bras de 1 m de long sur lequel est fixé le système de détection. Ceci permet de faire varier l'angle d'observation ψ de 15° à 160° .

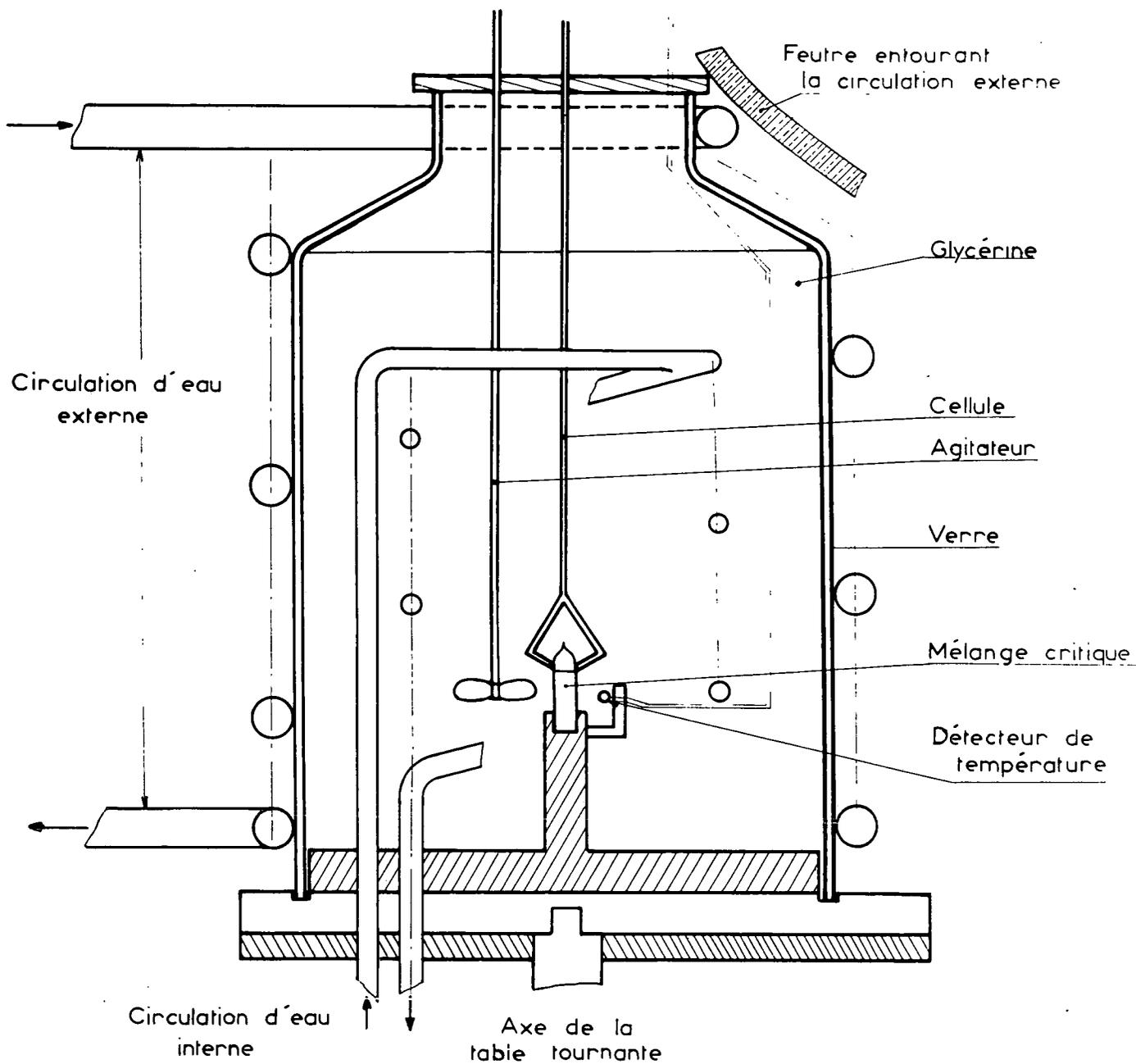
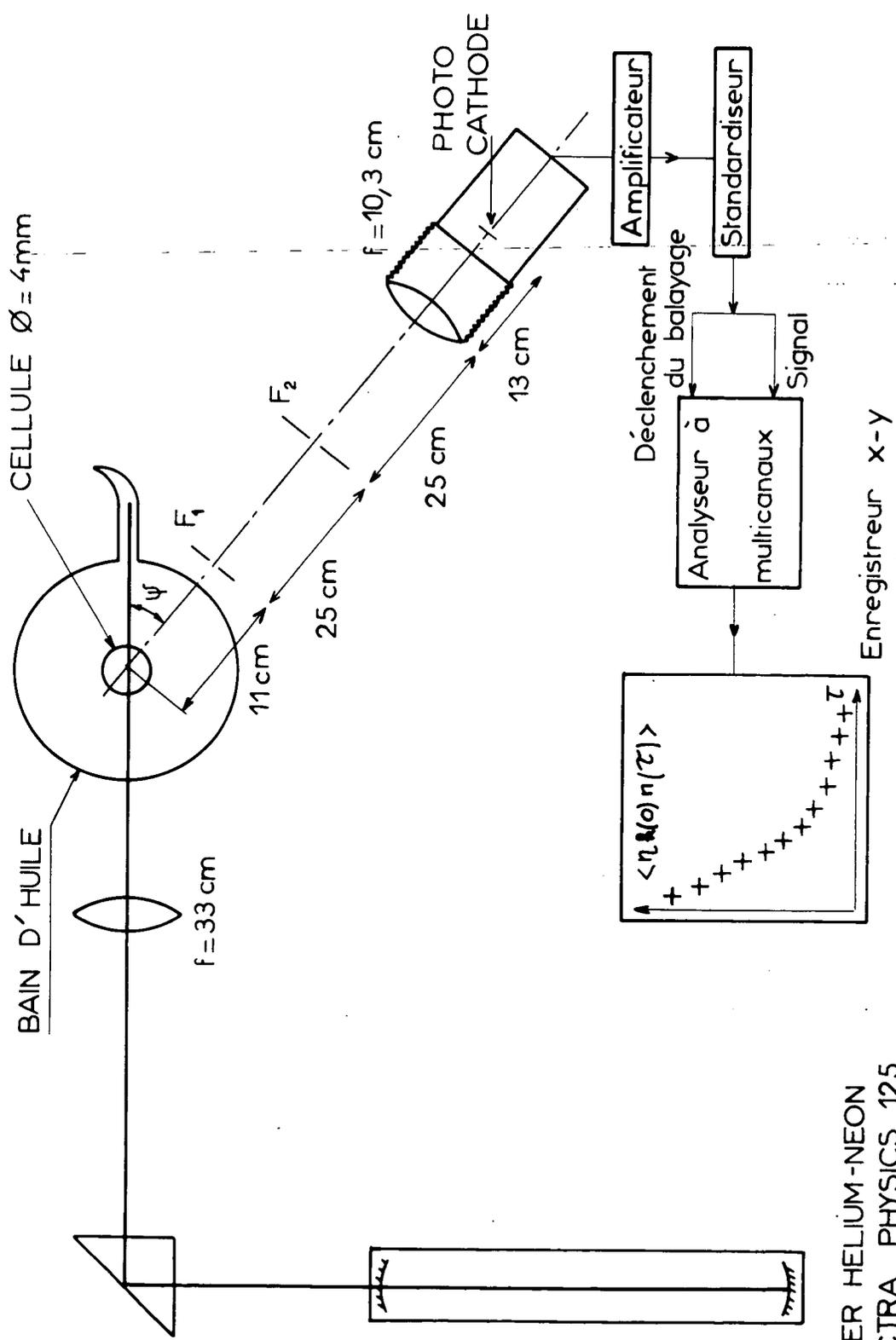


Figure 13



LASER HELIUM-NEON
SPECTRA PHYSICS 125

MONTAGE EXPERIMENTAL DE L' ETUDE DE LA DIFFUSION QUASIELASTIQUE

Figure 14

Les angles sont mesurés à l'aide d'un vernier, au $1/10^\circ$ près.

La lumière diffusée à un angle ψ est recueillie à travers deux fentes F_1 et F_2 de largeur réglable. Une lentille de focale $f = 10,3$ cm fait l'image de la deuxième fente sur la photocathode (de diamètre 2 mm) d'un photomultiplicateur ITT FW 130. Les pulses photoélectriques sont amplifiés puis standardisés par une chaîne électronique Hamner.

Les mesures de largeurs ont été faites par la méthode de comptage à deux temps grâce au montage schématisé sur la figure 3. Le diagramme plus élaboré de la figure 5 n'a été réalisé qu'à la fin de nos mesures et nous ne l'avons utilisé que pour le tester.

Les mesures d'intensité sont faites à l'aide d'un compteur qui fournit un signal continu proportionnel au nombre de pulses comptés par seconde.

III.2.b. Mesure des largeurs

Comme on l'a vu dans le chapitre II, la largeur Γ_R de la raie centrale est donnée par l'expression suivante :

$$\Gamma_R = D_0 \cdot k^2 (1 + a\xi^2 k^2)$$

où D_0 est le coefficient de diffusion de masse :

$$D_0 = \frac{\alpha}{\rho_0} \frac{\partial \mu}{\partial c}$$

et k est relié à l'angle de diffusion ψ par :

$$k = 2n_0 k_0 \sin \frac{\psi}{2}$$

En mesurant Γ_R pour différentes valeurs de ψ et de T , nous avons cherché à déterminer les variations de D_0 et de ξ lorsque T tend vers T_c .

.../...

α) Description d'une mesure

Les expériences ont été réalisées de la manière suivante : l'échantillon, préalablement secoué pour homogénéiser le mélange, est placé dans le bain à une température fixée. On laisse le système atteindre l'équilibre thermodynamique (durant plusieurs heures au voisinage immédiat du point critique). On effectue alors tour à tour les mesures de Γ_R pour des valeurs croissantes puis décroissantes de ψ .

Le temps total de chaque mesure dépend essentiellement, pour un rapport signal sur bruit donné, du nombre de pulses N_p détectés par seconde (et par angle solide de cohérence). En effet, si \bar{N}_{mem} est le nombre moyen de coups enregistrés dans chaque mémoire, le rapport signal sur bruit est au mieux de l'ordre de $\sqrt{\bar{N}_{\text{mem}}}$. Cherchons la durée T_{tot} d'une mesure pour obtenir un rapport signal sur bruit théorique de 100, soit $\bar{N}_{\text{mem}} \sim 10^4$. Pour chaque valeur de Γ_R , on choisit un temps de comptage θ de l'ordre de $1/10 \Gamma_R$ *). A chaque balayage, une mémoire compte en moyenne $\bar{n} = N_p \theta$. Si l'on utilise 50 mémoires de l'analyseur, chaque balayage dure un temps 50θ et le temps moyen entre deux balayages est de l'ordre de $1/N_p$. Pour avoir \bar{N}_{mem} coups dans chaque mémoire, il faut effectuer $\bar{N}_{\text{mem}} / \bar{n} = \bar{N}_{\text{mem}} / N_p \theta$ balayages, ce qui dure un temps total :

$$T_{\text{tot}} = \frac{\bar{N}_{\text{mem}}}{N_p \theta} \left[50 \theta + \frac{1}{N_p} \right]$$

Il faut distinguer plusieurs cas :

- taux de comptage fort : $1/N_p \ll 50 \theta$ (ce qui implique $N_p \gg \Gamma_R/5$).

Ces conditions sont réalisées au voisinage de T_c et pour de faibles angles de diffusion. On a alors typiquement $\Gamma_R \sim 10^3$ Hz et $N_p \sim 5 \cdot 10^3$ cps (l'intensité du laser est très atténuée pour éviter tout échauffement du mélange). Un rapport signal sur bruit théorique de 100 est alors obtenu pour

.../...

*) L'analyseur permet d'utiliser $10 \mu\text{s} < \theta < 99$ s et il convient d'ajouter à chaque θ le temps d'adresse d'une mémoire à l'autre qui est égal à $2,4 \mu\text{s}$ quelle que soit la valeur de θ choisie.

$$T_{\text{tot}} = \frac{50}{5 \cdot 10^3} 10^4 = 100 \text{ s}$$

- taux de comptage faible : $1/N_p \gg 50 \theta$

Loin du point critique et pour de grands angles de diffusion, on a typiquement $N_p \sim 500$ cps, et des largeurs $\Gamma_R \sim 10^4$ Hz, ce qui impose $\theta \sim 10^{-5}$ s. Pour avoir un rapport signal sur bruit de 100, il faut cette fois compter pendant un temps

$$T_{\text{tot}} = \frac{10^4}{(500)^2 10^{-5}} = 4000 \text{ s}$$

Remarquons qu'il n'est pas nécessaire pour ce type de mesure de stabiliser l'intensité du laser qui ne doit être constante que pendant le temps d'un balayage, toujours inférieur à la seconde.

Pour chaque mesure, on transcrit sur un enregistreur XY l'information contenue dans l'analyseur puis, après avoir soustrait le fond continu, on porte les points expérimentaux en échelle semi-logarithmique (figure 15). Les points expérimentaux s'alignent pratiquement sur une droite, ce qui est une vérification de la forme lorentzienne de la raie étudiée. Ce fait a été observé pour toutes les valeurs de ψ et de T étudiées : $20^\circ < \psi < 135^\circ$ et $0,01 < T - T_c < 5^\circ\text{C}$. Les points expérimentaux $y_i^{(\text{exp})}$ ($i = 1, \dots, p$ avec $15 < p < 45$) sont analysés par un ordinateur qui minimise la somme

$$S = \sum_{i=1}^p (y_i^{(\text{exp})} - y_i^{(\text{th})})^2 w_i$$

où $y_i^{(\text{th})}$ sont les points d'une droite de pente et d'ordonnée à l'origine variables et w_i dépend de la précision avec laquelle on peut déterminer $y_i^{(\text{exp})}$. La pente de la droite sur laquelle s'alignent le mieux les points expérimentaux est égale à deux fois la valeur de la largeur cherchée.

Afin de tester notre méthode, nous avons mesuré une largeur Γ_R , pour un angle ψ et une température fixés, à l'aide

- . de la méthode d'autobattelements lumineux
- . de la méthode de comptage à deux temps.

La figure 16 représente le signal de sortie de l'analyseur de fréquences, en fonction de la fréquence. Ce signal est proportionnel à la racine carrée de la puissance spectrale du photocourant et doit donc varier avec la fréquence comme

.../...

→ mesure

la racine carrée d'une courbe de Lorentz; afin de tester la précision de la mesure, nous avons également porté sur la même figure deux séries de points calculés par ordinateur et correspondant à deux valeurs voisines de Γ_R différant seulement de 10%.

Les résultats de nos mesures par la méthode de comptage sont représentés sur la figure 17 en échelle linéaire et sur la figure 18 en échelle semi-logarithmique.

Afin d'évaluer la précision des résultats, nous avons tracé sur la figure 18 trois droites correspondant à trois valeurs voisines de Γ_R . On vérifie ainsi qu'il y a bien accord entre les deux méthodes et l'on peut remarquer qu'il est plus commode d'analyser un signal exponentiel plutôt qu'un signal en forme de courbe de Lorentz *).

β) Résultats

Nous avons vérifié que dans le domaine de températures étudié, la valeur de Γ_R était donnée par l'expression (cf II,64 et II,65) :

$$\Gamma_R = D_0 k^2 (1 + a\xi^2 k^2)$$

En effet, nous avons porté sur la figure 19 Γ_R en fonction de k^2 . On voit que pour ΔT assez grand, Γ_R est bien une fonction linéaire de k^2 ; le terme correctif $a\xi^2 k^2$ ne prend de l'importance que pour $\Delta T \lesssim 0,1^\circ C$.

La figure 20 représente la valeur de Γ_R/k^2 en fonction de k^2 . On trouve pour chaque température étudiée une droite dont l'ordonnée à l'origine donne D_0 et la pente $D_0 a\xi^2$. En portant sur une échelle log-log les valeurs de D_0 et $\sqrt{a\xi}$ en fonction de ΔT (voir figure 21), on trouve que les points s'alignent sur des droites dont les pentes sont les exposants critiques γ^* et ν définis par :

$$D_0 \propto |T - T_c|^{-\gamma^*}$$

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}$$

.../...

*) Notons cependant que les temps de mesure de ces deux expériences n'étaient pas égaux, car on a volontairement limité le temps d'enregistrement du spectre de la figure 16 en raison de l'instabilité de la puissance du laser incident.

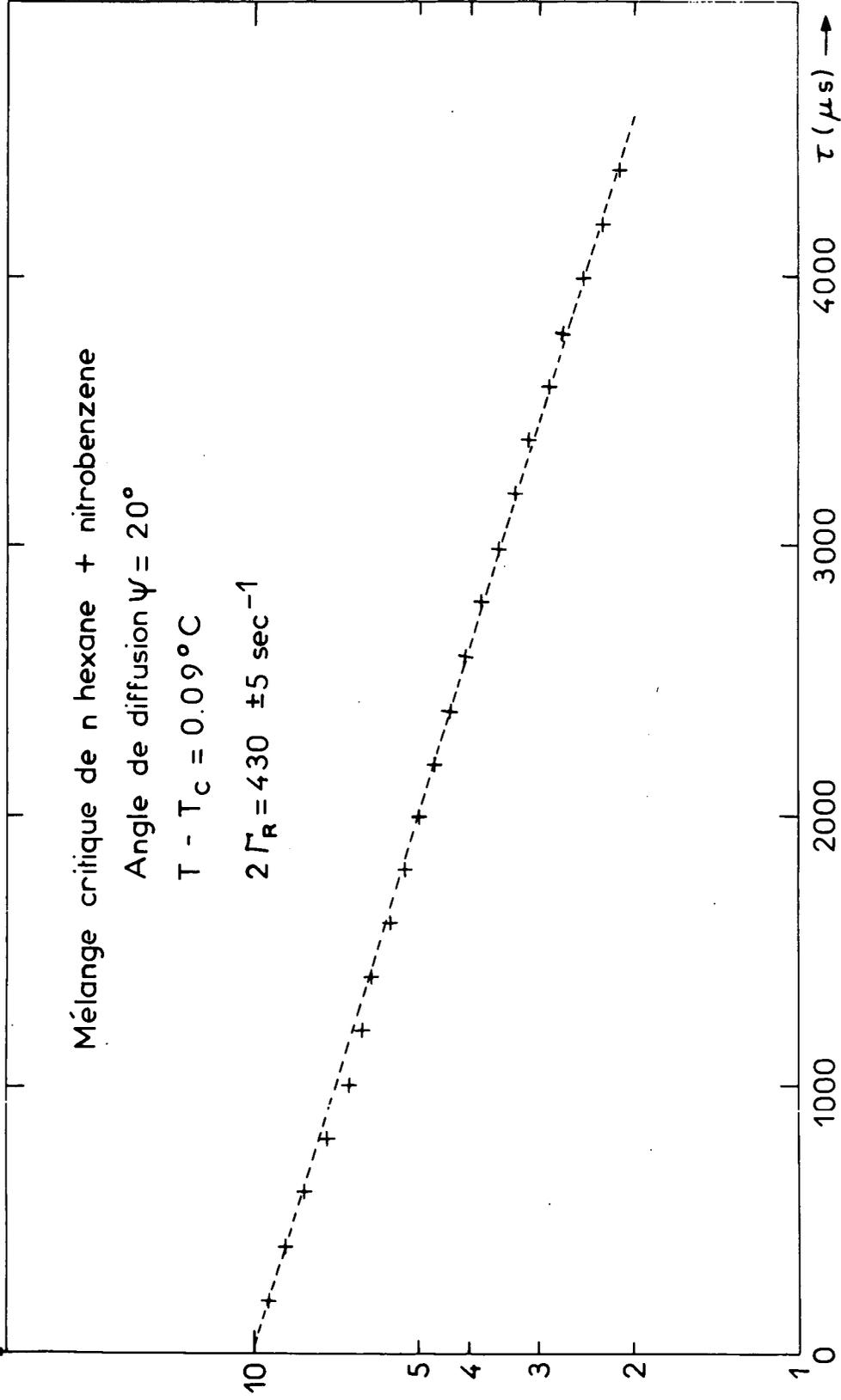
Signal de l'analyseur $S(\tau)$
unité arbitraire

Mélange critique de n hexane + nitrobenzene

Angle de diffusion $\psi = 20^\circ$

$T - T_c = 0.09^\circ\text{C}$

$2\Gamma_R = 430 \pm 5 \text{ sec}^{-1}$



SIGNAL DE L'ANALYSEUR EN ECHELLE LOGARITHMIQUE

Figure 15

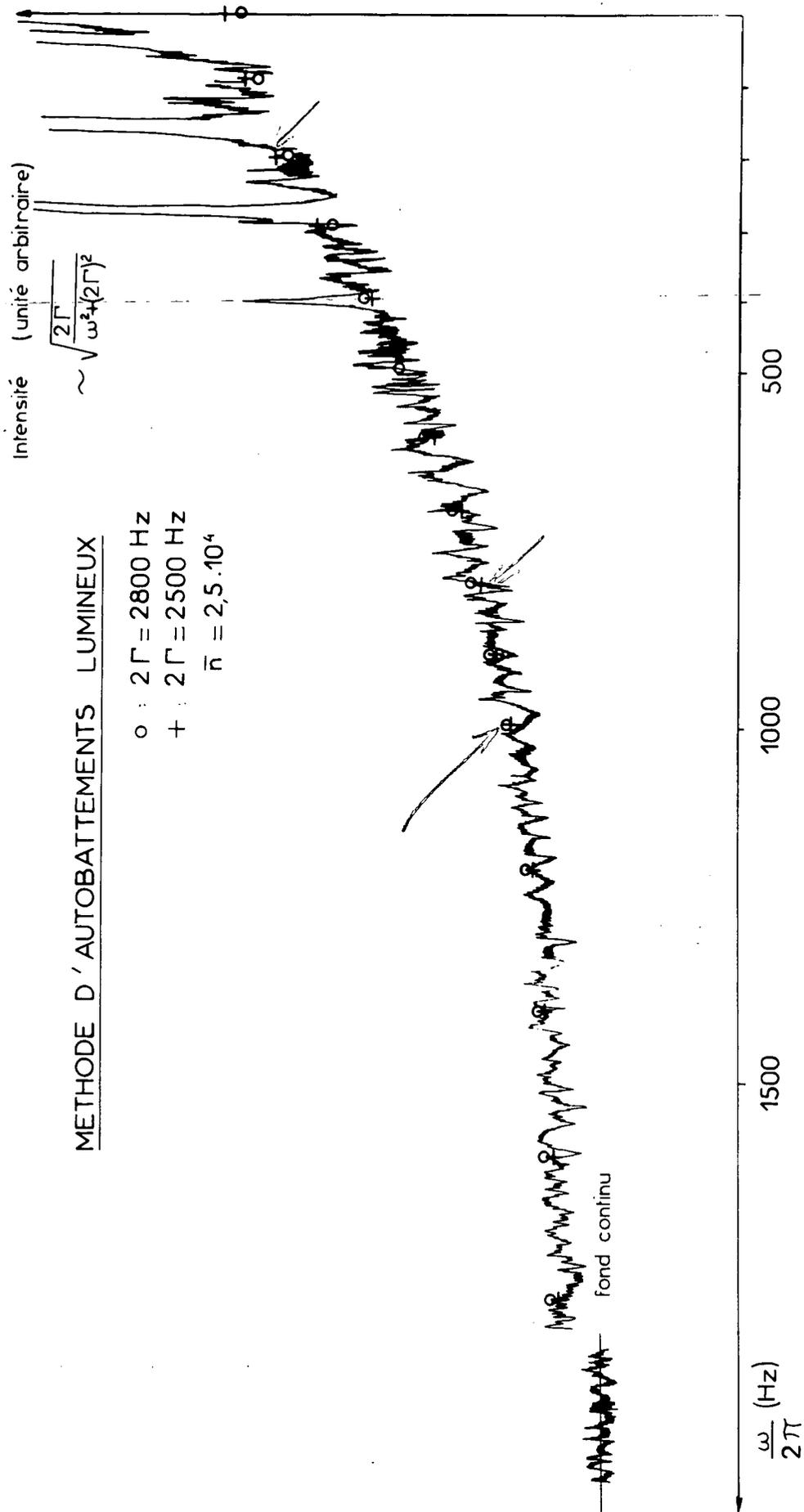


Figure 16

SIGNAL DE L'ANALYSEUR $S(\tau)$

(unité arbitraire)

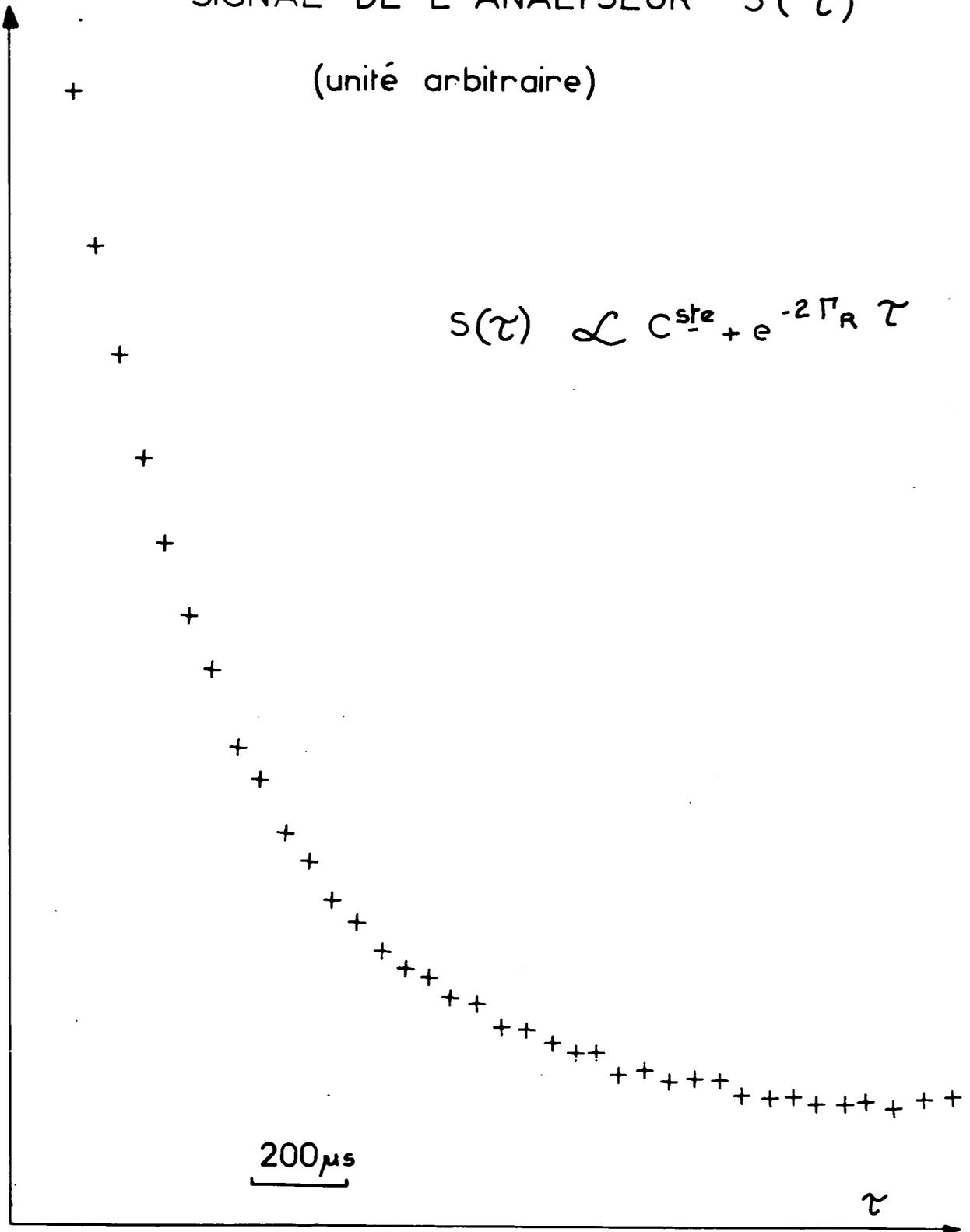


Figure 17

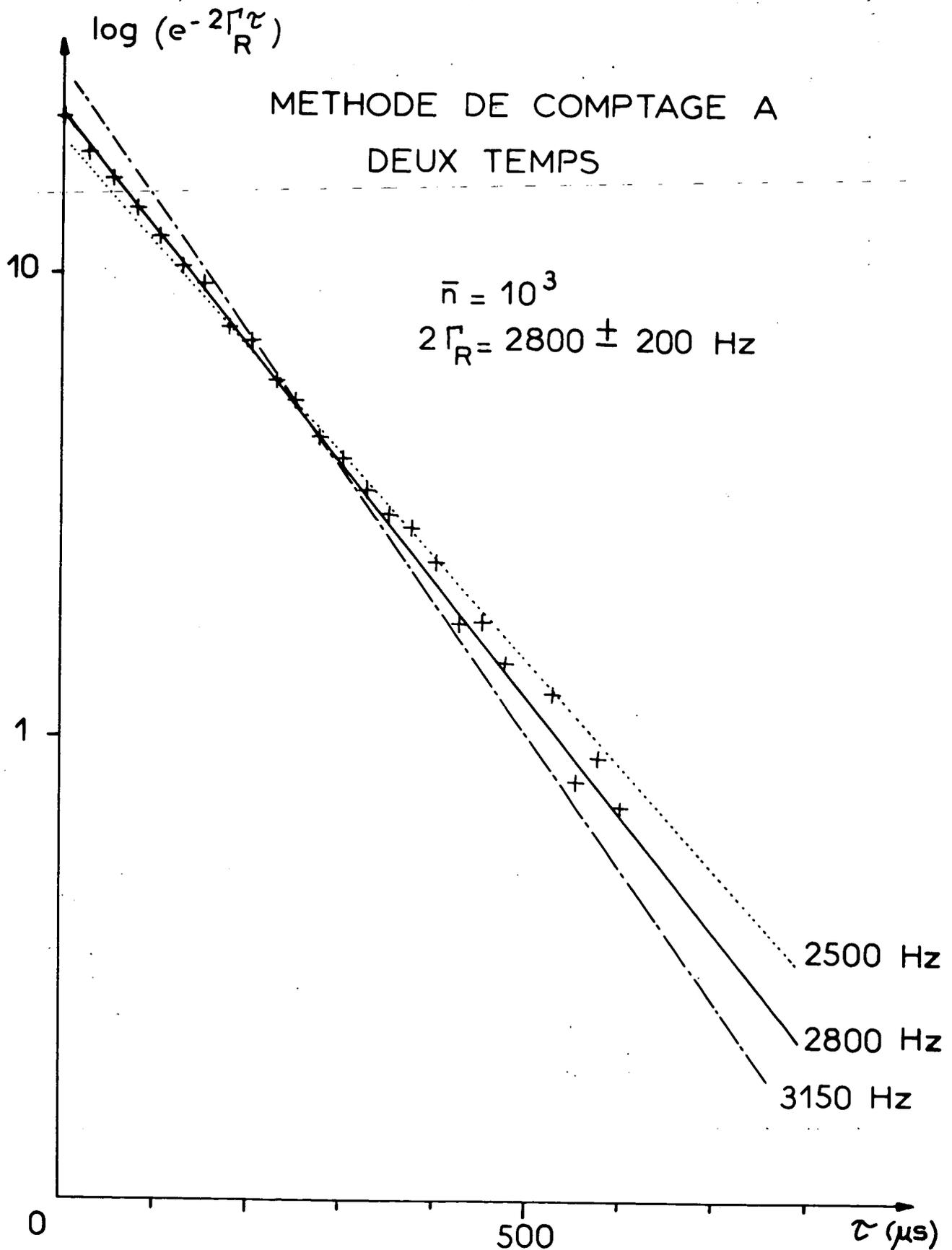


Figure 18

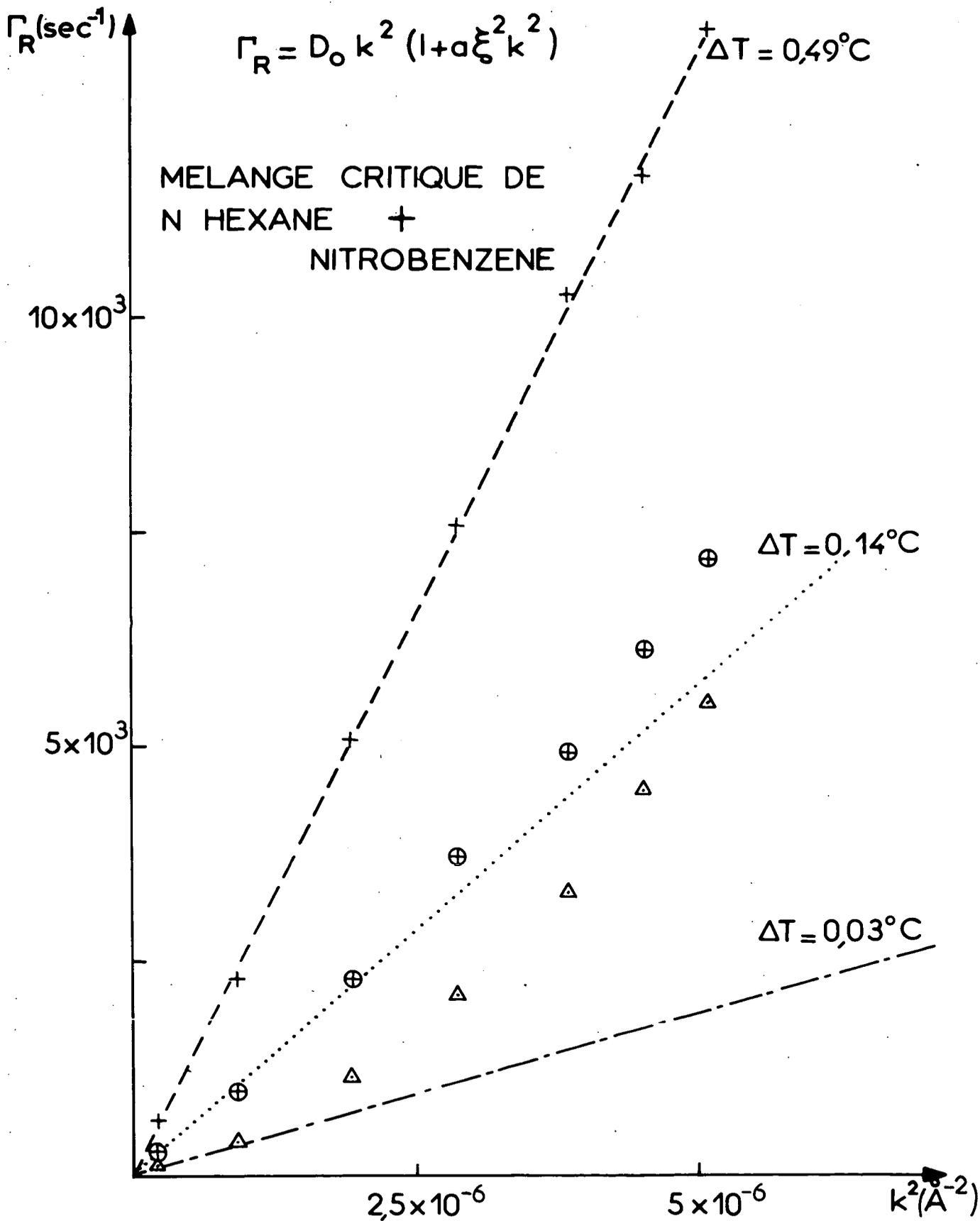


Figure 19

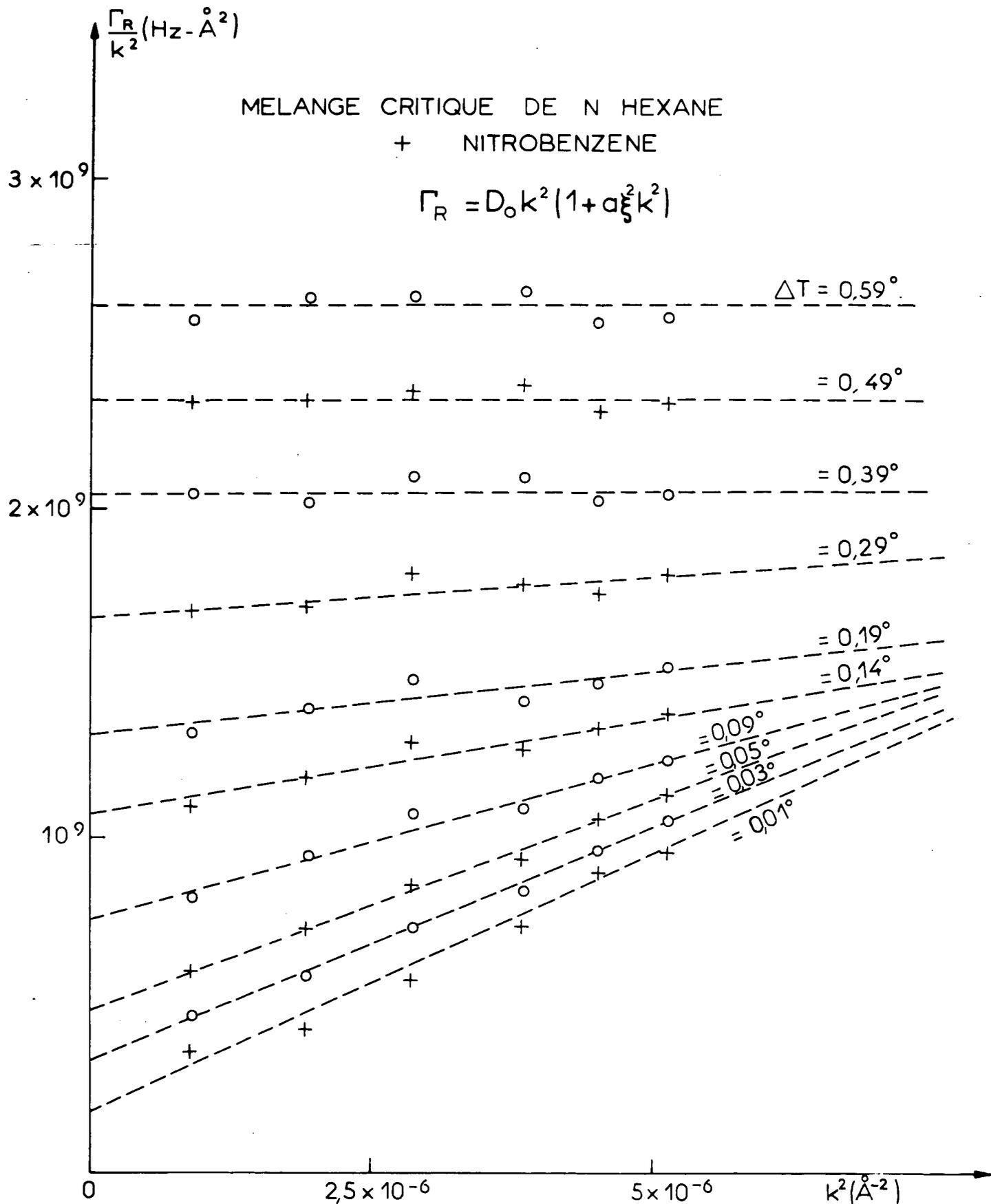


Figure 20

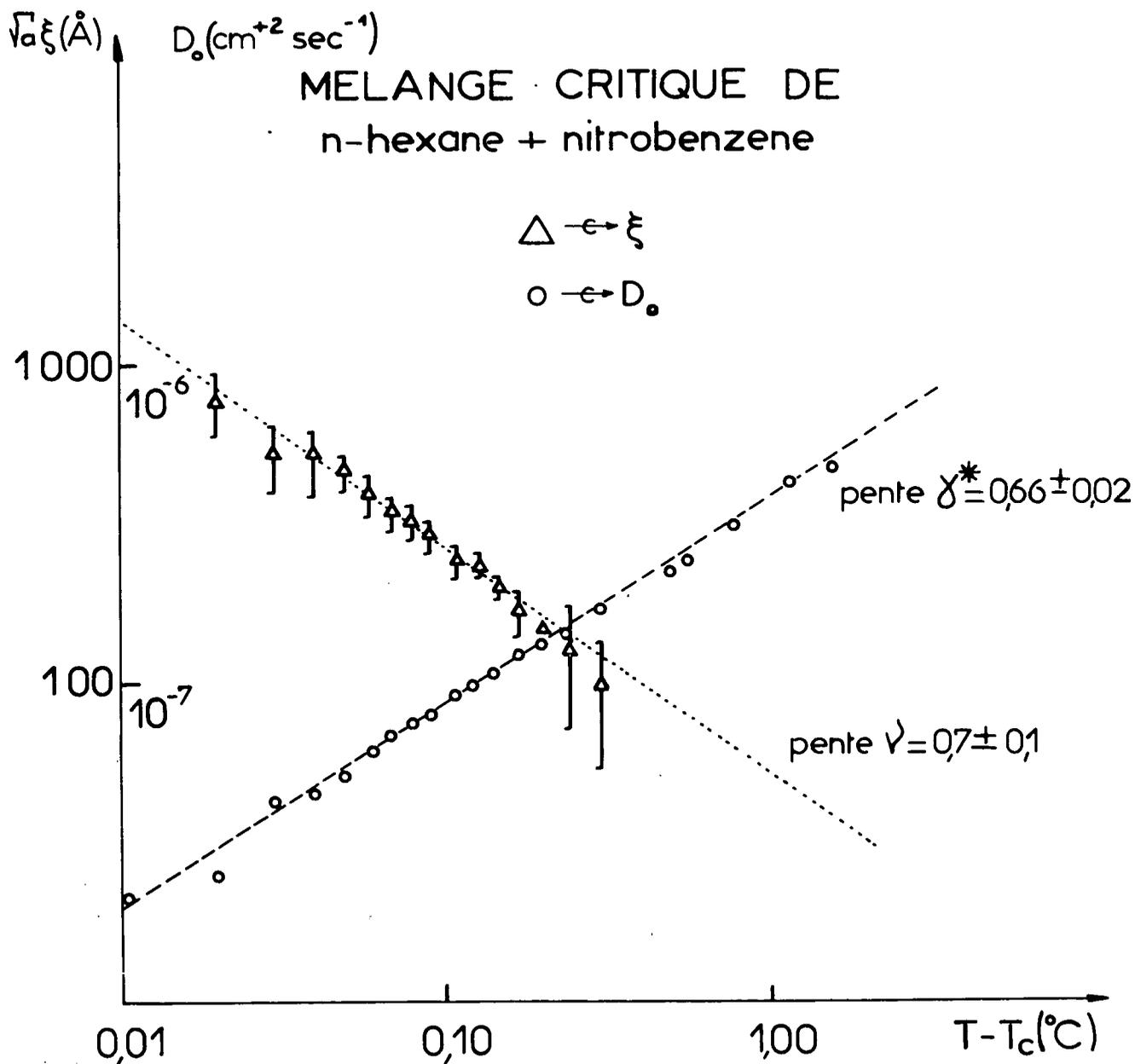


Figure 21

Nos mesures indiquent :

$$\gamma^* = 0,66 + 0,02$$

et $\nu = 0,7 + 0,1$

$\gamma^* \in \gamma$

Les valeurs trouvées pour γ^* , en bon accord avec l'ensemble des mesures antérieures résumées dans le tableau I, semblent confirmer la valeur théorique $\gamma^* = \frac{2}{3}$ proposée par certains auteurs (KADANOFF et SWIFT, 1968).

En revanche, la valeur de ν trouvée est en désaccord avec les mesures de CHU et SCHOENES (1968) sur l'acide isobutyrique + eau. Ils ont en effet trouvé, par la mesure des largeurs, une longueur de cohérence

see it

$$\xi_{\text{largeur}} \propto |T - T_c|^{-0,4}$$

Cependant, comme on le verra dans le paragraphe suivant, les mesures d'intensités permettent également d'étudier la longueur de cohérence. CHU et SCHOENES (1968) ont déterminé par cette méthode

$$\xi_{\text{Intensité}} \propto |T - T_c|^{-0,6}$$

ce qui les a amené à proposer l'existence de deux longueurs de cohérence ayant des divergences différentes au voisinage de T_c . Comme nous le verrons dans le paragraphe suivant, des mesures sommaires sur l'intensité diffusée par le mélange ne nous ont pas conduit à la même conclusion. Par ailleurs, de récentes mesures de BERGÉ et al (1969) sur le mélange cyclohexane-aniline sont en accord avec nos résultats.

III.2.c. Mesure de l'intensité

Comme nous l'avons vu dans le chapitre II.5.a, la théorie d'Ornstein-Zernike prévoit que l'intensité $I(\psi, T)$ diffusée pour une température donnée T et à un angle ψ (qui est proportionnelle au carré de la $k^{\text{ème}}$ composante de Fourier de la fluctuation de concentration (cf équ. II,52)) est de la forme :

$$I(\psi, T) \propto |c_k|^2 = \frac{k_B T}{V(a_1 + b_1 k^2)}$$

.../...

Lorsque $T \rightarrow T_c$, $I(\psi, T)$ augmente car le coefficient a_1 , proportionnel à $\partial\mu/\partial c$, tend vers zéro comme $|T - T_c|^\gamma$. Pour mesurer l'exposant γ on peut écrire l'expression ci-dessus sous la forme :

$$\frac{1}{I(\psi, T)} = \text{cste} |T - T_c|^\gamma + \frac{1}{I(\psi, T_c)}$$

et en portant en coordonnées logarithmiques la valeur de $\frac{1}{I(\psi, T)} - \frac{1}{I(\psi, T_c)}$ en fonction de $T - T_c$, on doit trouver une droite de pente γ . Nous avons fait cette mesure pour $\psi = 90^\circ$ et $\psi = 60^\circ$. Les résultats sont portés sur la figure 22.

On trouve

$$\begin{aligned} \gamma &= 1,22 \pm 0,05 \text{ pour } \psi = 60^\circ \\ \text{et } \gamma &= 1,25 \pm 0,05 \text{ pour } \psi = 90^\circ \end{aligned}$$

$$\gamma = 2,2$$

Ces valeurs sont en bon accord avec les mesures des différents auteurs (voir tableau I, page 95).

Rappelons que d'après la théorie d'Ornstein et Zernike, la transformée de Fourier inverse de $|c_k|^2$ conduit à la fonction de corrélation (voir équ. II,58 à 61)

$$G(r) \propto \frac{e^{-r/\xi}}{r}$$

avec $\xi \propto a_1^{-1/2}$. Les mesures d'intensité permettent donc de déterminer la divergence de ξ et l'on trouve

$$v = \frac{\gamma}{2} = 0,62 \pm 0,03$$

ce qui est en accord avec la valeur trouvée par les mesures de largeurs, et semble confirmer la valeur proposée par KADANOFF et SWIFT (1968) :

$$|v| = \frac{2}{3}$$

En rapprochant les mesures de γ^* et γ on peut en déduire la forme de la divergence de la conductivité de concentration; en effet :

.../...

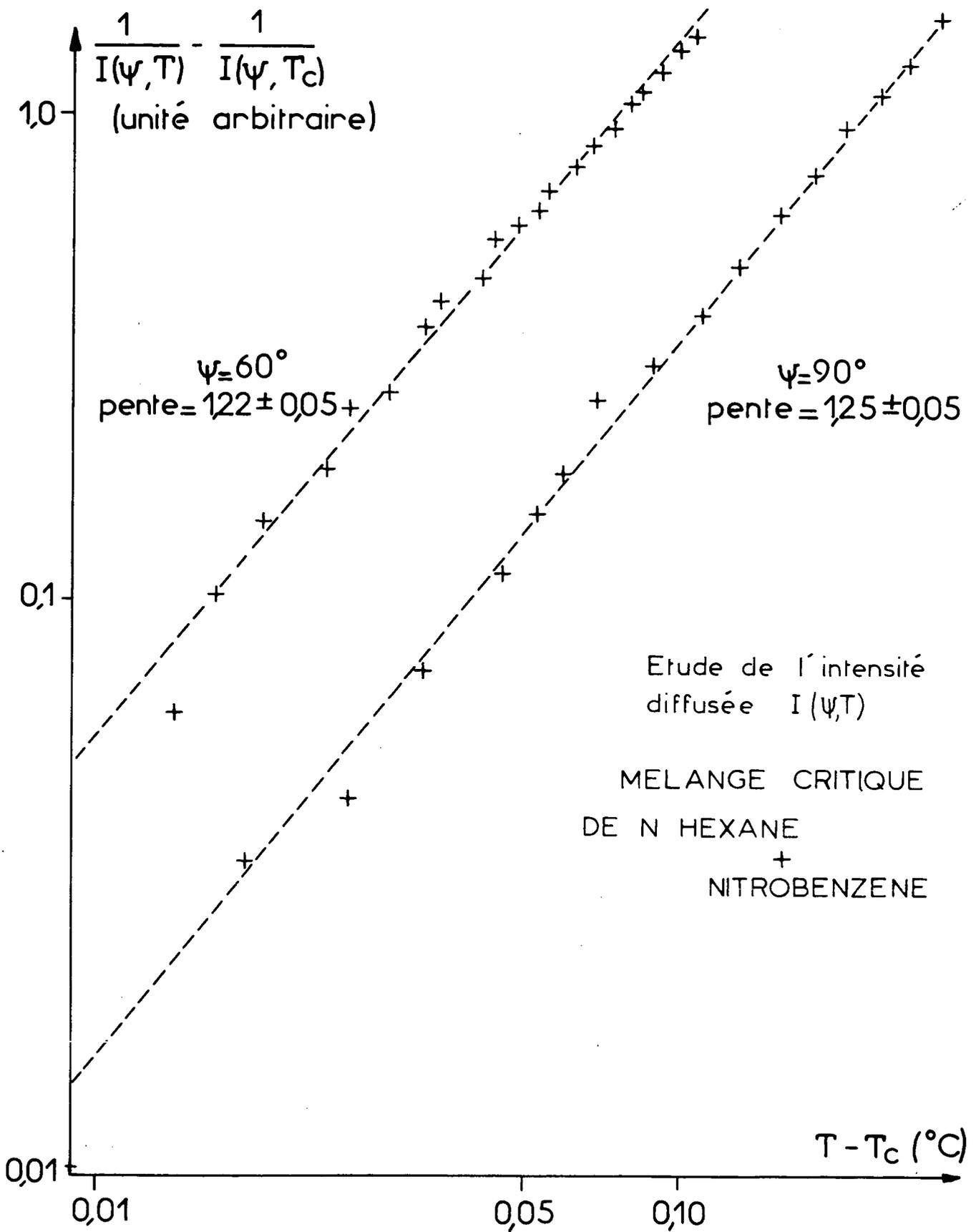


Figure 22

$$D_0 = \frac{\alpha}{\rho_0} \frac{\partial \mu}{\partial c} \propto |T - T_c| \gamma^*$$

et $\frac{\partial \mu}{\partial c} \propto |T - T_c| \gamma$

On en déduit donc que α diverge lorsque $T \rightarrow T_c$ suivant :

$$\alpha \propto |T - T_c| \gamma^{*-\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma - \gamma^* = 0,57 \pm 0,07$$

Nous avons ainsi mesuré les exposants critiques γ^* , γ et ν qui décrivent respectivement les divergences de D_0 , $\partial \mu / \partial c$ et ξ . Nos résultats semblent confirmer la validité, même au voisinage immédiat de T_c où $k\xi$ est de l'ordre de 1, de la théorie d'Ornstein-Zernike qui prédit $\gamma = 2\nu$ et l'existence d'une seule longueur de cohérence ξ ; ils confirment de plus certaines conclusions de la théorie de KADANOFF et SWIFT que l'on peut résumer ainsi :

$$\nu = \gamma^* = \frac{2}{3}$$

III.3. Etude de la diffusion inélastique

III.3.a. Introduction

Il ressort de l'étude du chapitre II que deux des quatre modes de relaxation sont des ondes sonores, créées spontanément au sein du milieu, qui se propagent à la vitesse v_s et ont une durée de vie $1/\Gamma_B$. La lumière qu'elles diffusent est donc déplacée par rapport à la fréquence de l'onde incidente, d'une quantité $v_s k$, et a pour largeur spectrale Γ_B donné par :

$$\Gamma_B = \frac{1}{2} \left[\frac{\eta_L}{\rho_0} + \frac{\lambda}{\rho_0} \left(\frac{1}{c_v} - \frac{1}{c_p} \right) + \frac{D v_s^2}{\rho_0^2 \frac{\partial \mu}{\partial c}} \left(\frac{\partial \rho}{\partial c} - \frac{\rho_0 \alpha_p k_T}{c_p} \frac{\partial \mu}{\partial c} \right)^2 \right] k^2$$

Rappelons que

$$\eta_L = \frac{4}{3} \eta_c + \eta_v$$

.../...

Cette largeur est également liée à l'absorption du son α' dans le milieu par :

$$\Gamma_B = \frac{\alpha' v_s}{\pi}$$

Plusieurs études de l'absorption des ultrasons au voisinage de T_c ont été faites. En particulier D'ARRIGO et SETTE (1965 et 1968) ont mesuré, sur le mélange nitrobenzène-n-hexane, une absorption anormale des ultrasons (\sim MHz) qui semble en bon accord avec la théorie de FIXMAN. Par l'étude de l'effet Brillouin dans le même mélange, nous avons cherché à vérifier la validité de cette théorie dans un domaine de fréquences beaucoup plus élevées.

Avant de décrire le montage expérimental, précisons les raisons qui nous ont conduit à étudier la diffusion Brillouin vers l'arrière, c'est-à-dire pour des vecteurs d'onde

$$k = 2k_0 n_0 \sin \frac{\psi}{2}$$

aussi grands que possible :

- La principale difficulté de la mesure provient de l'opalescence critique du pic central qui, au voisinage de T_c , tend à masquer complètement les raies Brillouin. On a donc intérêt à étudier le phénomène dans le cas où le déplacement Brillouin $v_s k$ est maximum, c'est-à-dire pour un angle de diffusion voisin de π .
- De plus, les mesures de largeurs seront d'autant plus précises que la largeur Brillouin Γ_B , proportionnelle à k^2 , sera grande devant la largeur instrumentale δ .
- Enfin, on remarque que, au voisinage de $\psi = \pi$, k ne varie que peu avec ψ , ce qui permet de collecter la lumière dans un grand angle solide tout en gardant une bonne sélection des k .

III.3.b. Montage expérimental

L'étude a été réalisée sur un montage entièrement distinct du précédent.

Les largeurs étudiées étant de quelques centaines de MHz, il était impossible d'utiliser les méthodes de battements lumineux ou de comptage de photons.

.../...

Nous avons donc utilisé un spectromètre plus classique composé d'un Fabry-Perot plan à pression variable.

Le schéma du montage est représenté sur la figure 23.

Pour mesurer un élargissement éventuel d'une raie de quelques centaines de MHz, il est indispensable d'utiliser un laser monomode *). Nous avons choisi le modèle Spectra Physics 119, qui est contrôlé par un servomécanisme interne et fournit 0,25 mW de puissance sur un mode dont la fréquence est stabilisée à mieux que 20 MHz.

9
1.0
Le faisceau sortant du laser suivant la direction OY est rendu parallèle par une lentille de focale $f = 200$ mm. Il se réfléchit ensuite sur une tache dorée portée par une lame de verre à 45° de OX et OY, et en forme d'ellipse de sorte que sa projection sur un plan perpendiculaire à OX et OY soit un cercle. Une lentille de focale $f = 150$ mm fait alors converger le faisceau incident en un point de l'axe d'une cellule cylindrique à double paroi contenant le mélange étudié et une circulation d'eau de température variable.

La lumière diffusée vers l'arrière autour de la direction OX est à nouveau recueillie par la lentille $f = 150$ mm qui la transforme en un faisceau quasi-parallèle qui est analysé par un Fabry-Perot plan. L'angle de diffusion ψ est délimité par le diamètre des diaphragmes D_1 et D_2 et par la projection de la tache dorée sur un plan perpendiculaire à OX.

La lumière transmise par le Fabry-Perot converge à l'aide de la lentille $f = 500$ mm sur un diaphragme D_3 dont on fait l'image sur la photocathode d'un photomultiplicateur ITT FW 130. Les pulses photoélectriques à la sortie du photomultiplicateur sont amplifiés et comptés soit par un analyseur à multicanaux, soit par un compteur fournissant un signal analogique proportionnel au nombre de photoélectrons par unité de temps.

.../...

*) à moins d'utiliser un Fabry-Perot de même longueur que la cavité du laser afin de superposer les spectres provenant des différents modes du laser (SEARBY et SERIES, 1969).

Le spectromètre Fabry-Perot recevant un faisceau de lumière parallèle agit comme un filtre interférentiel et transmet les longueurs d'onde satisfaisant la condition de résonance :

$$2n_{\text{gaz}} d = m\lambda$$

où n_{gaz} est l'indice du gaz entre les deux miroirs distants de d et m est un entier positif. En faisant varier linéairement en fonction du temps la pression à l'intérieur du Fabry-Perot, chaque longueur d'onde remplit périodiquement la condition de résonance. Plusieurs ordres du spectre d'une onde monochromatique (le laser monomode par exemple) sont schématisés sur la figure 24. L'intervalle entre deux ordres est égal en fréquence à :

$$\Delta = \frac{c_{\text{lumière}}}{2n_{\text{gaz}} d}$$

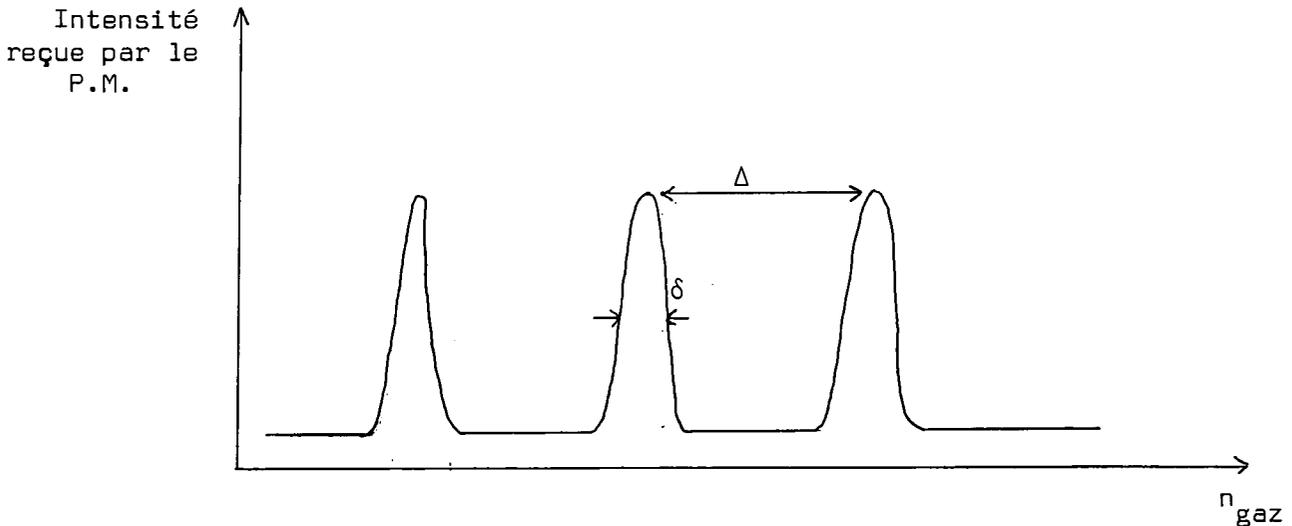
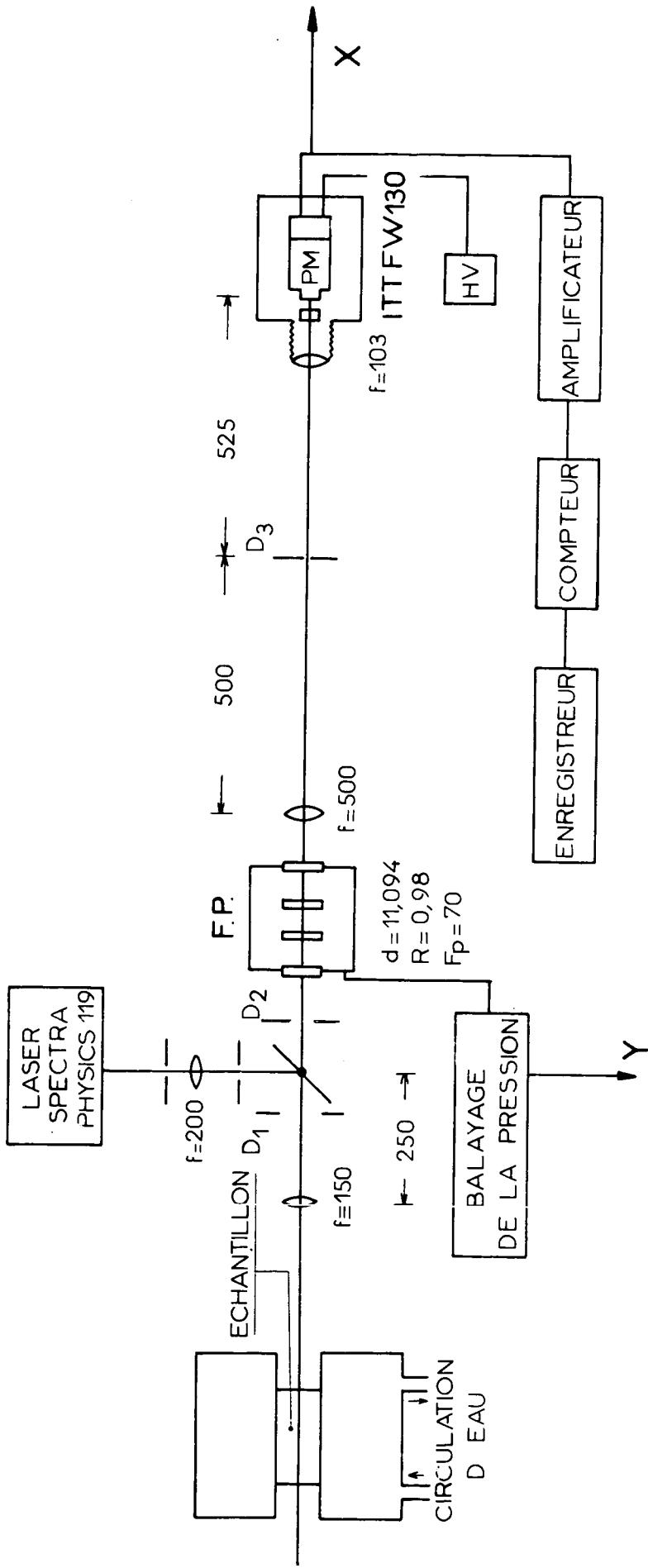


FIGURE 24

La résolution du spectromètre est limitée par la largeur instrumentale δ de chaque pic, mesurée par la finesse F du Fabry-Perot :

$$F = \frac{\Delta}{\delta}$$

.../...



MONTAGE EXPERIMENTAL DE L'ETUDE DE LA DIFFUSION INELASTIQUE

Figure 23

Cette finesse, qui dépend d'une manière critique de l'alignement optique du montage, ne peut être supérieure à la finesse théorique calculée en supposant les miroirs parfaitement plans et parallèles et qui est déterminée par la réflectivité R des miroirs :

$$F_{th} = \frac{\pi}{2} \frac{\sqrt{R}}{1 - R}$$

Nous avons utilisé un jeu de miroirs Perkin-Elmer plans à mieux de $\lambda/200$ et de réflectivité $R = 0,98$. La finesse théorique est alors de l'ordre de 80 et nous avons obtenu une finesse réelle de 70. On a choisi une distance $d = 11,094$ mm entre les deux miroirs de telle sorte que le déplacement Brillouin soit environ égal au tiers de l'interordre du Fabry-Perot. On a ainsi $\Delta = 13,6 \cdot 10^3$ MHz et la largeur instrumentale est de l'ordre de $\delta \sim 200$ MHz. Toute raie mesurée est le produit de convolution de la véritable raie étudiée par la fonction de résolution du Fabry-Perot que l'on peut assimiler à une Lorentzienne de largeur δ .

III.3.c. Résultats

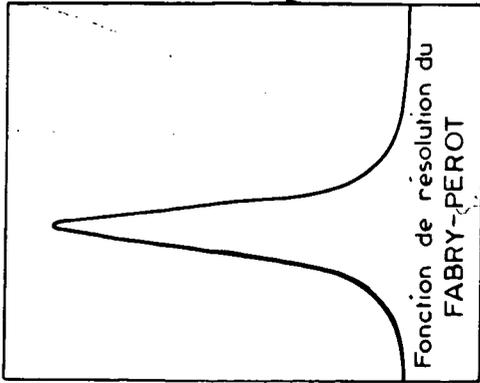
Les largeurs et positions des raies Brillouin ont été mesurées dans un intervalle de température $0,05^\circ < T - T_c < 10^\circ\text{C}$. Pour comparaison, nous avons également effectué des mesures sur les deux liquides purs composant le mélange.

Pour chaque température, on enregistre plusieurs ordres du spectre. La figure 25 représente pour trois températures différentes les doublets Brillouin correspondant à deux ordres différents. On remarque que lorsque $T \rightarrow T_c$, les raies Brillouin s'élargissent et s'estompent dans l'enregistrement de la raie Rayleigh qui devient de plus en plus intense.

Le déplacement Brillouin est porté sur la figure 26 en fonction de la température. On voit que lorsque $T \rightarrow T_c$, la vitesse du son dans le mélange croît légèrement comme dans un liquide normal, puis commence à décroître pour $T - T_c \lesssim 1^\circ\text{C}$. Ce comportement diffère qualitativement des observations sur les fluides purs (GAMMON et al, 1967; FORD et al, 1968) pour lesquels la vitesse du son décroît régulièrement lorsque $T \rightarrow T_c$.

↑ ??
↓

.../...



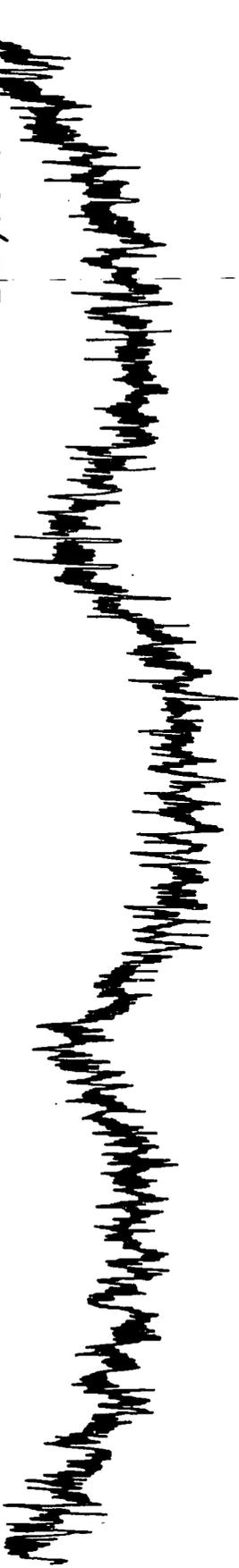
DIFFUSION BRILLOUIN PAR UN
MELANGE CRITIQUE DE N-HEXANE
+ NITROBENZENE

$T_c = 20,20^\circ\text{C}$

$T = 20,25^\circ\text{C}$



$T = 21,30^\circ\text{C}$



$T = 30,25^\circ\text{C}$

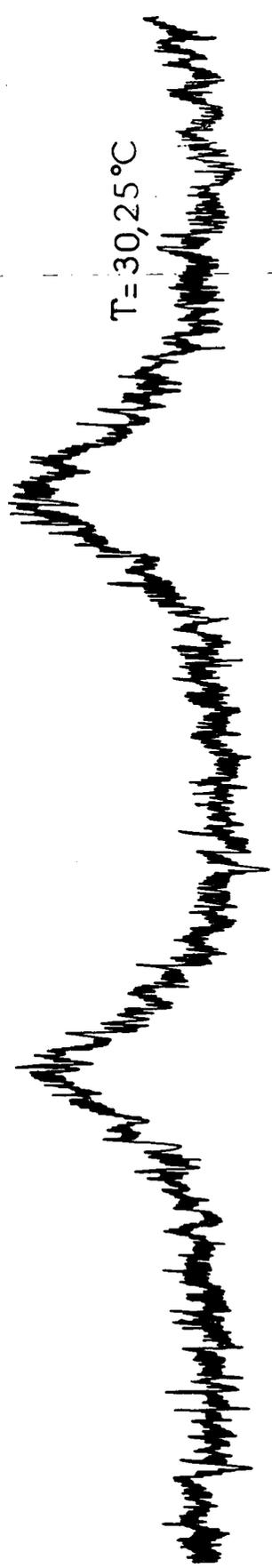


Figure 25

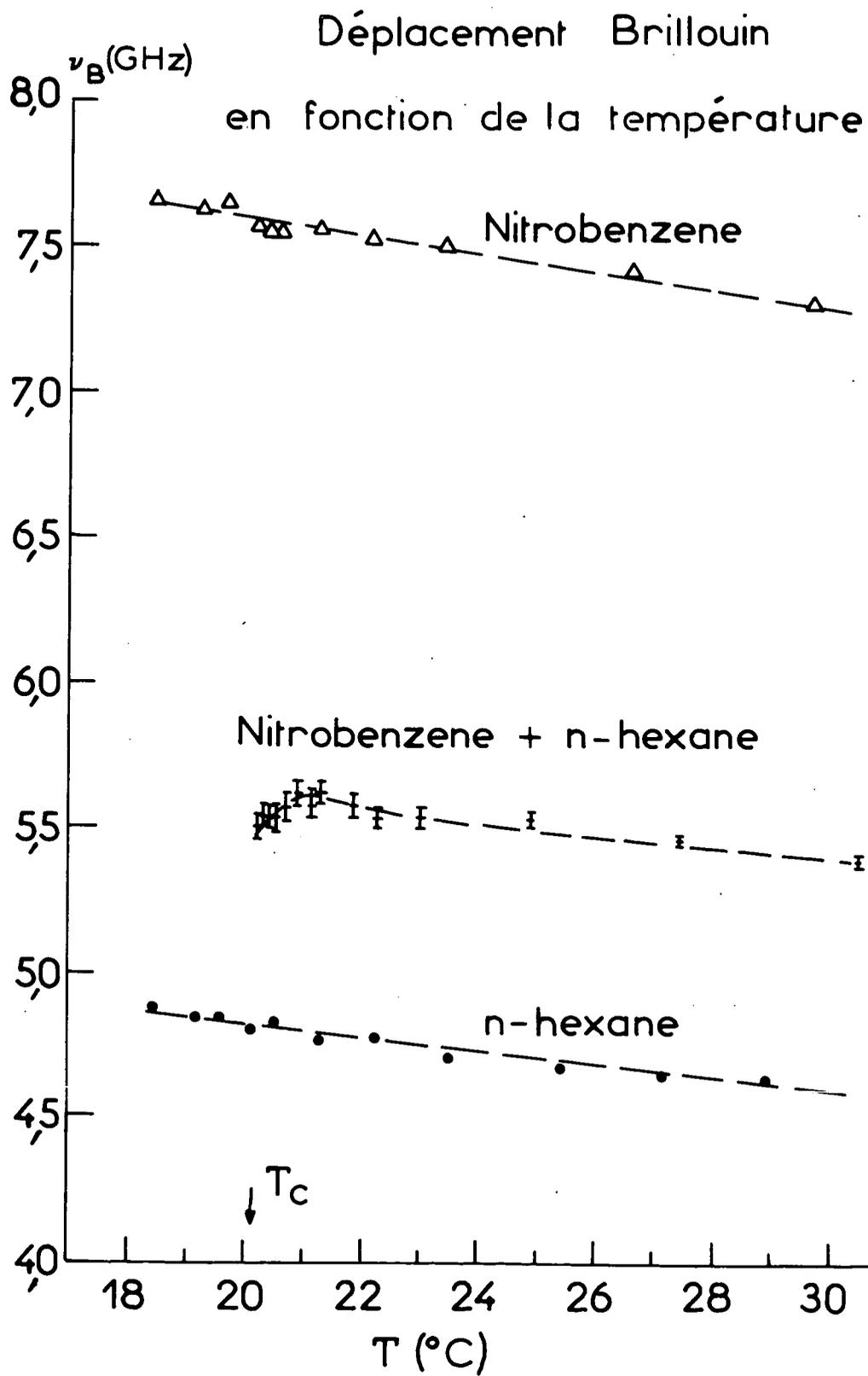


Figure 26

Comment la raie
de Rayleigh a été
mesurée - 74 -

La vraie largeur Brillouin Γ_B est obtenue par déconvolution numérique de la raie enregistrée et de la fonction de résolution du spectromètre, donnée par l'enregistrement du pic central (en effet, la raie Rayleigh peut être considérée comme monochromatique par rapport à la largeur instrumentale δ). Nous avons porté sur la figure 27, pour deux températures différentes, la courbe théorique obtenue par convolution de la fonction de résolution et d'une courbe de Lorentz de largeur Γ_B , ainsi que les points expérimentaux relevés sur l'enregistrement du spectre.

La figure 28 représente la vraie largeur Γ_B en fonction de T. On a également porté sur cette même figure les résultats des mesures sur les liquides purs, pour lesquels on a trouvé, dans tout le domaine de températures étudié :

$$(\Gamma_B)_{\text{nitrobenzène}} = 650 \text{ MHz}$$

$$(\Gamma_B)_{\text{n-hexane}} = 290 \text{ MHz}$$

La figure 28 indique que la largeur Γ_B du mélange se compose de deux parties : la première, $(\Gamma_B)_{\text{cst}}$, pratiquement constante, est représentée par la droite horizontale pointillée; elle est la moyenne pondérée des largeurs des deux composants :

$$\begin{aligned} (\Gamma_B)_{\text{cst}} &= 650 \times 0,42 + 290 \times 0,58 \\ &= 440 \text{ MHz} \end{aligned}$$

La deuxième $(\Gamma_B)_{\text{an}}$ dépend de la température et augmente rapidement lorsque $T \rightarrow T_c$. Il semble donc que l'absorption anormale du son observé pour des fréquences ultrasoniques apparaissent également aux fréquences plus élevées.

Néanmoins, comme il est expliqué dans le chapitre II.5. la théorie de FIXMAN attribue l'absorption anormale des ultrasons à un couplage entre l'onde sonore et le mode de diffusion massique. Ce couplage ne peut être efficace que pour des ondes sonores de fréquence ν_{son} inférieures à ou de l'ordre de la fréquence maximale de relaxation du mode de diffusion massique :

$$\nu_{\text{son}} \lesssim D_0 \xi^{-2}$$

.../...

MELANGE CRITIQUE DE
NITROBENZENE + n HEXANE

$T_c = 20, 20^\circ\text{C}$

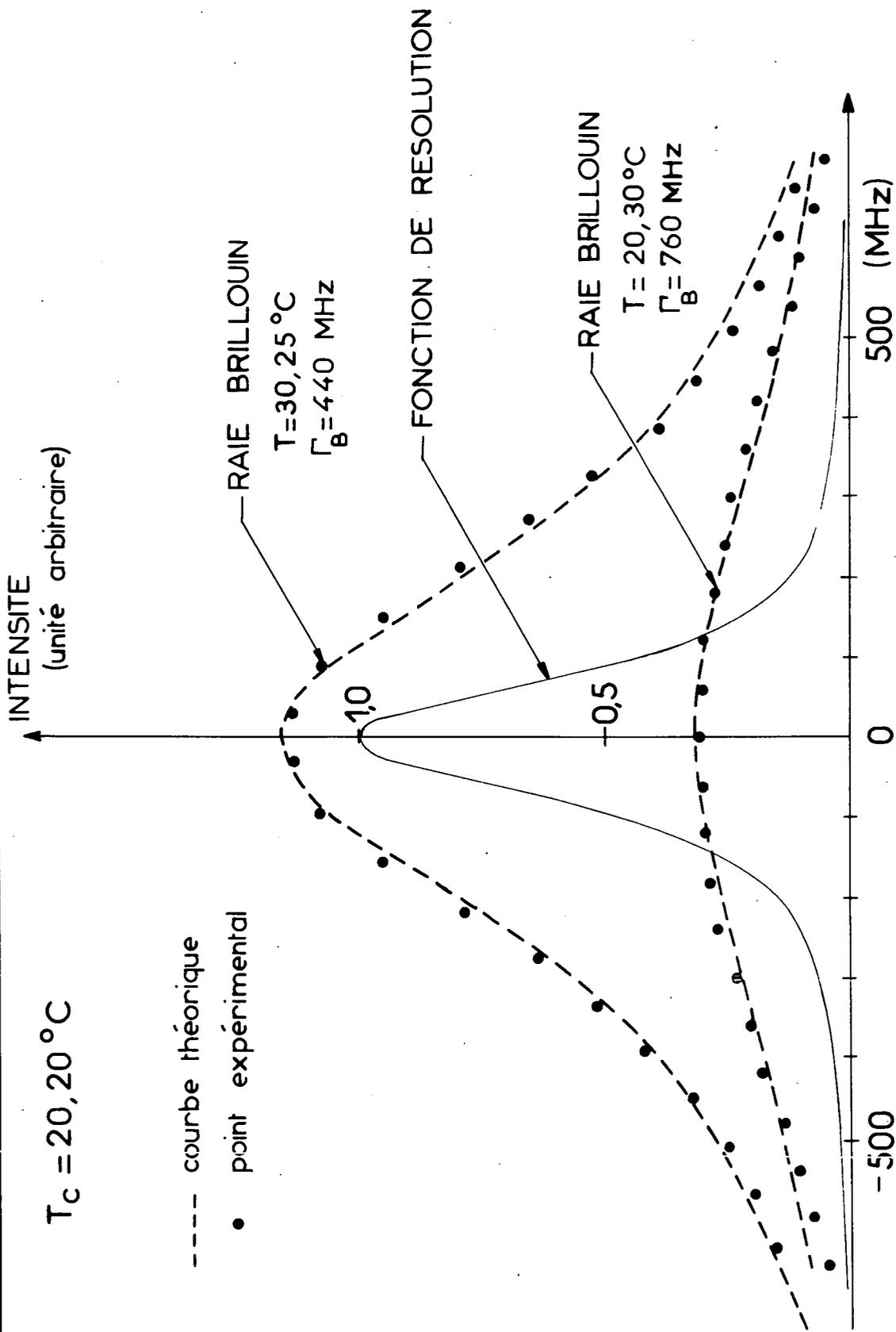


Figure 27

LARGEUR DES RAIES BRILLOUIN EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

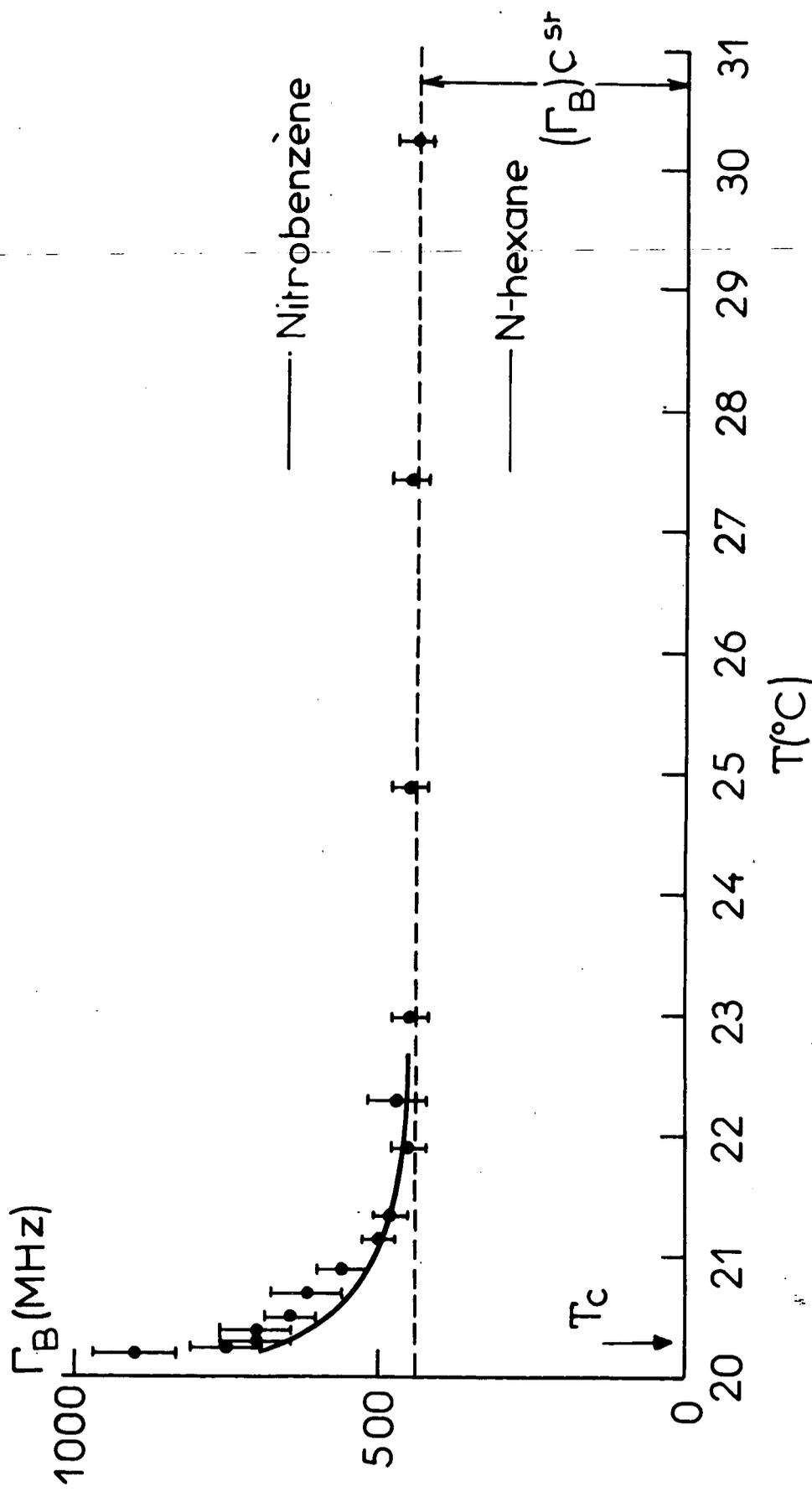


Figure 28

Dans le domaine de températures étudié, $D_0 \xi^{-2}$ est au plus de l'ordre du MHz, ce qui est bien inférieur aux fréquences ν_{son} étudiées ($\nu_B \sim 5 \cdot 10^9$ Hz).

Ce fait ressort numériquement des calculs de SINGH et al (1966) qui ont interprété les résultats de D'ARRIGO et SETTE (1965) grâce à la théorie de FIXMAN. Cette théorie prévoit que l'absorption du son α' dépend de deux paramètres A_F et C_F particuliers à chaque mélange, et est de la forme :

$$10^{17} \frac{\alpha'}{\nu^2} = A_F \nu^{-5/4} \text{Im}("d") \quad (\text{III},1)$$

où $\text{Im}("d")$ est la partie imaginaire d'une intégrale calculable numériquement, et $"d" = C_F \nu^{-1/2} |T - T_C|$.

La figure 29 représente la fonction $\text{Im}("d")$ en fonction de $"d"$ (FIXMAN, 1962).

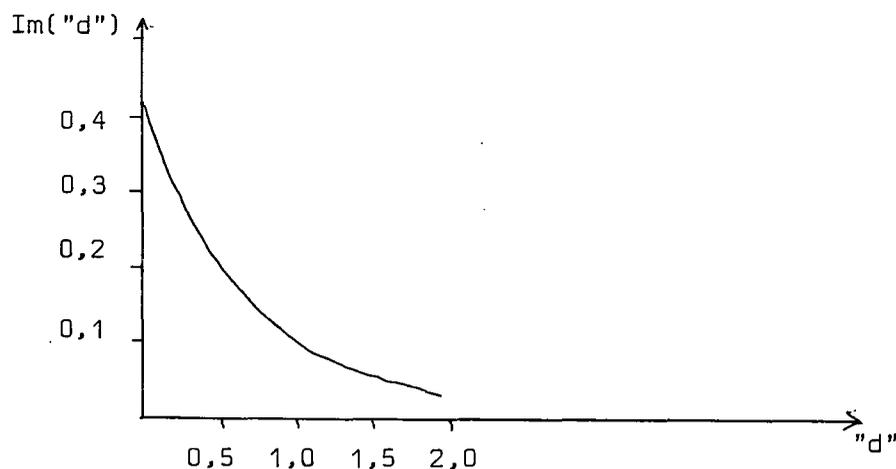


FIGURE 29

On voit que même pour $"d" = 0$ (soit $T = T_C$), cette fonction reste finie : la théorie de FIXMAN prévoit donc un accroissement de α' , mais pas de divergence.

Pour le mélange nitrobenzène et n-hexane, les valeurs des paramètres A_F et C_F déterminées par SINGH et al (1966) sont :

$$A_F = 2,713 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{\frac{3}{4}} \text{ cm}^{-1}$$

et

$$C_F = 193,605 \text{ sec}^{-\frac{1}{2}} \text{ deg}^{-1}$$

On peut alors calculer à l'aide de l'expression (III,1) l'absorption maximum α'_{\max} (pour $T = T_c$) que l'on devrait observer sur le mélange pour une fréquence $\nu_B = 5,5 \cdot 10^9$ Hz.

$$\begin{aligned} \frac{\alpha'}{\nu_B^2} 10^{17} &= \frac{2,713 \cdot 10^{12}}{1,496 \cdot 10^{12}} \times 0,422 \\ &= 0,764 \text{ sec}^2 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Pour calculer la largeur Brillouin $(\Gamma_B)_{\text{an}}$ correspondante, il faut connaître la vitesse du son v_s dans le milieu, qui est donnée par le déplacement Brillouin moyen :

$$\nu_B = 2 \nu_0 n_0 \frac{v_s}{c_{\text{Lum}}} \sin \frac{\psi}{2}$$

On trouve $v_s = 1,240 \cdot 10^5$ cm/s

d'où la valeur de $(\Gamma_B)_{\text{an}}$:

$$\begin{aligned} (\Gamma_B)_{\text{an}} &= \frac{\alpha' v_s}{\pi} \\ &= 10 \text{ MHz} \end{aligned}$$

Cette valeur est plus de dix fois inférieure aux largeurs mesurées au voisinage de T_c .

Si maintenant on fait abstraction de la valeur numérique des paramètres A_F et C_F mesurés par SINGH et al (1966), on peut tracer (voir courbe en trait plein de la figure 28) la courbe qui représente le meilleur accord entre nos points expérimentaux et la fonction théorique de FIXMAN $\text{Im}(\chi^*)$ de la figure 29. L'accroissement de $(\Gamma_B)_{\text{an}}$ observé semble plus important que celui prédit par FIXMAN.

On voit donc que ni l'ordre de grandeur ni l'allure de l'accroissement de $(\Gamma_B)_{\text{an}}$ ne peuvent être expliqués par la théorie de FIXMAN.

Afin de déterminer l'allure de l'accroissement de $(\Gamma_B)_{\text{an}}$, nous avons porté sur la figure 30 le logarithme de $T - T_c$ en fonction des valeurs mesurées pour $(\Gamma_B)_{\text{an}}$. On voit que nos résultats permettent de supposer une divergence logarithmique

ELARGISSEMENT
DE LA RAIE BRILLOUIN

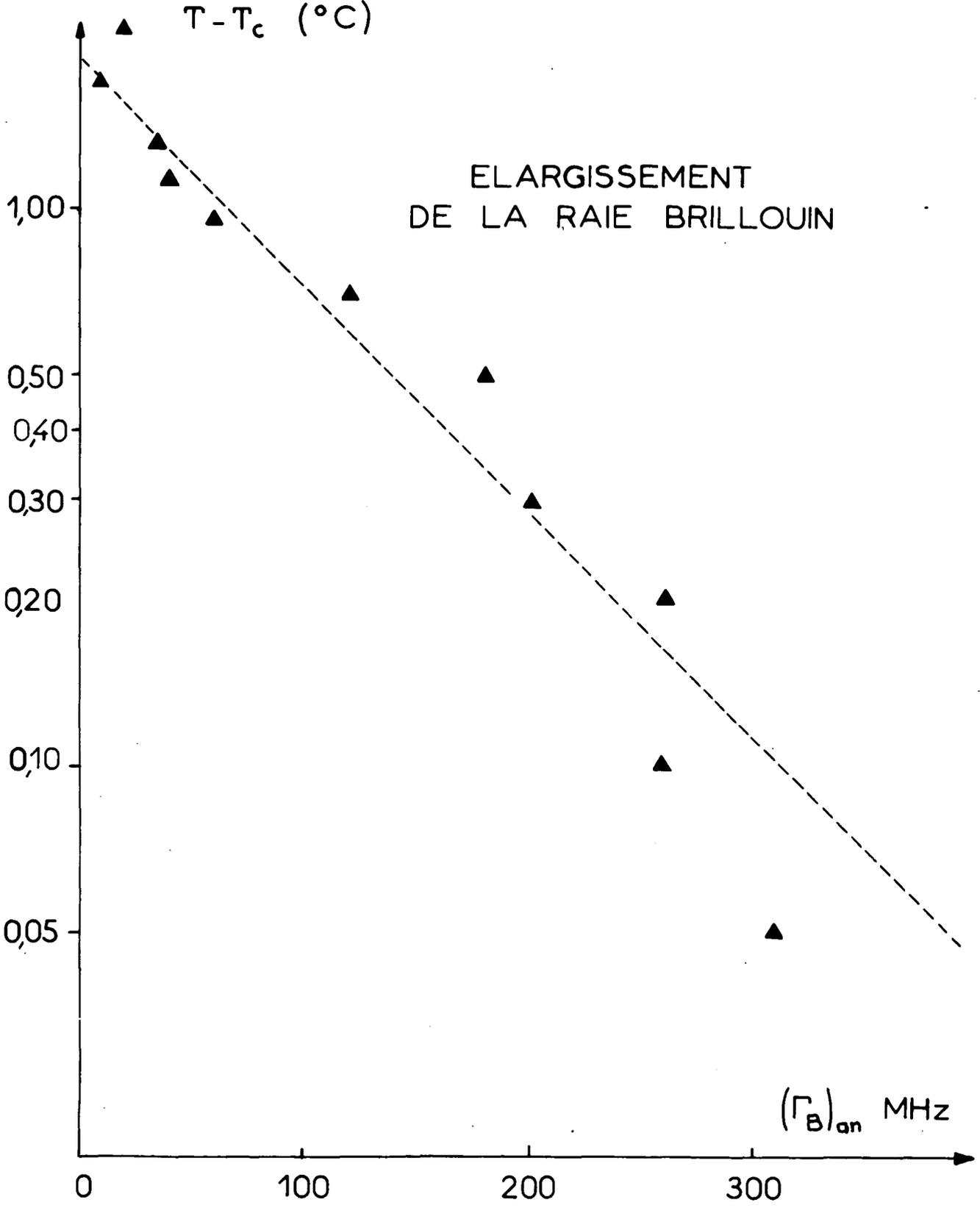


Figure 30

de $(\Gamma_B)_{an}$ qui pourrait être due à une divergence logarithmique de la viscosité cinétique d'un mélange binaire. On a observé (SENGERS, 1965) en effet que, contrairement aux fluides purs, les mélanges binaires ont une viscosité cinétique anormale au voisinage de T_c . Des mesures récentes à l'aide de viscosimètres ont confirmé cette anomalie en lui attribuant soit une divergence logarithmique (ARCOVITO et al, 1969), soit un exposant critique égal à 0,65 (BARBER et CHAMPION, 1969). Comme nous le décrirons dans le paragraphe suivant, nous avons également mesuré la viscosité cinétique d'un mélange binaire par l'étude de la diffusion de la lumière par des particules browniennes et nos résultats semblent confirmer la divergence logarithmique.

Pour évaluer numériquement l'influence d'une anomalie de la viscosité cinétique sur la largeur Brillouin, nous avons utilisé les mesures de DRAPIER (1911) sur le mélange nitrobenzène-hexane. Cet auteur a trouvé une variation de η_c de 0,00645 poise pour $T = 25,40^\circ\text{C}$ à 0,00796 poise pour $T = 19,92^\circ\text{C}$, soit un accroissement $\Delta \eta_c \approx 0,0015$ poise. Ceci entraîne une augmentation de la largeur Brillouin

$$\Delta (\Gamma_B) = \left(\frac{4}{3}\right) \times \frac{\Delta (\eta_c)}{\rho_0} k^2$$

En portant dans cette expression les valeurs $\rho_0 = 0,88 \text{ g/cm}^3$ et $k = 2,88 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, on trouve $\Delta (\Gamma_B) \sim 200 \text{ MHz}$ qui est bien du même ordre de grandeur que l'élargissement observé (voir figure 28).

Notons que cet amortissement des ondes sonores dû à une augmentation de la viscosité cinétique doit également exister aux fréquences plus basses étudiées par les ultrasons. Néanmoins, cet effet est négligeable dans le domaine de fréquences où la théorie de FIXMAN est applicable car celle-ci prévoit un amortissement plus de mille fois supérieur.

Avant de terminer ce paragraphe, signalons que des mesures de largeurs Brillouin ont été faites récemment sur un fluide pur au voisinage du point critique (FORD et al, 1968); ces auteurs ont noté dans ce cas que la largeur Brillouin augmente lorsque $T - T_c$ passe de 15°C à 1°C , puis reste constante jusque $T - T_c = 0,015^\circ\text{C}$. Ceci peut être rapproché du fait qu'on n'observe pas d'anomalie de la viscosité cinétique dans les fluides purs (SENGERS, 1965).

III.4. Etude de la viscosité cinétique

III.4.a. Principe de la mesure

En vue ~~En vue~~ des résultats du paragraphe précédent, nous avons cherché à mesurer indépendamment la viscosité cinétique du mélange en fonction de $T - T_c$.

Cette viscosité apparaît dans le coefficient de diffusion D_T de petites particules de rayon r , en suspension dans le mélange et soumises au mouvement brownien. La loi de Stokes entraîne :

?
$$D_T = \frac{k_B T_c}{6\pi\eta_c r}$$
 (III,2)

Ce coefficient peut être déterminé par la mesure du spectre de la lumière diffusée par l'échantillon et qui provient d'une part des fluctuations de concentration au sein du mélange, et d'autre part, des petites sphères en suspension dans le milieu. Le champ électrique total diffusé s'écrit :

le voisine de T_c ?

$$E_{tot} = E_{conc} + E_{Brow}$$
 (III,3)

Les deux champs électriques diffusés E_{conc} et E_{Brow} sont indépendants :

$$\langle E_{conc}(t) E_{Brow}(t+\tau) \rangle = 0 \text{ quel que soit } \tau$$
 (III,4)

On applique à chacun d'eux les résultats du chapitre I, et l'on a, avec des notations évidentes :

$$| \langle E_{conc}^*(t) E_{conc}(t+\tau) \rangle | \propto \bar{I}_{conc} e^{-\Gamma R \tau}$$
 (III,5)

$$| \langle E_{Brow}^*(t) E_{Brow}(t+\tau) \rangle | \propto \bar{I}_{Brow} e^{-D_T k^2 \tau}$$
 (III,6)

La fonction de corrélation du premier ordre du champ électrique total s'écrit :

$$\begin{aligned}
 |g_{\text{tot}}^{(1)}(\tau)| &= \frac{|\langle E_{\text{tot}}(t) E_{\text{tot}}(t+\tau) \rangle|}{\langle |E_{\text{tot}}(t)|^2 \rangle} \\
 &= \frac{\bar{I}_{\text{conc}} e^{-\Gamma_R \tau} + \bar{I}_{\text{Brow}} e^{-D_T k^2 \tau}}{\bar{I}_{\text{conc}} + \bar{I}_{\text{Brow}}} \quad (\text{III},7)
 \end{aligned}$$

L'analyse de la lumière diffusée par la méthode de comptage à deux temps permet de mesurer le carré de cette fonction de corrélation. En effet, le signal mesuré s'écrit (cf équ. I,22) :

$$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \langle n_k(0) \rangle \langle n(\tau) \rangle \left[1 + \frac{1+k}{1+n} |g^{(1)}(\tau)|^2 \right]$$

Le carré de la fonction de corrélation du premier ordre s'obtient à partir de (III,7) :

$$|g_{\text{tot}}^{(1)}(\tau)|^2 = \frac{\bar{I}_{\text{conc}}^2 e^{-2\Gamma_R \tau} + \bar{I}_{\text{Brow}}^2 e^{-2D_T k^2 \tau} + 2 \bar{I}_{\text{conc}} \bar{I}_{\text{Brow}} e^{-(\Gamma_R + D_T k^2) \tau}}{(\bar{I}_{\text{conc}} + \bar{I}_{\text{Brow}})^2} \quad (\text{III},8)$$

Le signal mesuré par l'analyseur est donc une superposition de trois exponentielles sur un fond continu. En mesurant Γ_R séparément (sur un échantillon ne contenant pas de sphères), il est possible, par une analyse numérique, de déduire D_T du signal mesuré. On peut cependant noter que pour des températures pas trop proches de T_c ($T - T_c > 0,1^\circ\text{C}$), il est assez aisé de diluer dans la solution un nombre de sphères suffisant pour que soit réalisée la condition $\bar{I}_{\text{Brow}} \gg \bar{I}_{\text{conc}}$.

L'expression de $|g_{\text{tot}}^{(1)}(\tau)|^2$ se réduit dans ce cas à

$e^{-2D_T k^2 \tau}$ et le signal mesuré par l'analyseur est une simple exponentielle dont la constante de temps permet de déterminer η_{bin} .

III.4.b. Résultats

Nous avons utilisé pour particules browniennes de petites sphères de polystyrène de diamètre $2r = 0,091 \mu$, fournies par Dow Chemical Co. en solution aqueuse. Ce produit n'étant pas miscible au mélange de nitrobenzène et de n-hexane, nous avons utilisé pour cette série de mesures un mélange d'eau et d'aniline, étudié par CHU (1967 b).

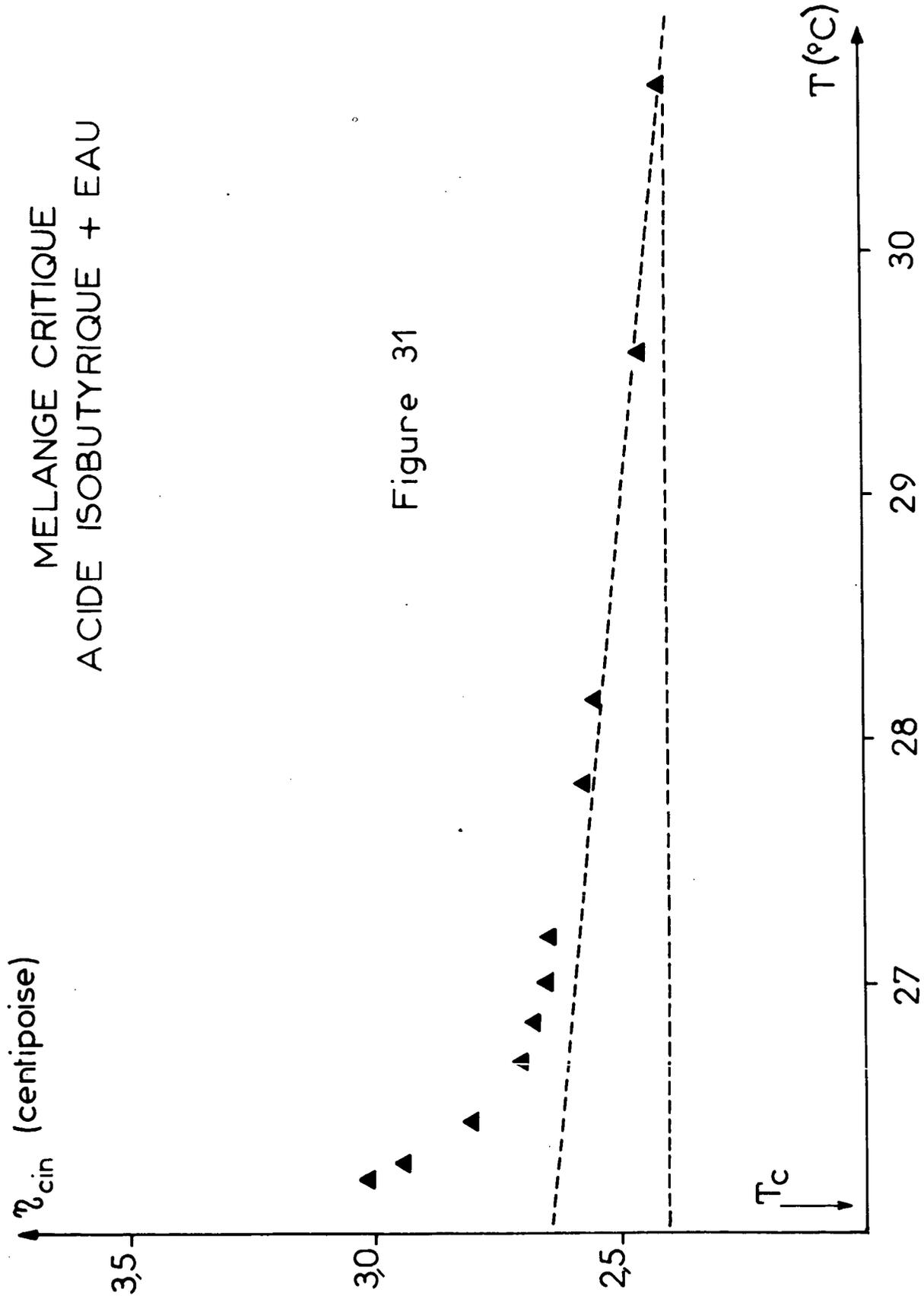
La composition critique de ce mélange est, en poids, de 38,8% d'acide isobutyrique. Nous avons trouvé une température critique $T_c = 26,11^\circ\text{C}$ très voisine de celle de CHU ($26,12^\circ\text{C}$). Nous avons ajouté à ce mélange des petites sphères en nombre suffisant pour que, à $T - T_c = 0,2^\circ\text{C}$, l'intensité diffusée par les particules browniennes soit deux fois plus importante que celle diffusée par les fluctuations de concentration.

Nous avons porté sur la figure 31 les valeurs de η_{cin} en fonction de T. On voit ainsi que la viscosité cinétique augmente nettement lorsque $T \rightarrow T_c$. L'anomalie observée est d'environ 20% ce qui est du même ordre de grandeur que les anomalies mesurées sur d'autres mélanges, en particulier sur le mélange nitrobenzène-n-hexane (voir p. 77). Notons que la diminution rapide du coefficient de diffusion des particules browniennes dans un mélange binaire au voisinage de T_c avait déjà été observée en étudiant le mouvement des particules au microscope (BAL'TSEVICH et al, 1967).

Afin de vérifier une éventuelle croissance logarithmique de la partie anormale de η_{cin} , nous avons porté sur la figure 32 η_{cin} en fonction de $\log(T - T_c)$. On voit que les points expérimentaux s'alignent pratiquement sur une droite, ce qui confirmerait la divergence logarithmique de η_{cin} et les résultats de ARCOVITO et al (1969). Néanmoins, certains auteurs (BARBER et CHAMPION, 1969) ont trouvé une décroissance plus forte et ont proposé d'expliquer la divergence des résultats par une mauvaise détermination de $(\eta_{cin})_{normal}$. Nous avons porté sur la figure 32 deux séries de points expérimentaux correspondant à un choix de $(\eta_{cin})_{normal}$ constant ou variant à la même allure que η pour $T - T_c > 3^\circ\text{C}$. Les deux séries de points s'alignent pratiquement sur deux droites; il semble donc que le choix de $(\eta_{cin})_{normal}$ n'influe pas beaucoup sur les résultats expérimentaux concernant la nature de la divergence de η_{cin} .

MELANGE CRITIQUE
ACIDE ISOBUTYRIQUE + EAU

Figure 31



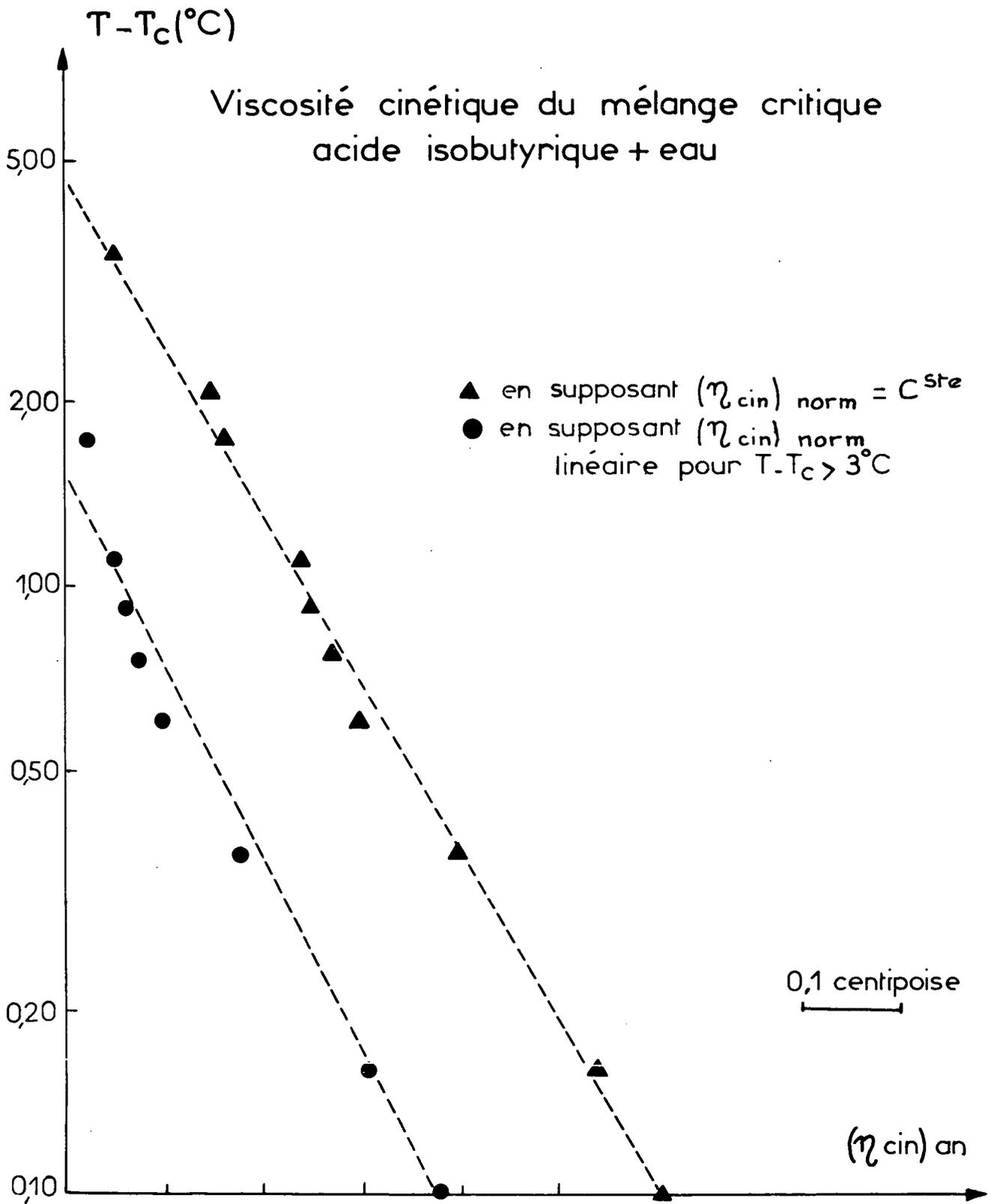


Figure 32

CONCLUSION

Nous avons présenté dans ce travail une étude expérimentale du spectre de diffusion d'un mélange binaire au voisinage du point de démixion critique.

Ce spectre se compose de quatre raies :

- Deux d'entre elles ont pour fréquence centrale la même que celle de l'onde laser incidente et correspondent aux modes de diffusion thermique et massique. Nous avons cherché à montrer qu'au voisinage de la température critique T_c , l'importance des fluctuations de concentration n'affecte que le mode de diffusion massique, qui masque pratiquement la contribution du mode de diffusion thermique. La très grande intensité et la finesse de la raie centrale sont donc reliées aux corrélations spatiales et temporelles des fluctuations de concentration.

- Les deux autres correspondent à la lumière diffusée par des ondes sonores créées spontanément au sein du milieu. Elles sont déplacées de part et d'autre de la fréquence centrale d'une quantité proportionnelle à la vitesse de l'onde qui les diffuse. Leur largeur, de l'ordre de quelques centaines de MHz, traduit l'amortissement du son dans le mélange.

En raison de la large gamme de fréquences étudiée, ce travail a nécessité la mise au point de techniques expérimentales très différentes; en revanche, il nous a fourni des renseignements sur un très grand nombre de paramètres thermodynamiques du mélange.

L'étude de la diffusion quasi-élastique de la lumière a fait appel à plusieurs méthodes de comptage de photoélectrons; l'une d'elles en particulier s'est révélée très précise et a été utilisée tout au long de nos mesures. Nous avons noté par ailleurs qu'elle était bien adaptée à l'étude de faibles intensités lumineuses. Nous comptons exploiter cette possibilité et l'appliquer à de nouveaux problèmes.

En mesurant la largeur Γ_R du pic central pour différentes températures T et différents angles de diffusion, nous avons vérifié, dans un domaine de températures $0,01^\circ\text{C} < T - T_c < 5^\circ\text{C}$, l'expression proposée :

$$\Gamma_R = D_0 k^2 [1 + a \xi^2 k^2]$$

.../...

où D_0 est le coefficient de diffusion massique proportionnel à $\partial\mu/\partial c$ et à la conductivité de concentration α , ξ est la longueur de corrélation des fluctuations de concentration et k est le vecteur d'onde de la fluctuation responsable de la diffusion et dépend de l'angle de diffusion. En portant Γ_R/k^2 en fonction de k^2 on obtient, pour chaque température, une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer D_0 et $a\xi^2$. On a ainsi pu mesurer la convergence de D_0 et la divergence de ξ lorsque $T \rightarrow T_c$:

$$D_0 \propto (T - T_c)^{\gamma^*} \quad \text{avec} \quad \gamma^* = 0,66 \pm 0,02$$

$$\xi \propto (T - T_c)^{-\nu} \quad \text{avec} \quad \nu = 0,7 \pm 0,1$$

Ces résultats confirment certaines conclusions de la théorie de KADANOFF et SWIFT (1968) que l'on peut résumer ainsi :

$$\gamma^* = \nu = 2/3$$

Nous avons également mesuré à différents angles l'intensité diffusée en fonction de $T - T_c$. Nous avons ainsi mesuré la divergence de

$$\frac{1}{\frac{\partial\mu}{\partial c}} \propto (T - T_c)^{-\gamma} \quad \text{avec} \quad \gamma = 1,24 \pm 0,05$$

ce qui entraîne $\gamma/2 = 0,62 \pm 0,03$, en bon accord avec la valeur de ν trouvée par les mesures de largeurs. Nos résultats peuvent donc être interprétés par la théorie d'ORNSTEIN et ZERNIKE même au voisinage immédiat de T_c où $k\xi$ est de l'ordre de 1.

Toutes nos mesures ont été réalisées pour des températures T telles que $T - T_c \gtrsim 0,01^\circ\text{C}$. La plus grande longueur de cohérence des fluctuations ξ que nous ayons mesurée était inférieure à 1000 Å. Il serait très intéressant de pouvoir s'approcher davantage du point critique afin d'augmenter la valeur de ξ :

Ceci permettrait d'une part d'étudier le régime non hydrodynamique des fluctuations pour lequel $k\xi \gg 1$. De premières expériences ont été réalisées dans ce domaine par BERGÉ et al (1970) et l'on s'attend à un comportement très différent

de la largeur Γ_R en fonction de k et de $T - T_c$.

Par ailleurs, si l'on pouvait obtenir des longueurs de cohérence ξ de l'ordre du micron, il serait possible de réduire au maximum les dimensions du volume diffusant afin qu'elles deviennent de l'ordre de grandeur de ξ . On pourrait alors observer le champ électrique diffusé par un très petit nombre de fluctuations; il n'y a, dans ce cas, plus de raison théorique pour supposer que ce champ est gaussien. Les méthodes de comptage décrites dans la première partie de ce travail pourraient permettre d'étudier sa statistique.

En ce qui concerne la diffusion inélastique, nos mesures ont permis, pour la première fois, d'étudier la propagation des hypersons ($\sim 10^9$ Hz) dans des mélanges binaires au voisinage du point critique.

En raison de la très forte intensité du pic Rayleigh, nous avons dû utiliser un interféromètre Fabry-Perot de très grande finesse (~ 70). Nous avons mesuré le déplacement et la largeur des pics Brillouin pour des températures $0,1^\circ\text{C} < T - T_c < 10^\circ\text{C}$.

Bien que la théorie de FIXMAN ne prévoit, aux fréquences hypersoniques, aucune anomalie du coefficient d'absorption du son, nous avons observé un élargissement de la raie Brillouin de l'ordre de 50%. L'allure et l'ordre de grandeur de cette augmentation permet de l'attribuer à la divergence logarithmique de la viscosité cinétique des mélanges binaires.

La précision de nos mesures et le domaine de température exploré ($T - T_c > 0,1^\circ\text{C}$) ont été limités par la trop grande intensité du pic central. Il serait intéressant de pouvoir faire ces mesures sur un mélange de deux composants ayant des indices de réfraction très voisins (McINTYRE et SENGERS, 1968, p. 472).

Nous avons enfin mesuré indépendamment la viscosité cinétique d'un mélange binaire, en étudiant la lumière diffusée par des particules browniennes en suspension dans le mélange. Cette mesure a fait à nouveau appel aux techniques de comptage de photons. Nous avons trouvé une croissance logarithmique de la partie anormale de la viscosité, ce qui n'est pas en désaccord avec la théorie de KADANOFF et SWIFT (1968) et confirme certains résultats expérimentaux.

Signalons aussi une approche différente de l'étude expérimentale des mélanges binaires et qui pourrait permettre de s'approcher plus facilement du point critique.

Toutes nos mesures ont été faites à pression constante et en faisant varier la température. Il serait possible au contraire de maintenir la température constante et de s'approcher du point critique en faisant varier la pression. Les mesures de TIMMERMANS (1923) permettent d'évaluer qu'une variation de pression de 0,1 atm., facilement réalisable et contrôlable, est l'équivalent d'une variation de température de $\frac{5}{1000}$ deg. Il serait donc intéressant d'utiliser cette méthode dans l'étude des mélanges binaires au voisinage du point critique.

Il nous semble également intéressant d'utiliser la diffusion de la lumière dans l'étude de mélanges ternaires qui n'ont été que très peu examinés jusqu'à présent.

APPENDICE

Le but de cet appendice est d'évaluer certaines moyennes mesurées par les expériences de comptage décrites dans le chapitre I. Ces calculs nécessitent l'introduction des fonctions génératrices de la probabilité simple $P(n, \theta)$ de mesurer n photoélectrons pendant θ

et de la probabilité double $P_{\tau}(m, n)$ de mesurer m photoélectrons dans l'intervalle $0, \theta$ et n photoélectrons dans l'intervalle $\tau, \tau + \theta$.

Le premier paragraphe A.I sera consacré aux probabilités simples dont on calcule tout d'abord la fonction génératrice dans le cas où $\theta \ll \tau_c$. On examinera ensuite le cas où $\theta \sim \tau_c$ et l'on donnera le détail du calcul du moment factoriel $\langle n(n-1) \dots (n-m+1) \rangle$ suivant l'approche de GLAUBER (1966).

Le calcul de la fonction génératrice des probabilités doubles sera expliqué dans le paragraphe A.II et utilisé dans le paragraphe A.III pour retrouver l'expression de JAKEMAN et PIKE (1969) utilisée tout au long de ce travail :

$$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \langle n_k \rangle \bar{n} \left[1 + \frac{1+k}{1+\bar{n}} e^{-2\Gamma_R \tau} \right]$$

A.I. Fonction génératrice des probabilités simples

A.I.a) Définition

Soit $n(\theta)$ le nombre de photoélectrons détectés pendant le temps θ . Par définition (voir par exemple GLAUBER, 1966), la fonction génératrice s'écrit :

$$Q(s, \theta) = \langle (1 - s)^{n(\theta)} \rangle \quad (A,1)$$

soit encore :

$$Q(s, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (1-s)^n P(n, \theta) \quad (A,2)$$

où $P(n, \theta)$ est la probabilité de détecter n photoélectrons pendant θ .

.../...

De la première forme de la définition (A,1), on déduit, par différentiations successives, les différents moments factoriels de la distribution $P(n,\theta)$:

$$\langle n(n-1) \dots (n-m+1) \rangle = (-1)^m \frac{d^m}{ds^m} Q(s,\theta) \Big|_{s=0} \quad (A,3)$$

De la deuxième forme (A,2), on déduit la valeur même de la distribution :

$$P(n,\theta) = \frac{(-1)^n}{n!} \frac{d^n}{ds^n} Q(s,\theta) \Big|_{s=1} \quad (A,4)$$

Comme dans le paragraphe I.3, nous examinerons successivement le cas où le temps de comptage θ est très petit ou de l'ordre de τ_c , temps de corrélation des fluctuations du champ électrique.

A.I.b) Cas où $\theta \ll \tau_c$

Nous allons calculer $Q(s,\theta)$ à l'aide de l'expression (A,2). On peut utiliser pour $P(n,\theta)$ l'expression (I,14) introduite dans le chapitre I :

$$P(n,\theta) = \frac{1}{\bar{I}} \int_0^\infty \frac{(\alpha I \theta)^n}{n!} e^{-\alpha I \theta} e^{-I/\bar{I}} dI \quad (A,5)$$

ce qui donne pour $Q(s,\theta)$:

$$Q(s,\theta) = \frac{1}{\bar{I}} \sum_n \int_0^\infty (1-s)^n \frac{(\alpha I \theta)^n}{n!} e^{-\alpha I \theta} e^{-I/\bar{I}} dI \quad (A,6)$$

soit, après sommation sur n :

$$Q(s,\theta) = \frac{1}{\bar{I}} \int_0^\infty e^{-I/\bar{I}} e^{-s\alpha I \theta} dI \quad (A,7)$$

En posant, comme dans le chapitre I, $\bar{n} = \alpha \bar{I} \theta$, on trouve le résultat simple :

$$Q(s,\theta) = \frac{1}{1 + s\bar{n}}$$

(A,8)

.../...

qui redonne bien pour $P(n, \theta)$ la distribution de Bose-Einstein $P(n, \theta) = \frac{(\bar{n})^n}{(\bar{n}+1)^{n+1}}$

(équ. I,15), mais ne contient aucune information spectrale.

A.I.c) Cas où $\theta \sim \tau_c$

Il faut, dans ce cas, suivre l'approche de GLAUBER (1966) qui attribue à chaque atome j ($j=1, \dots, N$) de la photocathode une fonction $z_j(\theta)$ qui est égale à 1 si l'atome a émis un photoélectron pendant le temps θ , et à 0 si l'atome est resté dans son état fondamental.

On a alors :

$$n(\theta) = \sum_{j=1}^N z_j(\theta) \quad (A,9)$$

et d'après (A,1) : $Q(s, \theta) = \langle \prod_{j=1}^N (1-s)^{z_j(\theta)} \rangle$

soit encore :

$$Q(s, \theta) = \langle \prod_{j=1}^N [1 - s z_j(\theta)] \rangle \quad (A,10)$$

en tenant compte du fait que $z_j(\theta)$ ne peut prendre que les valeurs 0 ou 1. On introduit alors la probabilité $P^{(n)}(\theta)$ pour que n atomes donnés aient chacun émis un photoélectron pendant θ :

$$P^{(n)}(\theta) = \alpha^n \int_0^\theta \dots \int_0^\theta G^{(n)}(t_1, \dots, t_n) dt_1 \dots dt_n \quad (A,11)$$

avec

$$G^{(n)}(t_1, \dots, t_n) = \langle E(t_1) E^*(t_1) \dots E(t_n) E^*(t_n) \rangle \quad (A,12)$$

Insistons sur le fait que $P^{(n)}(\theta)$ et $P(n, \theta)$ ont des significations bien différentes en ce sens que la mesure de n photoélectrons pendant θ ne donne pas d'information sur la position exacte des n atomes qui ont subi la transition; inversement le fait que n atomes donnés aient subi la transition au cours d'un intervalle θ n'exclut pas la possibilité d'observer plus de n photoélectrons pendant la même mesure.

Le produit figurant dans l'expression (A,10) peut se transformer en un polynome en s de degré N .

Le coefficient de $(-s)^n$ est formé par tous les groupes de n fonctions z_j : il y en a $\frac{N!}{n!(N-n)!}$ différents; de plus, pour un groupe donné, la probabilité pour que toutes les fonctions z_j qui le composent soient égales à 1 est donnée par $P^{(n)}(\theta)$. On a donc :

$$Q(s, \theta) = \sum_{n=0}^N (-s)^n \frac{N!}{n!(N-n)!} P^{(n)}(\theta) \quad (A,13)$$

soit, en tenant compte du fait que $N \gg n$:

$$Q(s, \theta) = \sum_{n=0}^N \frac{(-sN\alpha)^n}{n!} \int_0^\theta \dots \int_0^\theta G^{(n)}(t_1 \dots t_n) dt_1 \dots dt_n \quad (A,14)$$

En utilisant cette relation dans l'expression (A,3), on peut calculer tous les moments factoriels de la distribution $P(n, \theta)$:

$$\langle n(n-1) \dots (n-m+1) \rangle = (N\alpha)^m \int_0^\theta \dots \int_0^\theta G^{(m)}(t_1 \dots t_m) dt_1 \dots dt_m \quad (A,15)$$

Cette formule a été utilisée dans le paragraphe I.3.b. pour $m = 1$ et 2 .

A.II. Fonction génératrice des probabilités doubles

Généralisons au cas de deux variables l'approche du paragraphe A.I.a) (le cas général de N variables a été traité par BEDARD (1967)) : soit $P_\tau(m, n)$ la probabilité de compter m photoélectrons dans l'intervalle $0, \theta$ et n photoélectrons dans l'intervalle $\tau, \tau + \theta$. On considère ici le cas où $\theta \ll \tau_c$ et on ne fait plus figurer θ explicitement dans les notations. Par analogie avec la définition (A,2), on introduit la fonction génératrice double :

$$Q_\tau(s_1, s_2) = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} (1-s_1)^n (1-s_2)^m P_\tau(n, m) \quad (A,16)$$

La probabilité double s'obtient en généralisant l'équation (A,5) : si l'on pose :

$$I_1 = I(0) \propto E(0) E^*(0)$$

et $I_2 = I(\tau) \propto E(\tau) E^*(\tau)$

on a :

$$P_{\tau}(n,m) = \iint \frac{(\alpha I_1 \theta)^n}{n!} e^{-\alpha I_1 \theta} \frac{(\alpha I_2 \theta)^m}{m!} e^{-\alpha I_2 \theta} P(I_1, I_2) dI_1 dI_2 \quad (A,17)$$

où

$$P(I_1, I_2) dI_1 dI_2 = P(E_1, E_2) d^2E_1 d^2E_2 \quad (A,18)$$

qui est, d'après l'hypothèse du paragraphe I.2.b, une distribution de Gauss à deux variables. En utilisant les mêmes notations matricielles qu'au paragraphe I.2.b, on a :

$$P(E_1, E_2) = \frac{|A|}{(2\pi)^2} e^{-\frac{1}{2} E^* A E} \quad (A,19)$$

En remplaçant dans l'équation (A,18) $P_{\tau}(n,m)$ par son expression (A,17) et après sommation sur n et m , on obtient

$$Q_{\tau}(s_1, s_2) = \iint e^{-s_1 \alpha I_1 \theta} e^{-s_2 \alpha I_2 \theta} P(E_1, E_2) d^2E_1 d^2E_2 \quad (A,20)$$

$$= \frac{|A|}{(2\pi)^2} \iint e^{-\frac{1}{2} E^* B E} d^2E_1 d^2E_2 \quad (A,21)$$

où B est une matrice 2×2 donnée par :

$$B = A + 2\alpha\theta \begin{pmatrix} s_1 & 0 \\ 0 & s_2 \end{pmatrix} \quad (A,22)$$

L'intégrale figurant dans (A,21) étant l'inverse du déterminant de la matrice B multiplié par $(2\pi)^2$, on a

$$\begin{aligned} Q_{\tau}(s_1, s_2) &= |A| |B^{-1}| \\ &= \frac{1}{|A^{-1} B|} \end{aligned} \quad (A,23)$$

Utilisant la définition de la matrice A, on trouve :

$$A^{-1} B = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} + 2\alpha\theta \begin{pmatrix} \frac{1}{2} s_1 \bar{I} & -\frac{1}{2} s_2 \langle E_2^* E_1 \rangle \\ \frac{1}{2} s_1 \langle E_1^* E_2 \rangle & \frac{1}{2} s_2 \bar{I} \end{pmatrix} \quad (A,24)$$

où $\bar{I} = \langle E_1^* E_1 \rangle = \langle E_2^* E_2 \rangle$

Posant à nouveau $\bar{n} = \alpha\bar{I}\theta$ et $g^{(1)}(\tau) = \frac{\langle E_1^* E_2 \rangle}{\bar{I}}$

on a :

$$A^{-1} B = \begin{pmatrix} 1 + s_1 \bar{n} & s_2 \bar{n} g^{*(1)}(\tau) \\ s_1 \bar{n} g^{(1)}(\tau) & 1 + s_2 \bar{n} \end{pmatrix} \quad (A,25)$$

Le déterminant de cette matrice permet de calculer $Q_\tau(s_1, s_2)$:

$$Q_\tau(s_1, s_2) = \frac{1}{1 + \bar{n}(s_1 + s_2) + \bar{n}^2 s_1 s_2 (1 - |g^{(1)}(\tau)|^2)} \quad (A,26)$$

A.III. Calcul de $\langle n_k(0) n(\tau) \rangle$

Rappelons que $n(\tau)$ est le nombre de photoélectrons émis entre τ et $\tau + \theta$ et que

$$n_k(0) = 0 \text{ si } n(0) \leq k$$

et $n_k(0) = 1 \text{ si } n(0) > k$

Il vient donc :

$$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=k+1}^{\infty} n P_\tau(m, n) \quad (A,27)$$

..../....

soit, en utilisant la relation $\sum_{m=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n) = nP(n)$

$$\begin{aligned} \langle n_k(0) n(\tau) \rangle &= \sum_{n=0}^{\infty} \left[n P(n) - \sum_{m=0}^k n P_{\tau}(m,n) \right] \\ &= \bar{n} - \sum_{m=0}^k \sum_{n=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n) \end{aligned} \quad (A,28)$$

Cherchons à évaluer la somme $\sum_{n=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n)$.

De la définition de $Q_{\tau}(s_1, s_2)$ on déduit :

$$\left. \frac{d}{ds_2} Q_{\tau}(s_1, s_2 - 1) \right|_{s_2=1} = - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} n(1-s_1)^q P_{\tau}(q,n) \quad (A,29)$$

Puis utilisant la propriété (A.4), on déduit :

$$(-1)^m \frac{1}{m!} \left. \frac{d^m}{ds_1^m} \frac{d}{ds_2} Q_{\tau}(s_1, s_2 - 1) \right|_{\substack{s_1=1 \\ s_2=1}} = - \sum_{n=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n) \quad (A,30)$$

Pour évaluer l'expression figurant au premier membre, on peut utiliser la valeur de $Q_{\tau}(s_1, s_2)$ trouvée dans le paragraphe précédent.

On a :

$$Q_{\tau}(s_1, s_2 - 1) = \frac{1}{1 + \bar{n}(s_1 + s_2 - 1) + \bar{n}^2 (s_2 - 1) s_1 (1 - |g^{(1)}(\tau)|^2)} \quad (A,31)$$

La dérivation simple par rapport à s_2 se calcule aisément :

$$\left. \frac{d}{ds_2} Q_{\tau}(s_1, s_2 - 1) \right|_{s_2=1} = - \frac{\bar{n} [1 + \bar{n}s_1 - \bar{n}s_1 |g^{(1)}(\tau)|^2]}{(1 + \bar{n}s_1)^2} \quad (A,32)$$

ce qui peut s'écrire :

$$\left. \frac{d}{ds_2} Q_{\tau}(s_1, s_2 - 1) \right|_{s_2=1} = - \bar{n} \left[\frac{1}{1 + \bar{n}s_1} + \bar{n} |g^{(1)}(\tau)|^2 \frac{d}{d\bar{n}} \frac{1}{1 + \bar{n}s_1} \right] \quad (A,33)$$

Remarquons que $\frac{1}{1+\bar{n}s_1}$ est la fonction génératrice des probabilités simples étudiées dans le paragraphe A.I.b. Les dérivations successives par rapport à s_1 figurant dans l'équation (A,30) font apparaître les probabilités simples $P(m)$

$$P(m) = \frac{(-1)^m}{m!} \frac{d^m}{ds_1^m} \left(\frac{1}{1+\bar{n}s_1} \right) \Big|_{s_1 = 1}$$

$$= \frac{(\bar{n})^m}{(\bar{n}+1)^{m+1}}$$

On trouve donc finalement pour $\sum_{n=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n)$

$$\sum_{n=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n) = \bar{n} \left[P(m) + \bar{n} |g^{(1)}(\tau)|^2 \frac{d}{d\bar{n}} P(m) \right] \quad (A,34)$$

Notons que cette expression permet de calculer la valeur moyenne $\tilde{n}_m(\tau)$ du nombre de photoélectrons sortant du photomultiplicateur entre τ et $\tau + \theta$ sachant qu'on en a observé m entre 0, θ :

$$\sum_{n=0}^{\infty} n P_{\tau}(m,n) = P(m) \times \tilde{n}_m(\tau) \quad (A,35)$$

En utilisant la relation $\frac{d}{d\bar{n}} P(m) = P(m) \times \frac{m - \bar{n}}{1 + \bar{n}}$

on trouve

$$\tilde{n}_m(\tau) = \bar{n} \left[1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \frac{m - \bar{n}}{1 + \bar{n}} \right] \quad (A,36)$$

Cette expression a été utilisée dans le § I.5.

Portant l'expression (A,34) dans l'équation (A,28) et utilisant la règle de sommation :

$$\frac{1}{\bar{n} + 1} \sum_{m=0}^k \frac{\bar{n}^m}{(\bar{n}+1)^m} = 1 - \left(\frac{\bar{n}}{\bar{n} + 1} \right)^{k+1} \quad (A,37)$$

on trouve :

.../...

$$\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \bar{n} - \bar{n} \left[1 - \frac{\bar{n}^{-k+1}}{(\bar{n}+1)^{k+1}} - \bar{n} |g^{(1)}(\tau)|^2 \frac{d}{d\bar{n}} \frac{\bar{n}^{-k+1}}{(\bar{n}+1)^{k+1}} \right] \quad (A,38)$$

Remarquant que :

$$\sum_{m=0}^k P(m) = 1 - \langle n_k \rangle$$

on a :

$$\langle n_k \rangle = \frac{\bar{n}^{-k+1}}{(\bar{n}+1)^{k+1}} \quad (A,39)$$

et la moyenne cherchée s'écrit :

$$\boxed{\langle n_k(0) n(\tau) \rangle = \bar{n} \langle n_k \rangle \left[1 + \frac{1+k}{1+\bar{n}} |g^{(1)}(\tau)|^2 \right]} \quad (A,40)$$

Notons que l'on calcule simplement la moyenne $\langle n(0) n(\tau) \rangle$ mesurée dans un corrélateur d'intensité :

$$\langle n(0) n(\tau) \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} m n P_{\tau}(m,n) \quad (A,41)$$

Utilisant la valeur trouvée pour $\sum n P_{\tau}(m,n)$ (équ. A,34), on obtient :

$$\langle n(0) n(\tau) \rangle = \sum_{m=0}^{\infty} m \bar{n} \left[P(m) + \bar{n} |g^{(1)}(\tau)|^2 \frac{d}{d\bar{n}} P(m) \right]$$

soit :

$$\boxed{\langle n(0) n(\tau) \rangle = \bar{n}^2 \left[1 + |g^{(1)}(\tau)|^2 \right]} \quad (A,42)$$

TABLEAU I - EXPOSANTS CRITIQUES RELATIFS AUX MELANGES BINAIRES

Mélanges	γ	γ^*	ν (*)	η	auteurs
Trinitroethane + 3 methyl pentane	1,28±0,03 1,25±0,03 (avec $\lambda=4360\text{Å}$)			0,2±0,1	WIMS (1967)
acide isobutyrique + eau	1,24±0,05	0,68±0,04	$\nu_S = 0,6$ $\nu_L = 0,4$	~ 0	CHU et SCHOENES (1968)
Phenol + eau	1,32±0,03	0,68±0,03			BAK et GOLDBERG (1969)
Cyclohexane + aniline		0,62±0,05	$\nu_L = 0,65 \pm 0,1$		BERGÉ et al (1969)

RAPPEL DES RESULTATS DU PRESENT TRAVAIL

Nitrobenzène + n hexane	1,24±0,05	0,66±0,02	$\nu_L = 0,7 \pm 0,1$	
----------------------------	-----------	-----------	-----------------------	--

(*) ν_S est déterminé par les mesures d'intensité et ν_L par les mesures de largeur.

RAPPEL :

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_{P,T} \propto |T - T_c|^\gamma$$

$$D \propto |T - T_c|^{\gamma^*}$$

$$\xi \propto |T - T_c|^{-\nu}$$

$$\gamma = \nu(2 - \eta)$$

BIBLIOGRAPHIE

- ALPERT S.S., Y. YEH and E. LIPWORTH (1965)
Phys. Rev. Let. 14, 486
- ANANTARAMAN A.V., A.B. WALTEN, P.D. EDMONS, E.J. PINGS (1966)
Jour. Chem. Phys. 44, 7, 2651
- ARCOVITO G., C. FALOCI and M. ROBERTI (1969)
Phys. Rev. Let. 22, 20, 1040
- ARECCHI F.T. (1965)
Phys. Rev. Let. 15, 24, 912
- ARECCHI F.T., A. BERNE and A. SONA (1966)
Phys. Rev. Let. 17, 5, 260
- BAK C.S. and W.I. GOLDBERG (1969)
Phys. Rev. Let. 23, 21, 1218
- BAL'TSEVICH Ya.A., V.G. MARTYNETS and E.V. MATIZEN (1967)
Sov. Phys. JETP, 24, 4, 654
- BARBER T.R. and J.V. CHAMPION (1969)
Phys. Let. 29A, 19, 622
- BEDARD G. (1967)
Phys. Rev. 161, 5, 1304
- BENEDEK G.B. (1968)
Thermal Fluctuations and Scattering of Light (Brandeis University
Summer Institute, 1966, Vol. 2, Gordon and Breach Pub.)
- BERGE P. and B. VOLOCHINE (1968)
Phys. Let. 26A, 267
- BERGE P., P. CALMETTES, B. VOLOCHINE et C. LAJ (1969)
Phys. Let. 30A, 1, 7
- BERGE P., P. CALMETTES, C. LAJ, M. TOURNARIE, B. VOLOCHINE (1970)
Phys. Rev. Let. 24, 22, 1223
- BRADY G.W., D. Mc INTYRE, M.E. MYERS, A.M. WIMMS (1966)
J. Chem. Phys. 44, 2197
- CHU B. (1966)
Critical Phenomena, NBS Mis Publ. 273 (U.S. Gov^t Printing Office,
Washington D.C.) p. 123

- CHU B. (1967 a)
Phys. Rev. Let. 18, 200
- CHU B. (1967 b)
J. Chem. Phys. 47, 3816
- CHU B. and F. SHOENES (1968)
Phys. Rev. Let. 21, 1, 6
- CUMMINS H.Z., H.L. SWINNEY (1970)
Progress in Optics, VIII, North Holland Pub.
- D'ARRIGO G. and D. SETTE (1965)
Proc. of the Fifth Int. Cong. on Acoustics, Liège NoD54, unpublished
- D'ARRIGO G. and D. SETTE (1968)
J. Chem. Phys. 48, 2, 691
- D'ARRIGO, L. MISTURA and P. TARTAGLIA (1970)
Phys. Rev. A, 1, 2, 286
- DEUTCH J.M. and R. ZWANZIG (1967)
J. Chem. Phys. 46, 1612
- DRAPIER P. (1911)
Bull. Acad. Belg. Cl. Sci. p. 621
- EINSTEIN A. (1910)
Ann. der Physik, 33, 1275
- FELDERHOF B.U. (1966)
J. Chem. Phys. 44, 602
- FISHER M.E. (1967)
Reports on Progress in Physics, Vol. XXX, part II, p. 615
- FIXMAN M. (1962)
J. Chem. Phys. 36, 8, 1961
- FOOR R., E. JAKEMAN, R. JONES, C.J. OLIVER and E.R. PIKE (1969)
to be published in Proc. of I.E.R.E.
- FORD N.C. and G.B. BENEDEK (1965)
Phys. Rev. Let. 15, 649
- FORD N.C., K.H. LANGLEY and V.G. PUGLIELLI (1968)
Phys. Rev. Let. 21, 1, 9
- FORRESTER A.T., R.A. GUDMUNDSEN and P.O. JOHNSON (1955)
Phys. Rev. 99, 1691

- GAMMON R.W., H.L. SWINNEY and H.Z. CUMMINS (1967)
Phys. Rev. Let. 19, 1467
- GLAUBER R.J. (1965)
Les Houches Summer School, 1964, p. 63 (Gordon and Breach Pub.)
- GLAUBER R.J. (1966)
Physics of Quantum Electronics, San Juan 1965, p. 788 (Mc Graw Hill Book Co.)
- HANBURY BROWN R. and R.Q. TWISS (1956)
Nature, 177, 27
- HANBURY BROWN R. and R.Q. TWISS (1957)
Proc. Roy. Soc. London, A243, 291
- HELLER P. (1967)
Reports on Progress in Physics, Vol. XXX, part II, p. 731
- HENY D.L., H.Z. CUMMINS and H.L. SWINNEY (1969)
Bull. Am. Phys. Soc. 14, 73
- JAKEMAN E., C.J. OLIVER and E.R. PIKE (1968)
J. Phys. A, Ser. 2, 1, 406
- JAKEMAN E. and E.R. PIKE (1969)
J. Phys. A, Ser. 2, 2, 411
- KADANOFF L.P., W. GÖTZE, D. HAMBLÉN, R. HECHT, E.A.S. LEWIS, V.V. PALCIAUSKAS,
M. RAYL and J. SWIFT (1967)
Rev. Mod. Phys. 39, 2, 395
- KADANOFF L.P. and J. SWIFT (1968)
Phys. Rev. 166, 1, 89-101
- KAWASAKI K. (1966)
Phys. Rev. 150, 291
- KAWASAKI K. and M. TANAKA (1967)
Proc. Phys. Soc. London, 90, 791
- KAWASAKI K. (1969)
Phys. Let. 30A, 325
- KAWASAKI K. (1970)
Preprint
- KOMAROV L.I. and I.Z. FISHER (1963)
Soviet Phys. JETP, 16, 1358

- LANDAU L. and G. PLACZEK (1934)
Physik z. Sowjetunion, 5, 172
- LANDAU L. et E. LIFSHITZ (Ed. 1967)
Physique Statistique, Editions de Moscou
- LANDAU L. and E. LIFSHITZ (Ed. 1959)
Fluid Mechanics, Pergamon Press, Addison Wesley Pub.
- MANDEL L. and E. WOLF (1965)
Rev. Mod. Phys. 37, 2, 231
- Mc INTYRE D. and J.V. SENGERS (1968)
Physics of Simple Liquid (North Holland Pub.), Chap. II
- MEHTA C.L. (1964)
Lectures on Theoretical Physics, Boulder, p. 345 (University of Colorado Press)
- MORGAN B.L. and L. MANDEL (1966)
Phys. Rev. Let. 16, 22 et 16, 1012
- MOUNTAIN R.D. (1966)
Rev. Mod. Phys. 38, 1, 205
- MOUNTAIN R.D. and J.M. DEUTCH (1969)
J. Chem. Phys. 50, 3, 1103
- ORNSTEIN L.S., F. ZERNIKE (1918)
Physik z. 19, 134
- PHILLIPS D.T., H. KLEIMAN, S.P. DAVIS (1967)
Phys. Rev. 153, 1, 113
- PUSEY P.N. and W.I. GOLDBERG (1968)
App. Phys. Let. 13, 321
- REBKA G.A. and R.V. POUND (1957)
Nature, 180, 1035
- SAXMAN A.C. and G.B. BENEDEK (1968)
Preprint
- SCARL D.B. (1966)
Phys. Rev. Let. 17, 12, 663
- SEARBY G.M. and G.W. SERIES (1969)
Opt. Com. 1, 4, 191

SENGERS J.V. (1965)

Critical Phenomena, NBS Mis. Publ. 273 (U.S. Gov^t Printing Office,
Washington D.C.), P. 165

SINGH R.P., G.S. DARBARI and G.S. VERMA (1966)

Phys. Rev. Let. 16, 22, 1150

SMOLUCHOWSKY H. (1908)

Ann. der Physik, 25, 205

STOCKMAYER W.H. (1950)

J. Chem. Phys. 18, 1, 58

STRATONOVICH R.L. (Ed. 1963)

Theory of Random Noise, Gordon and Breach Pub.

SWIFT J. (1968)

Phys. Rev. 173, 257

SWINNEY H.L. and H.Z. CUMMINS (1968)

Phys. Rev. 171, 152

TIMMERMANS J. (1923)

J. Chim. Phys. 20, 491

VAN HOVE L. (1954)

Phys. Rev. 95, 249

WIMMS A.M. (1967)

Thesis, Howard University, Washington D.C.

